

Максимальная прыжковая электропроводность на постоянном токе по водородоподобным примесям в полупроводниках

© Н.А. Поклонский¹, С.А. Вырко¹, И.И. Анисеев¹, А.Г. Забродский²

¹ Белорусский государственный университет,
220030 Минск, Беларусь

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: poklonski@bsu.by

Поступила в Редакцию 10 августа 2022 г.

В окончательной редакции 15 сентября 2022 г.

Принята к публикации 25 октября 2022 г.

Разработана квазиклассическая модель расчета электрической проводимости на постоянном токе в кристаллических полупроводниках с водородоподобными примесями при переходе от зонной проводимости к прыжковой проводимости по примесям с понижением температуры. Этот переход от минимальной зонной проводимости к максимальной прыжковой проводимости по примесям имеет вид характерного „излома“ на температурной зависимости электросопротивления. Идея расчета состоит в предварительном определении температуры T_j перехода при использовании стандартного подхода в рамках двухзонной модели. Учтен сдвиг потолка v -зоны (дна c -зоны) в глубь запрещенной зоны из-за формирования квазинепрерывной полосы разрешенных значений энергии из возбужденных состояний акцепторов (доноров). Это приводит к уменьшению величины термической энергии ионизации основных мелких примесей за счет уменьшения максимального радиуса локализации дырки на акцепторе (электрона на доноре) при увеличении концентрации примесей. Вычислены соответствующие температуре T_j величины максимальной наблюдаемой прыжковой электропроводности и дрейфовой прыжковой подвижности. Численный расчет в рамках предложенной модели согласуется с известными экспериментальными данными по электрической проводимости и коэффициенту Холла умеренно компенсированных кристаллов p -Ge, легированных путем нейтронной трансмутации, и специально не компенсированных металлургически легированных кристаллов n -Ge, а также n - и p -Si на изоляторной стороне концентрационного фазового перехода Мотта изолятор–металл.

Ключевые слова: объемные кристаллы германия и кремния; водородоподобные акцепторы и доноры; дырки, электроны; зонное и прыжковое движение носителей заряда.

DOI: 10.21883/FTP.2022.11.54254.9945

1. Введение

При использовании слабо легированных и умеренно компенсированных полупроводниковых материалов как рабочих веществ различных низкотемпературных преобразовательных устройств важно знать характерную температуру T_j , ниже которой зависимость их удельного электрического сопротивления ρ на постоянном токе от температуры резко „выполживается“ (см. рис. 1, *a*). Эту особенность $\rho(T)$ учитывают при разработке криотермосопротивлений и фотодетекторов (от инфракрасного до терагерцового диапазона длин волн) на основе кристаллических полупроводников (см., например, [1–3]).

Зависимости $\ln \rho$ от $1/T$ для слабо легированных умеренно компенсированных полупроводников, для определенности p -типа, а также их энергетическая зонная диаграмма иллюстрируются на рис. 1.

В однородных трехмерных полупроводниках на изоляторной стороне концентрационного фазового перехода изолятор–металл выделяют (см., например, [4–7]) два режима (механизма) несобственной электрической проводимости $\sigma = 1/\rho$ на постоянном токе (см. рис. 1): *band-like conduction* (зонный, или ВС) и *hopping*

conduction (прыжковый, или НС). Введем, следуя данным работ [8,9], температуру T_j , при которой удельная электропроводность σ_{bj} с термической энергией активации ε_b в режиме ВС равна удельной электропроводности σ_{hj} с термической энергией активации $\varepsilon_h \ll \varepsilon_b$ в режиме НС.

Режим ВС реализуется при температурах ($T > T_j$), когда среднестатистическая дырка v -зоны большую часть времени движется „свободно“ между актами рассеяния на ионах примесей и фононах в кристаллической матрице. В режиме НС (при $T < T_j$) дырка большую часть времени локализована на акцепторе. Прыжковая электропроводность σ_h осуществляется посредством туннелирования дырок между ближайшими по расстоянию акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (–1) при ассистировании фононами, так что σ_h уменьшается при понижении температуры (NNH-режим). При самых низких температурах электрическая проводимость осуществляется прыжками дырок между акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (–1), уже не ближайшими по расстоянию, а при оптимизированном соотношении длины и энергии активации прыжка (так называемый режим с переменной длиной прыжка, или VRH-режим).

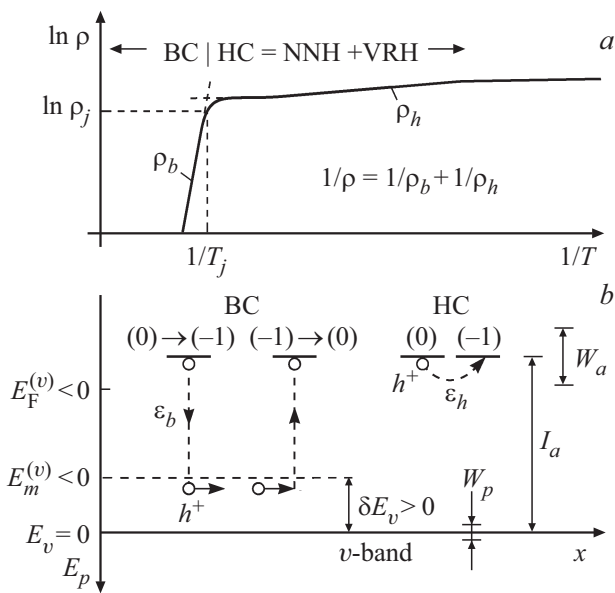


Рис. 1. *a* — зависимость натурального логарифма удельного электрического сопротивления $\ln \rho$ на постоянном токе слабо легированного кристаллического полупроводника от обратной температуры $1/T$; при $T = T_j$ зонная $\sigma_{bj} = 1/\rho_{bj}$ и прыжковая $\sigma_{hj} = 1/\rho_{hj}$ удельные электропроводности равны. *b* — схема переходов дырок (h^+) вдоль оси координат x при их зонной (BC; энергия активации ϵ_b) и прыжковой (HC) миграции в полупроводнике p -типа; NNH — ассистированные фононами туннельные прыжки дырок между ближайшими по расстоянию акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1) с энергией активации $\epsilon_h \ll \epsilon_b$; VRH — оптимизированные по энергии активации и длине прыжки дырок; E_p — энергия дырки, $E_m^{(v)} < 0$ — порог подвижности для дырок v -зоны, $E_v = 0$ — потолок v -зоны нелегированного полупроводника, I_a — энергия ионизации одиночного акцептора, W_a — ширина акцепторной зоны, W_p — среднеквадратичная флуктуация потенциальной энергии дырок v -зоны.

