01 Аналитическое описание прыжковой электропроводности компенсированных полупроводников и расчеты на примере *p*-Ge:Ga

© Н.А. Поклонский,¹ И.И. Аникеев,¹ С.А. Вырко,¹ А.Г. Забродский²

 ¹ Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь
 ² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия e-mail: poklonski@bsu.by

Поступило в Редакцию 29 апреля 2024 г. В окончательной редакции 6 мая 2024 г. Принято к публикации 13 мая 2024 г.

> Предложены аналитические выражения для префактора σ_{03} и энергии термической активации ε_3 электропроводности $\sigma_h = \sigma_{03} \exp(-\varepsilon_3/k_BT)$ компенсированных полупроводников *n*- и *p*-типа на постоянном токе по водородоподобным примесям. Полученные формулы применимы для описания прыжковой миграции как дырок по акцепторам, так и электронов по донорам. Для определенности рассмотрены кристаллические полупроводники р-типа в диапазоне уровней легирования, соответствующем изоляторной стороне концентрационного фазового перехода изолятор-металл (Мотта). Для упрощения считалось, что основные и компенсирующие примеси образуют единую простую нестехиометрическую кубическую решетку в кристаллической матрице. Расчет величин σ_{03} и ε_3 основан на предварительном определении характерной температуры Т₃, в области которой наблюдаются ассистированные фононами туннельные прыжки дырок между ближайшими по расстоянию акцепторами. Учтено смещение потолка *v*-зоны в глубь запрещенной зоны из-за формирования из возбужденных состояний нейтральных акцепторов квазинепрерывной полосы разрешенных значений энергии для дырок *v*-зоны. Распределение плотности состояний дырок в акцепторной зоне предполагалось гауссовым. Принималось также во внимание влияние конфигурационной и тепловой энтропии дырок в акцепторной зоне на величины σ_{03} и ε_3 . Рассчитанные по полученным формулам величины σ_{03} и ε_3 для умеренно компенсированного *p*-Ge:Ga количественно согласуются с известными экспериментальными данными на всей изоляторной стороне перехода Мотта.

> Ключевые слова: легированный и умеренно компенсированный полупроводник, водородоподобные примеси, прыжковый режим миграции носителей заряда по примесям, стационарная прыжковая электропроводность, энергия термической активации и префактор ε_3 -электропроводности, порог подвижности, кристаллы *p*-Ge:Ga.

DOI: 10.61011/JTF.2024.06.58124.158-24

Введение

Температурная зависимость прыжковой электропроводности σ_h при прыжках дырок между ближайшими по расстоянию водородоподобными акцепторами в ковалентных полупроводниках (для определенности будем рассматривать кристаллические полупроводники *p*-типа) представляется в виде [1–5]:

$$\sigma_{\rm h} = \frac{1}{\rho_{\rm h}} = \sigma_{03} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{k_{\rm B}T}\right),\tag{1}$$

где $\sigma_{03} \equiv 1/\rho_{03}$ — префактор, который определяется путем экстраполяции зависимости $\ln \rho_{\rm h}(1/T)$ к нулю обратной температуры $1/T \rightarrow 0$ (рис. 1), ε_3 — энергия термической активации прыжкового переноса дырок по акцепторам, $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Интерес и основную сложность при использовании формулы (1) представляет вывод аналитических выраже-

ний для величин префактора σ_{03} и энергии термической активации ε_3 в зависимости от концентрации N_a акцепторов и степени их компенсации K водородоподобными донорами. Так, для слабо легированных полупроводников согласно Шкловскому и Эфросу [3]:

$$\rho_{03} = \rho_0 \exp\left(\frac{\delta}{a_i N_a^{1/3}}\right),\tag{2}$$

где ρ_0 — неизвестная степенная функция N_a и T; $\delta(K)$ — параметр, зависящий от степени компенсации (например, $\delta(0.2) \approx 1.78$, $\delta(0.5) \approx 1.81$, $\delta(0.8) \approx 1.98$); a_i — радиус локализации легкой дырки на одиночном акцепторе.

При температурах и уровнях легирования, удовлетворяющих неравенству $0.3 < e^2 N_a^{2/3} a_i / 4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 T < 1$, зависимость энергии термической активации ε_3 от концентрации акцепторов N_a и степени их компенсации K для



Рис. 1. Удельное электрическое сопротивление кристаллического полупроводника *p*-типа на постоянном токе ρ_{dc} в аррениусовском масштабе. При температуре $T = T_j$ зонная $\sigma_{bj} = 1/\rho_{bj}$ и прыжковая $\sigma_{hj} = 1/\rho_{hj}$ электропроводности равны; $T_3 \approx T_j/3$ — температура, при которой определяется термическая энергия активации прыжковой электропроводность, BC (band conduction) — зонная электропроводность, NNH (nearest neighbor hopping) — ассистированные фононами туннельные прыжки дырок между ближайшими по расстоянию акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1) с энергией активации ε_3 ; VRH (variable range hopping) — оптимизированные по энергии активации и длине прыжки дырок между акцепторами.

слабо легированных полупроводников имеет вид [3]:

$$\varepsilon_3 = \frac{e^2 N_a^{1/3}}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0} F(K), \tag{3}$$

где e — элементарный заряд, ε_r — относительная статическая диэлектрическая проницаемость (определяется электронами v-зоны на фоне ионных остовов кристаллической матрицы), ε_0 — электрическая постоянная, F(K) — функция степени компенсации K (например, $F(0.2) \approx 0.71$, $F(0.5) \approx 0.73$, $F(0.8) \approx 1.12$).

Однако расчеты по формуле (3) дают значения величины ε_3 большие, чем экспериментально наблюдаемые. Кроме того, эта формула применима только в области низких концентраций основных примесей, в которой еще не наблюдается перекрытие их волновых функций, т. е. она не учитывает вклад в ε_3 -проводимость расщепления уровней энергии близко расположенных основных примесей ("молекулярных пар").