В режиме VRH термическая энергия активации прыжков дырок между акцепторами $\epsilon_h \propto T^{1/2}$ при наличии кулоновской щели на уровне Ферми [10] и $\epsilon_h \propto T^{3/4}$ при ее отсутствии [11]. Выяснение наблюдаемого в эксперименте поведения $\epsilon_h(T)$ для VRH-режима является отдельной задачей (см., например, [12]).

Ранее рассчитывалась зависимость концентрации дelokализованных дырок v -зоны от концентрации примесей при температуре T_j для кристаллов p -Ge:Ga [9] и p -Dia:B [13]. Нас же здесь большей частью интересуют удельное электрическое сопротивление $\rho = \rho_j$ и коэффициент Холла R_H на постоянном токе при $T \approx T_j$.

Количественный расчет прыжковой электропроводности по водородоподобным примесям все еще представляет актуальную задачу (см., например, [14,15]). Однако если речь идет о максимальной прыжковой проводимости, наблюдаемой вблизи точки излома температурной зависимости $\ln \rho(1/T)$, то в рамках стандартной двухзонной модели можно оценить величину максимальной прыжко-

вой проводимости, зная величину минимальной зонной проводимости. Основное препятствие на этом пути — расчет зависимости температуры T_j от концентрации легирующей примеси и степени ее компенсации — удалось преодолеть ранее [8,9].

Цель работы — получение соотношения для расчета удельной электрической проводимости и коэффициента Холла на постоянном токе в ковалентных полупроводниках p - и n -типа при температуре перехода от доминирования в проводимости дырок v -зоны (или электронов c -зоны) к доминированию прыжковой проводимости по водородоподобным примесям, а также соотнесение результатов расчетов с экспериментальными данными для кристаллов германия и кремния.

2. Основные соотношения

В качестве примера рассмотрим слабо легированный кристаллический полупроводник p -типа на изоляторной стороне вдали от концентрационного фазового перехода Мотта изолятор—металл [16,17]. Пусть концентрация водородоподобных акцепторов равна $N_a = N_0 + N_{-1}$ в зарядовых состояниях (0) и (-1), а концентрация полностью находящихся в зарядовых состояниях (+1) доноров равна $N_d = N_{+1} < N_a$; зарядовые состояния примесей выражены в единицах элементарного заряда. Зарядовые состояния акцепторов мигрируют по кристаллу, т.е. являются подвижными, тогда как зарядовые состояния доноров — строго локализованы. Далее рассматриваются кристаллы p - и n -типа, у которых концентрация легирующих (основных) примесей до $0.25N_M$ для $K < 0.1$ и до $0.45N_M$ для $0.25 < K < 0.5$, где N_M — критическая концентрация, соответствующая переходу Мотта.

Уравнение электрической нейтральности для кристаллического полупроводника p -типа связывает, в том числе, при температуре $T \approx T_j$ концентрацию дырок v -зоны $p(T_j) = p_j$ с концентрацией ионов примесей [8]:

$$p_j = N_{-1} - N_{+1} = N_{-1} - KN_a, \quad (1)$$

где $K = N_d/N_a = N_{+1}/N_a$ — степень компенсации акцепторов донорами ($0 < K < 1$).

Исходя из теоремы вириала в работах [8,9] получено аналитическое выражение для температуры T_j при $p_j \ll K(1-K)N_a$ в виде

$$T_j \approx \frac{0.728}{k_B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} (KN_a)^{1/3}, \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, e — элементарный заряд, ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость (определяется электронами v -зоны на фоне ионных остовов кристаллической матрицы), ϵ_0 — электрическая постоянная.

Для вычисления концентрации дырок v -зоны при $T = T_j$ необходимо найти величину порога их дрейфовой подвижности $E_m^{(v)} = -\delta E_v$ и положение уровня Ферми $E_F^{(v)}$ (см. рис. 1, *b*).

Вычислим сдвиг потолка v -зоны $\delta E_v > 0$ в глyбь запрещенной зоны (энергетической щели) полупроводника из-за формирования квазинепрерывного спектра энергий вследствие объединения возбужденных состояний акцепторов при увеличении их концентрации. Порог дрейфовой подвижности для дырок v -зоны $E_m^{(v)} = -\delta E_v = E_{\text{per}} + E_{\text{res}}$, где $E_{\text{per}} < 0$ — порог диффузионного протекания дырок v -зоны, $E_{\text{res}} < 0$ — уменьшение энергии термической ионизации акцептора из-за ограничения максимального радиуса орбиты дырки на акцепторе вследствие наличия в кристалле помимо акцепторов, также и доноров (см. рис. 1, *b*). Отметим, что в слабо легированном полупроводнике p -типа вкладом обменной энергии дырок v -зоны в величину $E_m^{(v)}$ можно пренебречь (см., например, [18]).

Для нахождения $E_m^{(v)}$ оценим отдельно E_{per} и E_{res} и сопоставим их величины при $T = T_j$.

Уровень энергии (порог) диффузионного протекания дырок v -зоны в трехмерном кристаллическом образце в квазиклассическом приближении равен (см., например, [14,19])

$$E_{\text{per}} \approx -0.955W_p < 0, \quad (3)$$

где W_p — амплитуда гауссовых флуктуаций потенциальной энергии дырки v -зоны.

При учете кулоновского взаимодействия только ближайших по расстоянию точечных зарядов (ионов примесей и дырок v -зоны) и „сглаживания“ потенциального рельефа в кристалле среднестатистической дыркой на длине ее дебройлевской волны при $T = T_j$, согласно данным работ [9,18], величина W_p есть

$$W_p \approx 0.77 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \left(\frac{p_j}{N_{\text{ch}}} \right)^{1/2} N_{\text{ch}}^{1/3}, \quad (4)$$

где $N_{\text{ch}} = N_{-1} + KN_a + p_j = 2N_{-1} \approx 2KN_a$ — концентрация всех точечных зарядов (пуассоновски [20] распределенных в кристалле), удовлетворяющая условию электронейтральности (1) при ограничении концентрации дырок в v -зоне $p_j \ll K(1-K)N_a$. Из соотношений (2)–(4) следует, что при температуре T_j выполняется неравенство $W_p/k_B T_j \ll 1$.

Уменьшение энергии термической ионизации водородоподобного акцептора за счет ограничения максимального боровского радиуса орбиты дырки на акцепторе дается формулой [21,22]

$$E_{\text{res}} = -I_a a_p / R_{\text{im}} < 0, \quad (5)$$

где $a_p = e^2 / 8\pi\epsilon_r\epsilon_0 I_a$ — радиус боровской орбиты дырки на уединенном (одиночном) акцепторе с энергией термической ионизации I_a из основного (невозбужденного) состояния в v -зону (на уровень энергии $E_v = 0$) за счет тепловых флуктуаций; $R_{\text{im}} = [4\pi(1+K)N_a/3]^{-1/3} = 0.62[(1+K)N_a]^{-1/3}$ — средний радиус сферической области, приходящейся на один атом примеси (включая акцепторы и доноры) в кристаллической матрице.

При температуре T_j , когда $p(T_j) = p_j \ll K(1-K)N_a$, оценка E_{per} и E_{res} по (3) и (5) дает $|E_{\text{per}}| \ll |E_{\text{res}}|$, так что $E_m^{(v)} = -\delta E_v \approx E_{\text{res}}$. Тогда из (5) имеем

$$E_m^{(v)} \approx E_{\text{res}} = -I_a \frac{a_p}{R_{\text{im}}} < 0, \quad (6)$$

где I_a — термическая энергия ионизации изолированного (одиночного, уединенного) акцептора в зарядовом состоянии (0); $2R_{\text{im}} = d_{\text{im}} = 1.24[(1+K)N_a]^{-1/3}$ — средний диаметр сферической области внутри полупроводникового образца, все точки которой находятся ближе к одной и той же примеси, чем к любой другой. Отметим, что величина d_{im} на $\approx 3\%$ меньше среднего расстояния между ближайшими примесями в кристаллической матрице $d_{\text{VD}} = 1.28[(1+K)N_a]^{-1/3}$ (определенного в работе [23] методом полиэдров Вороного–Дирихле).

Первые представления о „сдвиге“ дна c -зоны в глyбь запрещенной зоны из-за формирования квазинепрерывной полосы разрешенных значений энергии для электронов c -зоны из возбужденных состояний доноров в зарядовом состоянии (0) содержатся в работе [24] и, в частности, использовались в работах [25,26]. Однако в этих работах не учитывалось влияние компенсации доноров акцепторами на величину энергии ионизации доноров (см. величину δE_v для акцепторов на рис. 1, *b*). Отметим также аналогию между уменьшением термической энергии ионизации доноров при увеличении их концентрации в полупроводниках с уменьшением энергии „холодной ионизации“ паров металлов при увеличении концентрации атомов металла, когда возникает зачаток c -зоны [27] (см. также [28,29]).

Концентрацию дырок v -зоны $p(T_j)$ для случая $p(T_j) \ll K(1-K)N_a$ при учете (6) можно представить (см. рис. 1, *b*) в виде стандартного соотношения из теории невырожденных полупроводников [30,31]:

$$p(T_j) \equiv p_j = p_v(T_j) \exp\left(\frac{E_F^{(v)}(T_j) - E_m^{(v)}}{k_B T_j}\right), \quad (7)$$

где

$$p_v(T_j) = 2(2\pi m_{pd} k_B T_j)^{3/2} / (2\pi\hbar)^3,$$

m_{pd} — эффективная масса плотности состояний для дырок v -зоны, $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка, $|E_F^{(v)} - E_m^{(v)}| > 0$ — энергетическая щель между уровнем Ферми $E_F^{(v)} < 0$ и порогом подвижности $E_m^{(v)} < 0$ для дырок v -зоны, $E_m^{(v)} = -\delta E_v \approx E_{\text{res}} = -I_a a_p / R_{\text{im}}$ при $W_p \ll k_B T_j$; $\delta E_v > 0$ — сдвиг потолка v -зоны в глyбь запрещенной зоны; $\delta E_v = 0$ для беспримесного кристаллического полупроводника. Положение уровня Ферми $E_F^{(v)}(T_j) < 0$ относительно $E_v = 0$ определяется из условия электрической нейтральности $N_{-1}(E_F^{(v)}) = KN_a$ при условии $p(T_j) \ll K(1-K)N_a$ с учетом конечной ширины акцепторной зоны $W_a \gg W_p$.

Концентрация отрицательно заряженных акцепторов с учетом гауссова распределения G_a уровней энергии в

акцепторной зоне E_a (относительно I_a) с эффективной шириной W_a , согласно данным работы [13], равна

$$N_{-1} = N_a \int_{-\infty}^{+\infty} f_{-1} G_a d(E_a - I_a) \equiv \frac{N_a}{W_a \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f_{-1} \exp\left[-\frac{(E_a - I_a)^2}{2W_a^2}\right] d(E_a - I_a), \quad (8)$$

где $f_{-1} = \{1 + \beta_a \exp[(E_F^{(v)} + E_a)/k_B T]\}^{-1}$ — вероятность заполнения акцепторного состояния с уровнем энергии E_a дыркой, $\beta_a = 4$ — фактор вырождения уровня энергии одиночного водородоподобного акцептора в кристаллическом полупроводнике с вырожденным экстремумом v -зоны (потолок валентной зоны) в центре зоны Бриллюэна, $I_a = e^2/8\pi\epsilon_r\epsilon_0 a_p$ — энергия термической ионизации изолированного (удиненного) акцептора относительно $E_v = 0$.

Эффективная ширина акцепторной зоны W_a при учете взаимодействия только ближайших по расстоянию ионов при $p(T_j) \ll K(1-K)N_a$, когда $N_{-1} = KN_a$, равна [9,18]

$$W_a = 2.64 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} (2KN_a)^{1/3}. \quad (9)$$

Из сравнения формул (4) и (9) следует: $W_a \gg W_p$ при $p(T_j) \ll K(1-K)N_a$.

Отметим, что согласно (9) и (2) отношение ширины акцепторной зоны W_a к тепловой энергии $k_B T$ при температуре $T = T_j$ равно $W_a/k_B T_j \approx 4.57$ и не зависит от концентрации акцепторов и степени их компенсации. Как следствие, акцепторную зону нельзя считать узкой для температуры T_j .

Итак, концентрация дырок v -зоны при температуре $T = T_j$ определяется из (7) с учетом порога подвижности $E_m^{(v)}$ по (6) и уровня Ферми $E_F^{(v)}(T_j)$, рассчитываемого из уравнения электрической нейтральности $N_{-1} = KN_a$ с учетом (8).