Ранее в [6–8] была предложена модель расчета концентрационных зависимостей префактора σ_{03} и энергии термической активации ε_3 в кристаллических полупроводниках *p*- и *n*-типа. Полагалось, что атомы примесей образуют в кристаллической матрице единую простую кубическую нестехиометрическую решетку. Прыжки дырок происходят при термически активируемом "выравнивании" уровней энергии акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (-1), в то время как компенсирующие их доноры блокируют часть узлов примесной решетки.

Однако в работах [6–8] при расчетах величин σ_{03} и ε_3 не был обоснован выбор характерной температуры, при которой реализуются прыжки дырок между ближайшими атомами основной примеси. Позднее в [9]

было получено аналитическое выражение для величины $T_3 = T_j/3$ как характерной температуры, в области которой реализуются прыжки по ближайшим соседям (NNH). Здесь T_j — температура перехода от "свободного" движения дырок *v*-зоны к их прыжковой миграции между акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1). Помимо этого, в [6–8] не учитывался сдвиг потолка *v*зоны в глубь запрещенной из-за формирования квазинепрерывного спектра энергий вследствие объединения возбужденных состояний акцепторов при достаточно высокой их концентрации. Отметим также, что вклад в величины σ_{03} и ε_3 могут вносить конфигурационная и тепловая энтропии (см., например, [10–12]). Заметим, что в [6–8,13] влияние на величины ε_3 и σ_{03} степени компенсации не изучалось.

Цель настоящей работы — предложить модель для количественного описания прыжковой проводимости по ближайшим примесям, включая поведение величин префактора σ_{03} и энергии термической активации ε_3 с изменением уровня легирования и степени компенсации в умеренно компенсированных полупроводниках на изоляторной стороне фазового перехода изолятор-металл (Мотта), а также сравнить выполненные по ней аналитические и численные расчеты с экспериментальными данными [14–23] для кристаллов *p*-Ge: Ga. Выбор материала для сравнения обусловлен тем, что в нем можно осуществить однородное и контролируемое введение основных примесей — акцепторов (галлия) и компенсирующих доноров посредством нейтронного трансмутационного легирования тепловыми реакторными нейтронами с последующим отжигом радиационных дефектов. Физикотехнологические аспекты такого легирования применительно к германию различного изотопного состава представлены в [24-26].

Модель примесной решетки в кристаллической матрице для расчета ε₃-электропроводности

Рассмотрим кристаллический полупроводник *p*-типа, легированный водородоподобными акцепторами с концентрацией $N_a = N_{a,0} + N_{a,-1}$ и компенсированный водородоподобными донорами с концентрацией $N_d = KN_a$. Здесь $N_{a,0}$ и $N_{a,-1}$ — концентрации акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (-1) соответственно, 0 < K < 1 — степень компенсации акцепторов донорами. Все компенсирующие доноры находятся в зарядовом состоянии (+1). Условие электрической нейтральности кристалла при концентрации дырок *v*-зоны $p \ll K(1-K)N_a$ имеет вид: $N_{a,-1} = KN_a$. Отсюда следует: $N_{a,0} = (1-K)N_a$.

В кристаллическом полупроводнике *p*-типа плотность стационарного прыжкового тока $J_{hp} = J_{0,-1}$ дырок между ближайшими по расстоянию акцепторами в зарядо-

вых состояниях (0) и (-1) имеет вид [7]:

$$J_{\mathrm{h}p} = eN_{\mathrm{h}p} \left[M_{\mathrm{h}}E - D_{\mathrm{h}} \frac{d}{dx} \ln\left(\frac{N_{\mathrm{a},0}}{N_{\mathrm{a},-1}}\right) \right] = \sigma_{\mathrm{h}}E - eD_{\mathrm{h}} \frac{dN_{\mathrm{a},0}}{dx}$$

где $N_{hp} = N_{a,0}N_{a,-1}/N_a = K(1-K)N_a$ — эффективная концентрация прыгающих по акцепторам дырок, M_h — прыжковая дрейфовая подвижность дырок, E — направленная вдоль оси x напряженность внешнего электрического поля в полупроводнике, D_h — коэффициент прыжковой диффузии дырок; $\sigma_h = eN_{hp}M_h$.

В кристаллическом полупроводнике *n*-типа плотность стационарного прыжкового тока $J_{hn} = J_{0,+1}$ электронов между ближайшими по расстоянию донорами в зарядовых состояниях (0) и (+1) имеет вид [6]:

$$J_{\mathrm{h}n} = e N_{\mathrm{h}n} \left[M_{\mathrm{h}} E + D_{\mathrm{h}} \frac{d}{dx} \ln \left(\frac{N_{\mathrm{d},0}}{N_{\mathrm{d},+1}} \right) \right] = \sigma_{\mathrm{h}} E + e D_{\mathrm{h}} \frac{dN_{\mathrm{d},0}}{dx}$$

где $N_{hn} = N_{d,0}N_{d,+1}/N_d$ — эффективная концентрация прыгающих по донорам электронов, M_h и D_h — прыжковая дрейфовая подвижность и коэффициент прыжковой диффузии электронов; $\sigma_h = eN_{hn}M_h$.

Отметим, что выражения для плотностей прыжковых токов дырок по акцепторам (J_{hp}) и электронов по донорам (J_{hn}) в целом подобны выражениям (см., например, [27,28]) для плотностей токов делокализованных дырок v-зоны и электронов c-зоны.