Для расчета удельной электропроводности $\sigma(T_j) \equiv \sigma_j = \sigma_{bj} + \sigma_{hj} = 2\sigma_{bj}$ при температуре $T \approx T_j$ наряду с концентрацией дырок p_j по (7) необходимо знать их дрейфовую подвижность μ_{pj} . В квазиклассическом приближении квантовой механики дрейфовая подвижность невырожденного газа дырок v -зоны, ограниченная их упругим рассеянием на ионах примеси, при температуре T_j описывается выражением [32,33]

$$\mu_p(T_j) \equiv \mu_{pj} = \frac{5}{2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{\hbar(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 k_B T_j}{e^3 m_{p\sigma} N_i^{2/3}} \frac{1}{\ln(1 + \gamma)}, \quad (10)$$

где $N_i \equiv N_{ch}$ — концентрация ионов водородоподобных примесей (акцепторов и доноров); $N_i = 2KN_a$ при концентрации дырок $p \ll K(1-K)N_a$; безразмерный параметр $\gamma = (3/4\pi N_i)^{2/3} (20\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T_j/e^2)^2$.

Отметим, что формула (10) учитывает минимально возможный угол рассеяния, согласно Конуэлл–Вайскопфу [34], а также конечное время взаимодействия дырки с одним ионом примеси (см. также [35]). При расчете дрейфовой подвижности дырок (и электронов) для температуры T_j уменьшением их подвижности из-за рассеяния на колебаниях атомов кристаллической матрицы (см., например, [36–38]) исследуемых образцов германия и кремния (см. рис. 2–7) можно пренебречь.

Электрическая проводимость дырок v -зоны при температуре T_j , когда $\sigma_{bj} = \sigma_{hj}$, есть

$$\sigma_b(T_j) \equiv \sigma_{bj} = e p_j \mu_{pj} = 1/\rho_b(T_j), \quad (11)$$

где p_j определяется по формуле (7), а μ_{pj} — по (10).

Согласно определению температуры T_j (см. рис. 1, а), величина удельного электрического сопротивления $\rho_j = 1/\sigma_j$ при $T = T_j$ равна

$$\rho_j = \frac{1}{\sigma_{bj} + \sigma_{hj}} = \frac{1}{2\sigma_{bj}} = \frac{1}{1/\rho_{bj} + 1/\rho_{hj}} = \frac{\rho_{bj}}{2}, \quad (12)$$

где максимальная удельная прыжковая электропроводность $\sigma_{hj} = e p_j \mu_{pj} = 1/2\rho_j$ на постоянном токе при температуре T_j определяется концентрацией дырок v -зоны p_j и их дрейфовой подвижностью μ_{pj} .

Наряду с электропроводностью при температуре T_j зачастую изучают и эффект Холла, трудности измерения которого в случае невысокого уровня легирования возникают при более низких температурах. Соотношение, учитывающее вклад зонной (σ_{bj}) и прыжковой (σ_{hj}) электропроводностей в экспериментальное значение коэффициента Холла $R_H(T_j)$ при температуре T_j имеет обычный для двухзонной модели вид [30,39]:

$$R_H(T_j) = \frac{R_{bj}\sigma_{bj}^2 + R_{hj}\sigma_{hj}^2}{(\sigma_{bj} + \sigma_{hj})^2} \approx \frac{R_{bj}\sigma_{bj}^2}{(\sigma_{bj} + \sigma_{hj})^2} = \frac{r_b}{4e p_j}, \quad (13)$$

где $R_{bj} = r_b/e p_j > 0$ — коэффициент Холла для дырок v -зоны, p_j — концентрация дырок v -зоны по (7), r_b — холл-фактор ($r_b \approx 1$ при низких температурах в достаточно сильном магнитном поле [40]), R_{hj} — коэффициент Холла для дырок, прыгающих по акцепторам ($|R_{hj}| \ll R_{bj}$).

Согласно данным работ [9,18], высокотемпературная (при $T = T_j$) концентрация прыгающих между акцепторами дырок равна $N_{hj} = K(1-K)N_a$. Тогда из равенства максимальной прыжковой $\sigma_{hj} = e N_{hj} M_{hj}$ и минимальной зонной $\sigma_{bj} = e p_j \mu_{pj}$ электропроводностей можно найти максимальную дрейфовую прыжковую подвижность дырок, мигрирующих между акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (–1) при $T = T_j$:

$$M_h(T_j) \equiv M_{hj} = \frac{p_j \mu_{pj}}{K(1-K)N_a}. \quad (14)$$

Рассчитаем максимальную дрейфовую прыжковую подвижность дырок M_{hj} по формуле (14) для кристаллов p -Ge:Ga (см. табл. 1) при $K = 0.4$ на изоляторной

стороне перехода Мотта ($N_a < N_M = 1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Для концентрации атомов галлия $N_a = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ имеем $M_{hj} = 0.14 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; для $N_a = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ имеем $M_{hj} = 93 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Отметим, что как измерения эффекта Холла, так и их интерпретация в области прыжковой электропроводности все еще являются нерешенной задачей (см., например, [41,42]). Поэтому для прояснения подходов к этой задаче зависимость высокотемпературной (максимальной) дрейфовой прыжковой подвижности от концентрации легирующей примеси и степени ее компенсации по (14) представляет интерес.

Заметим, что для полупроводников n -типа с водородоподобными донорами во всех формулах нижний индекс „ a “ [акцепторы в зарядовых состояниях (0) и (-1)] следует заменить на индекс „ d “ [доноры в зарядовых состояниях (0) и (+1)], а символы „ p “ и „ v “ (для p -типа) — на символы „ n “ и „ c “ (для n -типа).

3. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными

Для построения теоретических (рассчитываемых по (12) и (13)) зависимостей удельного сопротивления $\rho(T_j) \equiv \rho_j$ и коэффициента Холла $R_H(T_j)$ для температуры T_j от обобщенного на случай ненулевой компенсации параметра Мотта $v_a = a_p[(1+K)N_a]^{1/3}$ для акцепторов и $v_d = a_n[(1+K)N_d]^{1/3}$ для доноров использовались следующие соотношения:

$$\frac{a_{p(n)}}{R_{\text{им}}} = 1.612v_{a(d)}; \quad \frac{k_B T_j}{I_{a(d)}} = 1.456 \left(\frac{K}{1+K} \right)^{1/3} v_{a(d)},$$

полученные из формул (2) и (6).

Для построения расчетных зависимостей $\rho(T_j)$ и $R_H(T_j)$ от $v_a = a_p[(1+K)N_a]^{1/3}$ и $v_d = a_n[(1+K)N_d]^{1/3}$ на рис. 2–7 использовались параметры германия p -типа [43–50], n -типа [51,52] и кремния n -типа [53–55] и p -типа [54,55], указанные в табл. 1 и 2 (см. также [36–38,56,57]). Параметр $v_{a(d)}$ учитывает как концентрацию легирующей (основной) водородоподобной примеси (N_a или N_d), так и степень ее компенсации $0 < K < 1$ неосновной (компенсирующей) примесью.

Представлены экспериментальные данные и расчеты для полупроводников с концентрациями акцепторов $N_a < 0.45N_M$ (для $p\text{-Ge:Ga}$), $N_a < 0.25N_M$ (для $p\text{-Si:B}$) и доноров $N_d < 0.25N_M$ (для $n\text{-Ge}$ и $n\text{-Si}$), где N_M — соответствующая переходу Мотта концентрация основной примеси (см. работу [17] и цитируемую там литературу). Для компенсированных кристаллов германия p - и n -типа $N_M = 1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($p\text{-Ge:Ga}$, $K \approx 0.4$); $N_M \approx 1.68 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($n\text{-Ge:Sb}$, $K < 0.1$); для слабо компенсированных кристаллов кремния p - и n -типа ($K \approx 0.1$): $N_M = 3.81 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($n\text{-Si:P}$); $N_M = 7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($n\text{-Si:As}$); $N_M = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($n\text{-Si:Sb}$); $N_M = 4.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($p\text{-Si:B}$).

На рис. 2–7 представлены расчеты для таких степеней легирования и компенсаций полупроводников, у которых энергетическая щель между уровнем Ферми

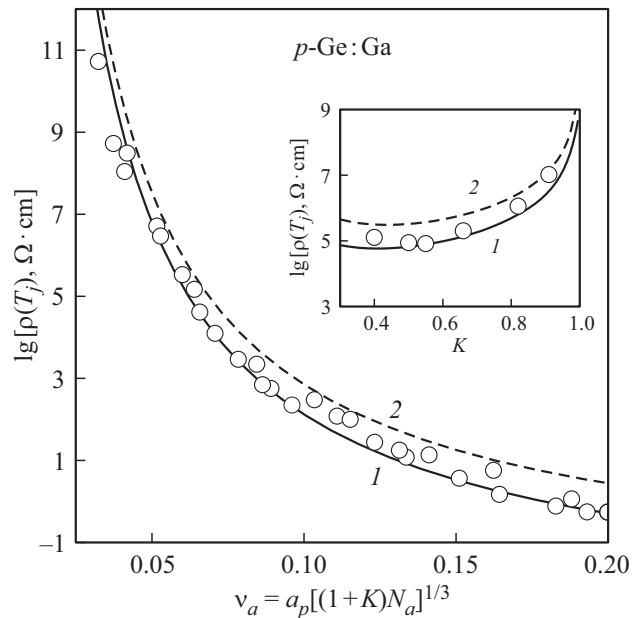


Рис. 2. Зависимость десятичного логарифма удельного сопротивления ρ на постоянном токе при температуре T_j от параметра Мотта v_a для кристаллов германия p -типа, нейтронно-трансмутационно легированных галлием. Точки — эксперимент [43–50], линии — расчет по формуле (12) для степени компенсации $K = 0.4$. На вставке представлена зависимость ρ_j от степени компенсации K при постоянной концентрации галлия $N_a = 2.66 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$: точки — эксперимент [44], линии — расчет по формуле (12). Сплошные линии 1 — расчет при $E_m^{(v)}$ по (6), штриховые линии 2 — при $E_m^{(v)} = 0$.

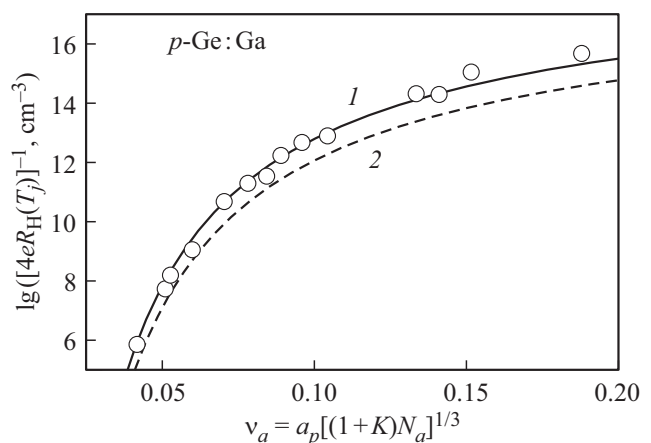


Рис. 3. Зависимость обратной величины коэффициента Холла R_H при температуре T_j от параметра Мотта v_a для нейтронно-трансмутационно легированных галлием кристаллов германия p -типа. Точки — эксперимент [43,47], линии — расчет при холл-факторе $r_b = 1$ по формуле (13) с учетом (7) для степени компенсации $K = 0.4$. Сплошная линия 1 — расчет при $E_m^{(v)}$ по (6), штриховая линия 2 — при $E_m^{(v)} = 0$.

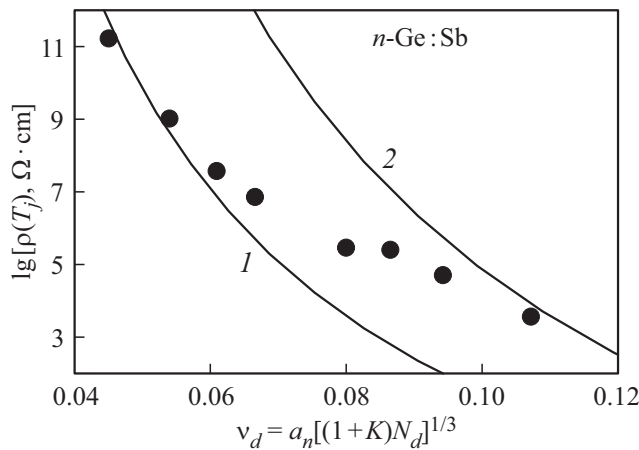


Рис. 4. Зависимость логарифма удельного сопротивления ρ на постоянном токе при температуре T_j от параметра Мотта ν_d для кристаллов германия n -типа, легированных сурьмой. Точки — эксперимент [51,52], линии — расчет по формуле (12) для степеней компенсации: $K = 0.05$ (1), 0.01 (2).