Прыжковую электрическую проводимость σ_h на постоянном токе измеряют при постоянных внешнем давлении *P*, температуре *T* и постоянном числе акцепторов N_aV и доноров KN_aV в кристаллическом образце объемом *V*. Прыжковая миграция дырок в акцепторной зоне характеризуется энергией активации ε_3 . В этих условиях выражение для σ_h по аналогии с уравнением Аррениуса (см., например, [29]) можно представить в виде

$$\sigma_{\rm h} = \tilde{\sigma}_{03} \exp[-(h_3 - s_3 T)/k_{\rm B} T], \qquad (4)$$

где $h_3(T) = \varepsilon_3(T) + Pv_3(T)$ — средняя по объему V образца энтальпия, $\varepsilon_3(T)$ — средняя энергия, необходимая для реализации элементарного акта термически активированного туннелирования дырки между двумя акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1), $v_3(T)$ — среднее изменение суммарного "объема" двух акцепторов при прыжке дырки между ними, $s_3(T) = s_{3t}(T) + s_{3m}$ — сумма средней тепловой энтропии $s_{3t}(T)$ активации прыжков дырки и конфигурационной энтропии s_{3m} дырок на акцепторах (ее величина практически не зависит от температуры).

Температурные зависимости величин $\varepsilon_3(T)$, $v_3(T)$ и $s_3(T)$ связаны уравнением (см., например, [30,31]):

$$T(\partial s_{3t}/\partial T)_{P,NV} = (\partial \varepsilon_3/\partial T)_{P,NV} + P(\partial v_3/\partial T)_{P,NV}, \quad (5)$$

где $NV = (N_{\rm a} + N_{\rm d})V$ — число примесей в образце объемом V.

Из (4) при учете (5) получаем

$$-k_{\rm B}[\partial \ln(\sigma_{\rm h}/\tilde{\sigma}_{03})/\partial(1/T)]_{P,NV} = h_3(T) = \varepsilon_3(T) + Pv_3(T),$$
(6)

т. е. производная по 1/T от логарифма отношения $\sigma_h/\tilde{\sigma}_{03}$ пропорциональна энтальпии $h_3(T)$ термической активации прыжковой ε_3 -электропроводности.

С высокой точностью среднее изменение суммарного "объема" $v_3(T)$ двух акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (-1) при прыжке дырки между ними пренебрежимо мало, так что из (4) имеем

$$\sigma_{\rm h} = \sigma_{03} \exp[-(\varepsilon_3 - s_{3\rm t}T)/k_{\rm B}T], \qquad (7)$$

где конфигурационная энтропия s_{3m} включена в префактор $\sigma_{03} = \tilde{\sigma}_{03} \exp(s_{3m}/k_{\rm B}).$

Следуя [8,32], предположим для упрощения расчетов, что легирующие и компенсирующие примеси образуют в кристаллической матрице нестехиометрическую простую кубическую решетку с периодом трансляции $d_{\rm im}$. Примем, что $d_{\rm im}$ — длина прыжка дырки между акцепторами, и рассмотрим два варианта примесной решетки с периодами трансляции:

1)
$$d_{\text{im}1} = 2R_{\text{im}1} = 2[4\pi(1+K)N_a/3]^{-1/3}$$

 $\approx 1.24[(1+K)N_a]^{-1/3},$

где R_{im1} — радиус сферической области, приходящейся на один атом примеси в решетке;

2)
$$d_{\text{im}2} = B_c^{1/3} R_{\text{im}1} = B_c^{1/3} [4\pi (1+K)N_a/3]^{-1/3}$$

 $\approx 0.867 [(1+K)N_a]^{-1/3}$

— расстояние между акцепторами, равное перколяционному радиусу сферической области, приходящейся на один акцептор при учете доноров, блокирующих прыжки дырок. Здесь $B_c \approx 2.735$ — безразмерный параметр — среднее число "прыжковых" связей на один акцептор [3,33–36]. При перколяционном радиусе d_{im2} зарядовое состояние (-1) акцептора, будучи активированным и "оторванным" от иона донора, способно мигрировать прыжковым образом по акцепторам через кристалл. В целом величина d_{im2} отражает эффект самоизбегающих блужданий (по терминологии [37]) дырок по акцепторам.

Для примесей, формирующих в кристаллическом полупроводнике нестехиометрическую простую кубическую "решетку" с периодом трансляции $d_{\rm im}$, температуру $T_{\rm j}$ перехода от миграции дырок по состояниям *v*зоны к прыжковой миграции дырок между акцепторами (по аналогии с работой [9]) определим из теоремы вириала при концентрации дырок *v*-зоны $p \ll KN_{\rm a}$ в виде

$$T_{\rm j} = \frac{1}{3k_{\rm B}} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_{\rm r}\varepsilon_0 R_{\rm ch}},\tag{8}$$

где R_{ch} — радиус сферической области, приходящейся на ион примеси в кристалле. По варианту 1) величина

 $R_{ch1} = [(4\pi/3)2KN_a]^{-1/3} \approx 0.62(2KN_a)^{-1/3};$ по варианту 2) $R_{ch2} = (B_c^{1/3}/2)[(4\pi/3)2KN_a]^{-1/3} \approx 0.434(2KN_a)^{-1/3};$ 2 $KN_a = N_{a,-1} + N_d$ — концентрация ионов водородоподобных примесей в кристаллической матрице.

При температурах $T < T_{\rm j}$ условие электрической нейтральности кристалла имеет вид

$$N_{\rm a,-1} = N_{\rm a} \int_{-\infty}^{+\infty} f_{-1} G_{\rm a} d(E_{\rm a} - I_{\rm a}) = N_{\rm a} \langle f_{-1} \rangle = K N_{\rm a}, \quad (9)$$

где f_{-1} — вероятность нахождения акцептора в зарядовом состоянии (-1) с уровнем энергии $E_a > 0$ в акцепторной зоне, G_a — плотность распределения уровней энергии E_a относительно значения энергии термической ионизации $I_a = e^2/8\pi\varepsilon_{\rm r}\varepsilon_0 a_p$ одиночного акцептора с боровским радиусом a_p орбиты дырки.

Для концентрации электрически нейтральных акцепторов при $T < T_{i}$ имеем

$$N_{a,0} = N_a \int_{-\infty}^{+\infty} f_0 G_a d(E_a - I_a) = N_a \langle f_0 \rangle = (1 - K) N_a,$$
(10)

где f_0 — вероятность нахождения произвольного акцептора с уровнем энергии E_a в зарядовом состоянии (0).