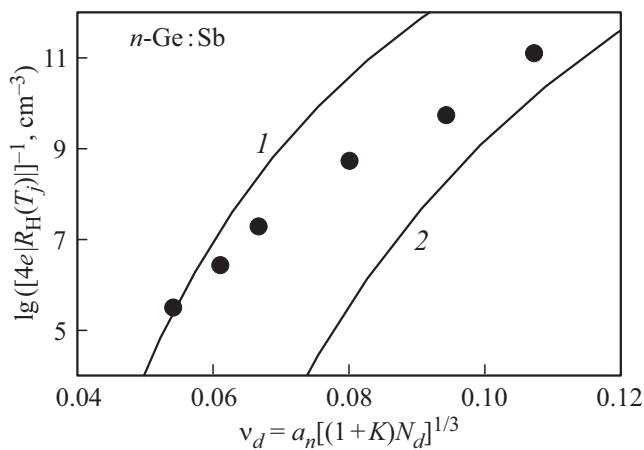


Рис. 5. Зависимость обратной величины коэффициента Холла $|R_H|$ при температуре T_j от параметра Мотта ν_d для кристаллов германия n -типа, легированных сурьмой. Точки — эксперимент [51], линии — расчет при холл-факторе $r_b = 1$ по формуле (13) с учетом (7) для степеней компенсации: $K = 0.05$ (1) и 0.01 (2).

и порогом подвижности для основных носителей заряда превышает $3k_B T_j/2$; для полупроводников p -типа $|E_F^{(v)} - E_m^{(v)}| > 3k_B T_j/2$ или для полупроводников n -типа $|E_F^{(c)} - E_m^{(c)}| > 3k_B T_j/2$ (см. также рис. 1, b).

Экспериментальные зависимости $\rho(T_j)$ и $R_H(T_j)$ для умеренно компенсированных образцов p -Ge (рис. 2 и 3) и специально не компенсированных образцов n -Ge (рис. 4 и 5) и n -Si и p -Si (рис. 6 и 7) качественно совпадают с расчетными величинами. Для нейтронно-трансмутационно легированных кристаллов германия p -типа, где степень компенсации легирующей примеси (акцепторов, атомов галлия) во всем диапазоне их концентрации изменялась лишь в пределах от 0.3 до 0.4

и зависела от жесткости спектра нейтронов [58], имеется хорошее согласие с нашим расчетом. Напротив, в кристаллах германия n -типа и кремния n - и p -типа, полученных металлургическим легированием водородоподобными донорами, как показывает сравнение с расчетом, степень компенсации ожидаемо уменьшается от ≈ 5 до 1% (для германия) и от ≈ 10 до 1% (для кремния) с увеличением концентрации легирующей примеси. Отметим, что при $\nu_d > 0.12$ и $K < 0.1$ возможно проявление наряду с D^0 -зоной доноров, сформирован-

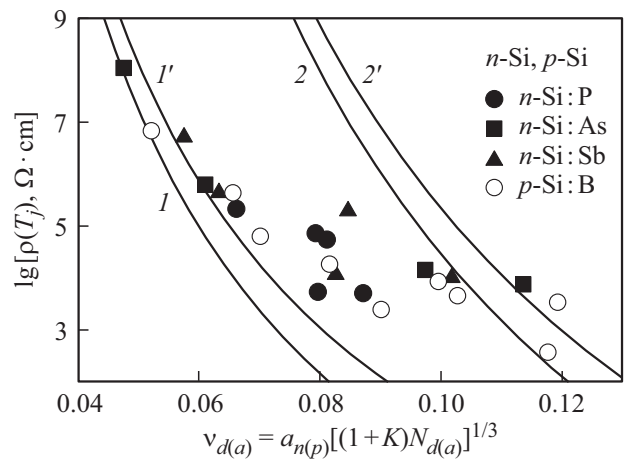


Рис. 6. Зависимость логарифма удельного сопротивления ρ на постоянном токе при температуре T_j от параметров Мотта ν_d и ν_a для кристаллов кремния n -типа, легированных донорами (P, As и Sb), и p -типа, легированных акцепторами (B). Точки — эксперимент [53–55], линии — расчет по формуле (12) при степенях компенсации: $K = 0.1$ (1 — n -тип, 1' — p -тип) и 0.01 (2 — n -тип, 2' — p -тип).

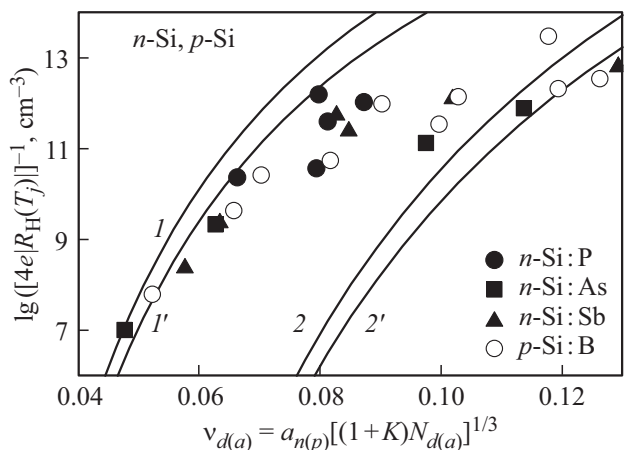


Рис. 7. Зависимость обратной величины коэффициента Холла $|R_H|$ при температуре T_j от параметров Мотта ν_d и ν_a для кристаллов кремния n -типа, легированных донорами (P, As и Sb), и p -типа, легированных акцепторами (B). Точки — эксперимент [53–55], линии — расчет при холл-факторе $r_b = 1$ по формуле (13) с учетом (7) для степеней компенсации: $K = 0.1$ (1 — n -тип, 1' — p -тип) и 0.01 (2 — n -тип, 2' — p -тип).

Таблица 1. Параметры кристаллов германия *p*- и *n*-типа

Полупроводник	I_a , мэВ	a_p , нм	β_a	ϵ_r	m_{pd}/m_0	$m_{p\sigma}/m_0$	K	Ссылки
<i>p</i> -Ge:Ga	11.32	4.13	4	15.4	0.35	0.26	0.4 0.35 0.3 0.35 0.4	[43,44] [45] [46] [47,48] [49,50]
Полупроводник	I_d , мэВ	a_n , нм	β_d	ϵ_r	m_{nd}/m_0	$m_{n\sigma}/m_0$	K	Ссылки
<i>n</i> -Ge:Sb	10.32	4.53	2	15.4	0.553	0.119	0.02–0.06	[51,52]

Таблица 2. Параметры кристаллов кремния *n*- и *p*-типа

Полупроводник	I_d , мэВ	a_n , нм	β_d	ϵ_r	m_{nd}/m_0	$m_{n\sigma}/m_0$	K	Ссылки
<i>n</i> -Si:P	45.58	1.38	2	11.47	1.062	0.259	0.01–0.02 ~ 0.1	[53] [54]
<i>n</i> -Si:As	53.76	1.17					~ 0.01	[54]
<i>n</i> -Si:Sb	42.74	1.47					0.04, 0.06 ~ 0.1 0.02–0.05	[55] [54] [55]
Полупроводник	I_a , мэВ	a_p , нм	β_a	ϵ_r	m_{pd}/m_0	$m_{p\sigma}/m_0$	K	Ссылки
<i>p</i> -Si:B	44.39	1.41	4	11.47	0.584	0.397	~ 0.01 0.1–0.3	[54] [55]

ной зарядовыми состояниями (0) и (+1), и D^- -зоны, сформированной зарядовыми состояниями (-1) и (0) доноров (см., например, [59]).