Далее, следуя [38], считаем, что уровни энергии акцепторов в запрещенной зоне имеют нормальную (гауссову) плотность распределения

$$G_{\rm a} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}W_{\rm a}} \exp\left(\frac{-(E_{\rm a} - I_{\rm a})^2}{2W_{\rm a}^2}\right),$$
 (11)

где W_a — эффективная ширина акцепторной зоны (рис. 2).

Вероятность того, что произвольный акцептор с уровнем энергии $E_a > 0$ выше потолка v-зоны ($E_v = 0$) ионизован

$$f_{-1} = 1 - f_0 = \left[1 + \beta_a \exp\left(\frac{E_a + E_F^{(v)}}{k_B T}\right)\right]^{-1}.$$
 (12)

Здесь $\beta_{\rm a}$ — фактор вырождения уровня энергии водородоподобного акцептора, $E_{\rm F}^{(v)} < 0$ — уровень Ферми в запрещенной зоне, отсчитываемый от потолка *v*-зоны нелегированного кристалла, $\xi - k_{\rm B}T \ln \beta_{\rm a} = E_{\rm F}^{(v)} + I_{\rm a}$ — уровень Ферми, отсчитанный от уровня энергии $I_{\rm a}$ одиночного акцептора.

При учете кулоновского взаимодействия ионизованного акцептора (в зарядовом состоянии (-1)) только с ионами в первой координационной сфере нестехиометрической кубической примесной решетки ширина акцепторной зоны равна [39]

$$W_{\rm a} = \left(\sum_{i=1}^{6} P_i U_i^2\right)^{1/2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_{\rm r}\varepsilon_0 d_{\rm im}} \left(\frac{12K}{1+K}\right)^{1/2}, \quad (13)$$



Рис. 2. Энергия электрона E_n и энергия дырки E_p в зависимости от координаты x на одноэлектронной зонной диаграмме полупроводника p-типа: $E_v = 0$ — потолок валентной зоны нелегированного кристалла; "hole hop" — термически активированный прыжок дырки (h^+) между акцепторами (0)и (-1) в центре акцепторной зоны $A^{0/-}$; $I_a > 0$ — энергия термической ионизации одиночного акцептора, $E_F^{(v)} < 0$ уровень Ферми, $E_m^{(v)} < 0$ — порог подвижности для дырок v-зоны, $\delta E_v = -E_m^{(v)} > 0$ — сдвиг потолка v-зоны в глубь запрещенной зоны полупроводника из-за объединения возбужденных состояний примесей, W_a — среднеквадратичная флуктуация уровней энергии акцепторов.

где $P_i = 2K/(1+K)$ — вероятность того, что около выделенного иона примеси любой из шести узлов примесной решетки в первой координационной сфере занят ионизованным акцептором или донором; 1/(1+K) — доля акцепторов в узлах примесной решетки; $|U_i| = e^2/4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 d_{\rm im}$ — модуль кулоновской энергии взаимодействия выделенного иона с одним из расположенных на расстоянии $d_{\rm im} = 2R_{\rm im}$ ближайших ионов в решетке из легирующих и компенсирующих примесей. При получении формулы (13) учтено, что средняя по кристаллу энергия кулоновского взаимодействия выделенного иона в ближайших к нему шести узлах примесной решетки равна нулю:

$$\sum_{i=1}^6 P_i U_i = 0.$$

Среднее значение энергии термической ионизации среднестатистического акцептора в зарядовом состоянии (0), т.е. из центра акцепторной зоны (рис. 2) [40]:

$$\langle E_{\rm a} \rangle = I_{\rm a} \left(1 - \frac{a_p}{R_{\rm im}} \right) = I_{\rm a} - \delta E_v,$$
 (14)

где I_a — уровень энергии одиночного водородоподобного акцептора, $R_{\rm im} = d_{\rm im}/2$ — радиус сферической области в полупроводнике, приходящейся на один атом примеси, $\delta E_v = I_a a_p/R_{\rm im} > 0$ — уменьшение энергии термической ионизации акцептора в зарядовом состоянии (0) из-за перекрытия возбужденных состояний нейтральных акцепторов при увеличении их концентрации и образования квазинепрерывной полосы разрешенных значений энергии для дырок v-зоны.

При температуре $T_3 = T_1/3$, когда $W_a \gg k_B T_3$ и

$$f_0 f_{-1} \rightarrow k_\mathrm{B} T_3 \,\delta(E_\mathrm{a} + k_\mathrm{B} T_3 \ln\beta_\mathrm{a} + E_\mathrm{F}^{(v)}),$$

где $\delta(E_{\rm a} + k_{\rm B}T_3 \ln\beta_{\rm a} + E_{\rm F}^{(v)})$ — дельта-функция Дирака, величина $\xi = k_{\rm B}T_3 \ln\beta_{\rm a} + I_{\rm a} + E_{\rm F}^{(v)}$ находится из уравнения электронейтральности (9) в виде

$$2K \approx 1 - \operatorname{erf}(\xi/\sqrt{2}W_{\mathrm{a}}), \qquad (15)$$

где $erf(\cdot)$ — функция ошибок.

Прыжковая теплоемкость $C_h = -d\langle E_h \rangle/dT$, приходящаяся на одну дырку в акцепторной зоне $A^{0/-}$ есть производная по абсолютной температуре T от средней энергии $\langle E_h \rangle$ электронейтрального акцептора и имеет вид (см. Приложение):

$$C_{\rm h} = \frac{1}{(1-K)k_{\rm B}T^2} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} E_{\rm a}^2 G_{\rm a}f_{0}f_{-1} d(E_{\rm a} - I_{\rm a}) - \frac{\xi_{\rm h}}{K(1-K)} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} E_{\rm a}G_{\rm a}f_{0}f_{-1} d(E_{\rm a} - I_{\rm a}) \right)^2 \right], \quad (16)$$

где $\xi_h \ge 1$ — безразмерный параметр [38]:

$$\frac{1}{\xi_{\rm h}} = \frac{k_{\rm B} T M_{\rm h}}{e D_{\rm h}} = \frac{1}{K(1-K)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\rm a} f_{0} f_{-1} d(E_{\rm a} - I_{\rm a}).$$
(17)

Для узкой акцепторной зоны, когда $W_a \ll k_B T_3$ и $G_a \rightarrow \delta(E_a - I_a)$, из уравнения (9) с учетом (11), (12) получаем $\xi = k_B T_3 \ln \beta_a + E_F^{(v)} + I_a \approx -k_B T_3 \ln[K/(1-K)]$. В этом случае из (17) с учетом (11)–(13) следует, что $\xi_h \approx 1$ и $C_h = 0$.

Для широкой акцепторной зоны, когда $W_a \gg k_B T_3$ и

$$f_0 f_{-1} \rightarrow k_{\rm B} T \,\delta(E_{\rm a} + k_{\rm B} T_3 \ln\beta_{\rm a} + E_{\rm F}^{(\nu)}),$$

уравнение (9) при учете (11), (12) принимает вид $2K \approx 1 - \text{erf}(\xi/\sqrt{2}W_a)$. В этом случае из (17) имеем $\xi_h \approx K(1-K)\gamma\sqrt{2\pi}\exp(\xi^2/2W_a^2)$ и $C_h = qT_3$, где $\gamma = W_a/k_BT_3 \gg 1$ и q — некоторая постоянная.

Безразмерный параметр $\xi_h \ge 1$ характеризует различие в степени влияния флуктуаций электростатической потенциальной энергии в кристалле из-за его легирования на коэффициент прыжковой диффузии и дрейфовую прыжковую подвижность дырок в акцепторной зоне. Для узкой акцепторной зоны ($W_a \ll k_B T_3$) параметр $\xi_h = 1$ и $D_h/M_h = k_B T_3/e$.

Средняя тепловая энтропия $s_{3t} = s_{3t}(T)$ активации прыжков дырки между акцепторами есть (см. формулу (Пб) из Приложения)

$$s_{3t} = \int_{0}^{T} \frac{C_{\rm h}(T')}{T'} \, dT', \qquad (18)$$

где $C_{\rm h}$ — прыжковая теплоемкость, приходящаяся на одну дырку в акцепторной зоне по формуле (16).

Приходящаяся на один акцептор в кристаллической матрице полупроводника объемом V конфигурационная энтропия распределения электрически нейтральных состояний водородоподобных акцепторов числом $N_{a,0}V = (1 - K)N_aV$ по всем акцепторам есть (см. формулу (П9) из Приложения):

$$s_{3m} = -k_{\rm B} \ln[K^{\rm K}(1-K)^{1-K}], \qquad (19)$$

где 0 < K < 1.

Отметим, что конфигурационная энтропия s_{3m} по формуле (19) совпадает с предложенной в работе [12] формулой для энтропии, описывающей число способов размещения "свободных" дырок *v*-зоны по акцепторам при концентрации дырок $p \ll K(1-K)N_a$.

2. Формулы для префактора σ_{03} и энергии активации ε_3

Усредненная по всем возможным ориентациям нестехиометрической примесной решетки относительно направления напряженности внешнего электрического поля прыжковая проводимость $\sigma_{\rm h} = 1/\rho_{\rm h}$ с учетом тепловой энтропии $s_{3\rm t} = s_{3\rm t}(T)$ по формуле (18) и конфигурационной энтропии $s_{3\rm m}$ по формуле (19) дается выражением (ср. [6–8]):

$$\sigma_{\rm h} = \frac{e^2 K^{1-K} (1-K)^K N_{\rm a} d_{\rm im}^2 \Gamma_{\rm h}}{12(1+K) \xi_{\rm h} k_{\rm B} T} = \tilde{\sigma}_{03} \exp\left(-\frac{h_3 - s_3 T}{k_{\rm B} T}\right) = \sigma_{03} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3 - s_{3{\rm t}} T}{k_{\rm B} T}\right),$$
(20)

где $\sigma_{\rm h} = e N_{\rm hp} M_{\rm h}$ — удельная прыжковая электропроводность в направлении внешнего электрического поля, $N_{\rm hp} = K(1-K)N_{\rm a}$ — эффективная концентрация прыгающих между акцепторами дырок, $d_{\rm im}$ — длина прыжка дырки; здесь учтено, что $\sigma_{03} = \tilde{\sigma}_{03} \exp(s_{3\rm m}/k_{\rm B})$ (см. формулы (4) и (7)), а также $D_{\rm h}/M_{\rm h} = \xi_{\rm h}k_{\rm B}T/e$ — отношение коэффициента диффузии прыгающих дырок к их дрейфовой прыжковой подвижности [38]; $s_3(T) = s_{3\rm m} + s_{3\rm t}(T)$.

Специально отметим, что в формуле (20) учтены прыжки дырок только по ребрам примесной кубической решетки при произвольной ее ориентации по отношению к направлению напряженности внешнего электрического поля в макроскопическом образце полупроводника [6,7].

Входящая в формулу (20) средняя по примесной решетке частота прыжков дырки:

$$\Gamma_{\rm h} \approx \frac{1}{\tau_3 K (1-K)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\rm a} f_0 f_{-1} d(E_{\rm a} - I_{\rm a})$$
$$= \frac{1}{\tau_3 \xi_{\rm h}} \equiv \Gamma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3 - s_{3\rm t} T}{k_{\rm B} T}\right), \qquad (21)$$

Журнал технической физики, 2024, том 94, вып. 6

где $\Gamma_3 = 1/\tau_F \equiv 1/\tau_3$ — частота туннелирования дырки между акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1). В формулу (21) входит уровень Ферми $E_F^{(v)}$. Для его нахождения условие электрической нейтральности (9) может быть разрешено относительно величины $\xi - k_B T \ln \beta_a = E_F^{(v)} + I_a$. Тогда получаем значение уровня Ферми $E_F^{(v)} = \xi - k_B T \ln \beta_a - I_a < 0$ относительно потолка v-зоны нелегированного кристаллического полупроводника p-типа (рис. 2).