Из рис. 2 и 3 (на примере кристаллов германия *p*-типа со степенью компенсации $\approx 40\%$) видно, что учет по (6) сдвига $\delta E_v = -E_m^{(v)}$ потолка v -зоны в глубь запрещенной зоны принципиально важен для описания зависимости электрического сопротивления $\rho(T_j)$ и коэффициента Холла $R_H(T_j)$ от концентрации акцепторов: при $\delta E_v = -E_m^{(v)} = 0$ расчетные значения заметно отличаются от экспериментальных. Это же замечание относится и к кристаллам *n*-Ge, а также *p*- и *n*-Si.

4. Заключение

Дано количественное описание электрической проводимости и коэффициента Холла на постоянном токе в рамках двухзонной модели, учитывающей зону разрешенных значений энергии для основных носителей заряда и отделенную от нее зону водородоподобных легирующих (основных) примесей в энергетической щели кристаллических полупроводников. Выведены формулы, описывающие удельную электропроводность $1/\rho(T_j)$ и коэффициент Холла $R_H(T_j)$ полупроводников с водо-

родоподобными примесями при температурах T_j , когда сравниваются вклады в электропроводность от зонной и прыжковой электромиграции дырок (для полупроводника *p*-типа) и электронов (для полупроводника *n*-типа). Учтено, что ограничение максимального радиуса локализации дырки на акцепторе (электрона на доноре) на ионном острове примеси при увеличении концентрации примесных атомов приводит к сдвигу края зоны разрешенных значений энергии в глубь энергетической щели полупроводника. Высокотемпературная (при $T = T_j$) концентрация прыгающих между акцепторами дырок равна $K(1-K)N_a$, где K — степень компенсации акцепторов с концентрацией N_a донорами; концентрация прыгающих между донорами электронов равна $K(1-K)N_d$, где K — степень компенсации доноров с концентрацией N_d акцепторами. Полученные формулы позволяют строить зависимости $\rho(T_j)$ и $R_H(T_j)$ от концентрации атомов легирующей примеси при заданной степени их компенсации $K < 0.5$ на изоляторной стороне фазового электронного (или дырочного) перехода изолятор–металл (перехода Мотта).

Сравнение расчетов $\rho(T_j)$ и $R_H(T_j)$ с экспериментальными данными при величине холл-фактора, равной 1, для кристаллов *p*-Ge с фиксированной степенью компенсации $K = 0.3–0.4$ показывает их хорошее согласие