В рамках теории молекулярного иона водорода H_2^+ время туннелирования дырки между двумя акцепторами (индексы 1 и 2), находящимися на расстоянии $d_{\rm im}$ при разности между их уровнями энергии $\Delta_{\rm a12} = E_{\rm a2} - E_{\rm a1} = \sqrt{3} \, \delta E_{\rm at}$ можно оценить, следуя [41], так:

$$\tau_{3} = \tau_{\rm F} = \frac{\pi\hbar}{\delta E_{\rm at}} \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta_{\rm a12}}{\delta E_{\rm at}}\right)^{2}} = \frac{2\pi\hbar}{\delta E_{\rm at}},\qquad(22)$$

где $2\pi\hbar = h$ — постоянная Планка, $\delta E_{\rm at}(E_{\rm F}^{(v)})$ — уширение (расщепление) уровней энергии $E_{\rm at} = E_{\rm m}^{(v)} - E_{\rm F}^{(v)}$ двух акцепторов из-за туннелирования между ними дырки:

$$\delta E_{\text{at}} = 4E_{\text{at}} \frac{A - BS}{1 - S^2},$$

$$A = (1 + \rho) \exp(-\rho); \quad B = [1 - (1 + \rho) \exp(-2\rho)]/\rho,$$

$$\rho = d_{\text{im}}/a_t, \quad S = (1 + \rho + \rho^2/3) \exp(-\rho). \quad (23)$$

Здесь по варианту 1) $d_{\rm im1}\approx 1.24[(1+K)N_{\rm a}]^{-1/3}$ и по варианту 2) $d_{\rm im2}\approx 0.867[(1+K)N_{\rm a}]^{-1/3};\,a_{\rm t}=e^2/8\pi\varepsilon_{\rm r}\varepsilon_0E_{\rm at}.$

Для префактора (предэкспоненциального множителя) в температурной зависимости (7) из выражения (20) с учетом (21) получаем

$$\sigma_{03} = \frac{\tilde{\sigma}_{03}}{K^{K}(1-K)^{1-K}} = \frac{e^{2}K^{1-K}(1-K)^{K}N_{a}d_{\rm im}^{2}\Gamma_{3}}{12(1+K)\xi_{\rm h}k_{\rm B}T}, \quad (24)$$

где время туннелирования дырки $1/\Gamma_3 = \tau_3 = \tau_F$ определяется по (22), коэффициент $\xi_h \ge 1$ дается формулой (17).

Интегральная энергия активации ε_3 прыжковой электропроводности получается из (21) с учетом (20) в виде

$$\varepsilon_3 = -k_{\rm B}T\ln(\Gamma_{\rm h}/\Gamma_3) + s_{3\rm t}T = k_{\rm B}T\ln\xi_{\rm h} + s_{3\rm t}T > 0. \tag{25}$$

Из (25) с учетом (17) следует, что $\varepsilon_3 \rightarrow 0$ в пределе нулевой температуры ($T \rightarrow 0$), что, впрочем, очевидно и из физических соображений [42].

Отметим, что из (25) получается выражение для дифференциальной энергии термической активации ε'_3 прыжковой электропроводности в виде

$$\varepsilon_3' = -k_{\rm B} \, \frac{d\ln(\sigma_{\rm h}/\sigma_{03})}{d(1/T)} = \frac{d(\varepsilon_3/T)}{d(1/T)}$$

так что $\varepsilon'_3 = \varepsilon_3$, если ε_3 не зависит от температуры в области $T_3 \approx T_i/3$ (рис. 1).

Далее предположим, что величина $2\Delta_{at}/\sqrt{3} = \Delta_{a12}/2$ примерно равна расщеплению уровней энергии двух акцепторов δE_{at} по (23) при резонансе, т. е. $2\Delta_{at}/\sqrt{3} = \delta E_{at}$. Тогда частота прыжков дырки между квазистационарными уровнями энергии акцепторов с учетом (21) имеет вид

$$\Gamma_{\rm h}(\Delta_{\rm at}) \approx \frac{\Gamma_3}{K(1-K)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\rm a} f_0 (E_{\rm a} + \Delta_{\rm at}) f_{-1} (E_{\rm a} - \Delta_{\rm at}) \times d(E_{\rm a} - I_{\rm a}) = \Gamma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3(\Delta_{\rm at}) - s_{\rm 3t}T}{k_{\rm B}T}\right),$$
(26)

где

$$f_0(E_a + \Delta_{at}) = \{1 + \beta_a^{-1} \exp[-(E_F^{(v)} + E_a + \Delta_{at})/k_B T]\}^{-1}$$

— вероятность заполнения дыркой акцептора с уровнем энергии $E_{\rm a} + \Delta_{\rm at}$;

$$f_{-1}(E_{\rm a} - \Delta_{\rm at}) = \{1 + \beta_{\rm a} \exp[(E_{\rm F}^{(v)} + E_{\rm a} - \Delta_{\rm at})/k_{\rm B}T]\}^{-1}$$

— вероятность того, что акцептор с уровнем энергии $E_{\rm a}-\Delta_{\rm at}$ ионизован; при $\Delta_{\rm at}\to 0$ имеем: $f_{-1}=1-f_0$ для всех значений $E_{\rm a}$.

Из формулы (26) следует энергия активации

$$\varepsilon_{3}(\Delta_{\rm at}) = -k_{\rm B}T \ln[\Gamma_{\rm h}(\Delta_{\rm at})/\Gamma_{\rm 3}] + s_{\rm 3t}T.$$
(27)

Формула (27) для слабо легированного кристалла $(2\Delta_{\rm at}/\sqrt{3} = \delta E_{\rm at} \ll k_{\rm B}T_3)$ переходит в формулу (25).

Отметим, что в сильно легированных умеренно компенсированных полупроводниках вблизи концентрационного фазового перехода Мотта дырки мигрируют в энергетической полосе акцепторной зоны шириной $2\Delta_{at} = \delta E_{at}$ в окрестности уровня Ферми $E_{\rm F}^{(v)}$ между (квази)резонасными парами акцепторов [43]. Тогда, аналогично подходу Друде–Лоренца (см., например, [27,28]), туннельная электрическая проводимость $\sigma_{\rm tun}$ по акцепторам в пределе широкой акцепторной зоны $W_{\rm a}$ и низкой температуры, т.е. когда $W_{\rm a} \gg k_{\rm B}T$, имеет вид [43]:

$$\sigma_{\rm tun} = \frac{e^2 K (1-K) N_{\rm a} \tau_{\rm tun}}{2m_{\rho\sigma}} \,\Xi_{\rm a} \Theta_{\rm tun} = \frac{1}{\rho_{\rm tun}},\qquad(28)$$

где $\tau_{\rm tun} = \pi \hbar/\delta E_{\rm at}$ — время туннелирования дырки между двумя акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1), находящимися на расстоянии $d_{\rm im}$ при совпадении их уровней энергии $(E_{\rm a1} = E_{\rm a2})$ (см. формулу (23)); $\Xi_{\rm a} = 1/(1+K)$ — доля акцепторов в узлах примесной решетки, $m_{\rho\sigma}$ — эффективная масса электропроводности дырки *v*-зоны; $\Theta_{\rm tun}$ — доля пар акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (-1), уровни энергии $E_{\rm a}$ которых отстоят от уровня Ферми $(-E_{\rm F}^{(v)} > 0)$ на величину $\pm \Delta_{\rm at} = \pm 0.5 \, \delta E_{\rm at}$,

Журнал технической физики, 2024, том 94, вып. 6

т.е. $(-E_{\rm F}^{(v)}-\Delta_{\rm at}-I_{\rm a})\leq E_{\rm a}-I_{\rm a}\leq (-E_{\rm F}^{(v)}+\Delta_{\rm at}-I_{\rm a})$ дается соотношением:

$$\Theta_{\text{tun}} = \frac{1}{2K(1-K)} \left[\text{erf}\left(\frac{E_{\text{F}}^{(\nu)} + \Delta_{\text{at}} + I_{\text{a}}}{\sqrt{2}W_{\text{a}}}\right) - \text{erf}\left(\frac{E_{\text{F}}^{(\nu)} - \Delta_{\text{at}} + I_{\text{a}}}{\sqrt{2}W_{\text{a}}}\right) \right] < 1.$$
(29)

В выражении (29) учено, что часть (1 – K) акцепторов занята дырками, а часть K — свободна.

3. Сравнение расчетов с данными экспериментов по *p*-Ge:Ga

Из экспериментальных работ по *p*-Ge:Ga выбирались данные для образцов с умеренными степенями компенсации 0.15 < K < 0.85 и концентрациями галлия $N_a < N_M$, где $N_M \approx 1.85 \cdot 10^{17}$ сm⁻³ — концентрация, соответствующая переходу Мотта при $K \approx 0.35$ (см., например, [43,44]).

При расчетах энергии термической активации ε_3 и префактора ρ_{03} в кристаллах *p*-Ge: Ga использовались следующие значения параметров: относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_r = 15.4$ [45]; фактор вырождения уровня энергии атома галлия $\beta_a = 4$ [46]; энергия термической ионизации одиночного атома галлия $I_a = 11.32 \text{ meV}$ [47,48]; эффективная масса электропроводности дырки *v*-зоны $m_{p\sigma} = 0.26m_0$ [43,49]; m_0 — масса электрона в вакууме; $a_p = e^2/8\pi\varepsilon_r\varepsilon_0I_a = 4.13 \text{ nm}.$

Отметим, что экспериментально наблюдаемые [50] значения температуры T_{je} для кристаллов *p*-Ge:Ga со степенью компенсации галлия K = 0.3 есть: $T_{je} = 4.03$ K для концентрации $N_a = 3.57 \cdot 10^{14}$ cm⁻³; $T_{je} = 5.02$ K для $N_a = 7.59 \cdot 10^{14}$ cm⁻³; $T_{je} = 8.03$ K для $N_a = 3.10 \cdot 10^{15}$ cm⁻³; $T_{je} = 11.20$ K для $N_a = 1.49 \cdot 10^{16}$ cm⁻³. Расчеты температур T_{j1} и T_{j2} по формуле (8) для вариантов 1) и 2) дают значения: $T_{j1} = 3.49$ K и $T_{j2} = 4.99$ K для $N_a = 3.57 \cdot 10^{14}$ cm⁻³; $T_{j1} = 4.49$ K и $T_{j2} = 6.41$ K для $N_a = 7.59 \cdot 10^{14}$ cm⁻³; $T_{j1} = 7.17$ K и $T_{j2} = 10.25$ K для $N_a = 3.10 \cdot 10^{15}$ cm⁻³; $T_{j1} = 12.10$ K и $T_{j2} = 17.30$ K для $N_a = 1.49 \cdot 10^{16}$ cm⁻³. Итак, расчеты T_j по формуле (8) для двух вариантов периодов примесной решетки в целом согласуются с экспериментальными данными [50].

На рис. З представлена зависимость энергии термической активации ε_3 прыжковой электропроводности в кристаллах *p*-Ge:Ga от концентрации галлия при K = 0.35. Расчет проводился по формуле (27) при температуре $T_j/3$ для расстояний между примесями $d_{im1} \approx 1.24[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая *I*); $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая *2*). Штриховой линией *3* на рис. З показан расчет $\varepsilon_3 \approx 0.7e^2N_a^{1/3}/4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0$ по модели [3] для K = 0.35. Видно, что расчет по (27) в целом согласуется с экспериментальными данными [14–23], при этом приближение d_{im1} лучше описывает восходящую часть экспериментальной зависимости



Рис. 3. Зависимость энергии активации ε_3 прыжковой проводимости в *p*-Ge: Ga от концентрации акцепторов N_a в единицах $a_p N_a^{1/3}$, где a_p — боровский радиус дырки на атоме галлия. Сплошные линии — расчет по формуле (27) для K = 0.35 при температуре $T_j/3$ для $d_{im1} \approx 1.24[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая I) и $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 2); штриховая линия 3 — расчет по модели [3]; точки — эксперимент: a = [14,15], b = [16-18], c = [19], d = [20], e = [21], f = [22], g = [23].