в широком диапазоне концентраций акцепторов (атомов галлия). Сделаны оценки величины максимальной дрейфовой прыжковой подвижности дырок от концентрации атомов галлия N_a при концентрации прыгающих дырок $K(1-K)N_a$. Для специально не компенсированных кристаллов n -Ge, n -Si и p -Si процедура подгонки расчетной кривой к экспериментальным данным позволяет оценить неизвестную степень компенсации материала и, в частности, показывает ожидаемое уменьшение степени компенсации (в диапазоне от 10 до 1%) при увеличении уровня легирования.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь „Материаловедение, новые материалы и технологии“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Zhu, J. Zhu, W. Hu, Y. Xiao, J. Shen, Q. Li, K. Zhang, K. Deng, T. He, H. Wu, N. Li, W. Lu. *J. Appl. Phys. Lett.*, **119**, 191104 (2021).
- [2] Y. Chen, B. Wang, Y. Zang, C. Zhang, H. Zhang, Y. Yuan, D. Zhou, L. Hou, M. Pan, X. Wang. *IEEE J. Quant. Electron.*, **56**(3), 4000506 (2020).
- [3] L.A. Reichertz, J.W. Beeman, B.L. Cardozo, N.M. Haegel, E.E. Haller, G. Jakob, R. Katterloher. *Proc. SPIE*, **5543**, 231 (2004).
- [4] S. Datta. *Phys. Rev. Lett.*, **44**(12), 828 (1980).
- [5] M. Pollak. *Phys. Status Solidi B*, **230**(1), 295 (2002).
- [6] В.Ф. Гантмахер, В.Т. Долгополов. *УФН*, **178**(1), 3 (2008).
- [7] P. Stallinga. *Adv. Mater.*, **23**(30), 3356 (2011).
- [8] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, O.N. Poklonskaya, A.G. Zabrodskii. *J. Appl. Phys.*, **110**(12), 123702 (2011).
- [9] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, О.Н. Поклонская, А.Г. Забродский. *ФТП*, **50**(6), 738 (2016).
- [10] A.L. Efros, B.I. Shklovskii. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **8**(4), L49 (1975).
- [11] N.F. Mott. *Phil. Mag.*, **19**(160), 835 (1969).
- [12] A.G. Zabrodskii. *Phil. Mag. B*, **81**(9), 1131 (2001).
- [13] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, O.N. Poklonskaya, A.I. Kovalev, A.G. Zabrodskii. *J. Appl. Phys.*, **119**(24), 245701 (2016).
- [14] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Berlin, Springer, 1984).
- [15] I. Shlimak. *Is Hopping a Science? Selected Topics of Hopping Conductivity* (World Scientific, Singapore, 2015).
- [16] N.F. Mott. *Impurity bands in silicon and germanium*. In: M.A. Kastner, G.A. Thomas, S.R. Ovshinsky (eds). *Disordered Semiconductors* (London, Plenum, 1987) p. 3.
- [17] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский. *ФТП*, **46**(6), 1071 (2004).
- [18] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.I. Kovalev, A.N. Dzeraviah. *J. Phys. Commun.*, **2**(1), 015013 (2018).
- [19] N. Mott. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20**(21), 3075 (1987).
- [20] A.M. Mathai. *An Introduction to Geometrical Probability: Distributional Aspects with Applications* (Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, 1999).
- [21] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Н. Деревяго. *Журн. БГУ. Физика*, № 2, 28 (2020).
- [22] N.A. Poklonski, A.N. Dzeraviah, S.A. Vyrko, A.G. Zabrodskii, A.I. Veinger, P.V. Semenikhin. *AIP Advances*, **11**(5), 055016 (2021).
- [23] N.L. Lavrik, V.P. Voloshin. *J. Chem. Phys.*, **114**(21), 9489 (2001).
- [24] K.S. Shifrin. *J. Phys. (USSR)*, **8**(1–6), 242 (1944).
- [25] D.V. Eddolls. *Phys. Status Solidi*, **17**(1), 67 (1966).
- [26] G.E. Stillman, C.M. Wolfe. *Thin Sol. Films*, **31**(1–2), 69 (1976).
- [27] А.Л. Хомкин, А.С. Шумихин. *УФН*, **191**(11), 1187 (2021).
- [28] Г.Э. Норман, И.М. Сайтов. *УФН*, **191**(11), 1153 (2021).
- [29] А.А. Ликальгер. *УФН*, **170**(8), 831 (2000).
- [30] K.W. Böer, U.W. Pohl. *Semiconductor Physics* (Cham, Springer, 2018).
- [31] P.Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties* (Heidelberg, Springer, 2010).
- [32] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, V.I. Yatskevich, A.A. Kocherzhenko. *J. Appl. Phys.*, **93**(12), 9749 (2003).
- [33] N.A. Poklonski, A.A. Kocherzhenko, S.A. Vyrko, A.T. Vlassov. *Phys. Status Solidi B*, **244**(10), 3703 (2007).
- [34] E. Conwell, V.F. Weisskopf. *Phys. Rev.*, **77**(3), 388 (1950).
- [35] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Н. Деревяго. *ФТП*, **52**(6), 544 (2018).
- [36] O. Madelung (ed.). *Semiconductors: Data Handbook* (Berlin, Springer, 2004).
- [37] S. Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Chichester, Wiley, 2005).
- [38] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (eds). *Handbook Series on Semiconductor Parameters* (Singapore, World Scientific, 1996).
- [39] J.S. Blakemore. *Semiconductor Statistics* (N.Y., Dover, 2002).
- [40] М.В. Алексеенко, А.Г. Забродский, Л.М. Штеренгас. *ФТП*, **32**(7), 811 (1998).
- [41] H. Matsuura, Y. Kondo, K. Iida, A. Hidaka, S. Ji, K. Eto, K. Kojima, T. Kato, S. Yoshida, H. Okumura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 031008 (2021).
- [42] A. Avdonin, P. Skupiński, K. Graszka. *Physica B*, **483**, 13 (2016).
- [43] H. Fritzsche, M. Cuevas. *Phys. Rev.*, **119**(4), 1238 (1960).
- [44] H. Fritzsche, M. Cuevas. In *Proc. Int. Conf. on Semicond. Phys.*, Prague, 1960 (Prague, Pub. Czech. Acad. Sci., 1961) p. 222.
- [45] H.C. Thomas, B. Covington. *J. Appl. Phys.*, **48**(8), 3434 (1977).
- [46] А.Г. Забродский, А.Г. Андреев, М.В. Алексеенко. *ФТП*, **26**(3), 431 (1992).
- [47] А.Г. Андреев, В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, А.Г. Забродский, Е.А. Петрова. *ФТП*, **29**(12), 2218 (1995).
- [48] A.G. Zabrodskii, A.G. Andreev, S.V. Egorov. *Phys. Status Solidi B*, **205**(1), 61 (1998).
- [49] Л.В. Говор, В.П. Доброго, Н.А. Поклонский. *ФТП*, **18**(11), 2075 (1984).
- [50] R. Rentzsch, O. Chiatti, M. Müller, A.N. Ionov. *Phys. Status Solidi B*, **230**(1), 237 (2002).
- [51] H. Fritzsche. *J. Phys. Chem. Solids*, **6**(1), 69 (1958).
- [52] E.A. Davis, W.D. Compton. *Phys. Rev.*, **140**(6A), A2183 (1965).

- [53] K.R. Atkins, R. Donovan, R.H. Walmsley. *Phys. Rev.*, **118** (2), 411 (1960).
- [54] G.A. Swartz. *J. Phys. Chem. Solids*, **12** (3–4), 245 (1960).
- [55] R.K. Ray, H.Y. Fan. *Phys. Rev.*, **121** (3), 768 (1961).
- [56] T.G. Castner, N.K. Lee, H.S. Tan, L. Moberly, O. Symko. *J. Low Temp. Phys.*, **38** (3–4), 447 (1980).
- [57] T.M. Lifshits. *Instrum. Exp. Tech.*, **36** (1), 1 (1993).
- [58] А.Г. Забродский, М.В. Алексеенко. *ФТП*, **28** (1), 168 (1994).
- [59] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.И. Ковалев. Докл. НАН Беларуси, **62** (4), 406 (2018).

Редактор А.Н. Смирнов

Maximum hopping direct current conductivity via hydrogen-like impurities in semiconductors

*N.A. Poklonski*¹, *S.A. Vyrko*¹, *I.I. Anikeev*¹,
*A.G. Zabrodskii*²

¹ Physics Department, Belarusian State University,
220030 Minsk, Belarus

² Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A quasi-classical model for calculating DC (direct current) electrical conductivity in crystalline semiconductors with hydrogen-like impurities is developed at the transition from band conduction to impurity hopping conduction with decreasing temperature. This transition from the minimum band conductivity to the maximum hopping conductivity via impurities has the form of a characteristic „kink“ in the temperature dependence of the electrical resistivity. The idea of the calculation is to preliminarily determine the transition temperature T_j using the standard approach within the framework of the two-band model. The shift of the top of the v -band (the bottom of the c -band) into the depth of the band gap due to the formation of a quasi-continuous band of allowed energy values from the cited states of acceptors (donors) is taken into account. This leads to a decrease in the value of a thermal ionization energy of the main shallow impurities due to a decrease in the maximum localization radius of a hole on an acceptor (an electron on a donor) with increasing impurity concentration. The values of the observed maximum hopping conductivity and drift hopping mobility corresponding to the temperature T_j are calculated. The numerical calculation within the framework of the proposed model is consistent with the known experimental data on the electrical conductivity and Hall coefficient of moderately compensated p -Ge crystals doped by neutron transmutation and non-intentionally compensated metallurgically doped n -Ge, as well as n - and p -Si crystals on the insulator side of the Mott insulator–metal concentration phase transition.