на рис. 3, а приближение d_{im2} — нисходящую. Модель же [3] дает завышенные значения энергии активации ε_3 прыжковой проводимости и применима лишь для восходящего участка экспериментальной зависимости при слабых уровнях легирования.

На рис. 4 сплошными линиями показаны рассчитанные зависимости предэкспоненциального множителя (префактора) $\rho_{03} = 1/\sigma_{03}$ по (24) для удельного прыжкового сопротивления $\rho_h = 1/\sigma_h$ от концентрации N_a атомов галлия в *p*-Ge: Ga. Расчет проводился при степени компенсации K = 0.35 и температуре $T_i/3$ для расстояний между всеми примесями $d_{im1} \approx 1.24[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 1) и $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 2). Штриховыми линиями на этом рисунке показаны зависимости туннельного сопротивления ρ_{tun} по формуле (28) модели [43] для расстояний между примесями $d_{im1} \approx 1.24[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 1') и $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 1') и $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 1') и $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 2'). Видно, что при приближении к переходу Мотта экспериментальные значения удельного сопротивления приближаются к расчетам по модели [43].

Отметим, что при расчетах туннельного удельного сопротивление ρ_{tun} в расщепление δE_{at} уровней энергии акцепторов по формуле (23) входит боровский радиус $a_t = e^2/8\pi\varepsilon_r\varepsilon_0E_{at}$. Радиус a_t соответствует уровню энергии $E_{at} = E_m^{(v)} - E_F^{(v)} > 0$ туннелирования дырки между двумя акцепторами, где $E_m^{(v)} = -\delta E_v < 0$ (см. формулу (14)). Величина a_t несколько отличается от величины боровского радиуса $a_p = e^2/8\pi\varepsilon_r\varepsilon_0I_a$ орбиты дырки одиночного акцептора, использованного при расчетах ρ_{tun} в статье [43] для компенсированных сильно легированных полупроводников *p*-типа. Однако, рассчитанные значения ρ_{tun} при радиусе орбиты a_t для умеренно



Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления $\rho_{03} = 1/\sigma_{03}$ в *p*-Ge:Ga от концентрации акцепторов N_a в единицах $a_p N_a^{1/3}$, где a_p — боровский радиус дырки на атоме галлия. Сплошные линии — расчет по формуле (24) для K = 0.35 при температуре $T_j/3$ для $d_{im1} \approx 1.24[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 1) и $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 2); штриховые линии — расчет по формуле (28) модели [43] для $d_{im1} \approx 1.24[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 1') и $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 2'); точки — эксперимент: a - [14,15], b - [16-18], c - [19], d - [20], e - [21], f - [22], g - [23].



Рис. 5. Зависимости энергии активации ε_3 (*a*) и удельного сопротивления ρ_{03} (*b*) прыжковой проводимости в *p*-Ge : Ga от степени компенсации *K*. Сплошные линии — расчет ε_3 по формуле (27) и ρ_{03} по формуле (24) для $N_a = 2.66 \cdot 10^{15}$ сm⁻³ при температуре $T_j/3$ для $d_{im1} \approx 1.24[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая *I*) и $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 2); штриховая линия 3 — расчет по модели [3]; точки — эксперимент [15].

компенсированных кристаллов *p*-Ge: Ga вблизи перехода Мотта практически не отличаются от расчетов ρ_{tun} при радиусе a_p .

На рис. 5 представлены зависимости энергии активации ε_3 (*a*) и предэкспоненциального множителя $\rho_{03} = 1/\sigma_{03}$ (*b*) прыжковой проводимости в германии от степени компенсации *K* атомов галлия с концентрацией $N_a = 2.66 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Показаны расчеты ε_3 по формуле (27) и ρ_{03} по формуле (24) при температуре $T_j/3$ для расстояний между примесями $d_{im1} \approx 1.24[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая *I*) и $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ (кривая *I*). Штриховой линией *3* на рис. 5, *a* показан расчет ε_3 по модели [3] для $N_a = 2.66 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Видно, что расчет ε_3 по (27) в целом согласуется с экспериментальными данными [15], а по модели [3] дает завышенные значения.

Заключение

Проведен аналитический расчет параметров прыжковой электропроводности по водородоподобным примесям в кристаллических полупроводниках в режиме NNH на примере материала *p*-типа. Принципиальным отличием предлагаемого способа расчета параметров прыжковой проводимости является способ нахождения положения порога дрейфовой подвижности для дырок *v*-зоны. Этот порог обусловлен образованием из возбужденных состояний электронейтральных акцепторов квазинепрерывной полосы разрешенных значений энергии для дырок *v*-зоны, которая уменьшает величину термической энергии ионизации основных примесей.

Предполагалось, для простоты, что в кристаллической матрице легирующие и компенсирующие примеси формируют единую нестехиометрическую простую кубическую решетку. Рассмотрены два варианта кубической решетки с различными периодами трансляции. Принималось также, что ширина акцепторной зоны определяется кулоновским взаимодействием ионов примесей первой координационной сферы нестехиометрической примесной решетки.

Для определения величин σ_{03} и ε_3 предварительно находилась температура T_3 , в области которой наблюдаются термически активированные туннельные прыжки дырок между ближайшими по расстоянию акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1). Учитывалось, что при увеличении уровня легирования в "молекулярных" парах акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (-1) происходит расщепление уровней энергии одной пары на величину δE_{at} . Считалось, что миграция дырок по состояниям акцепторов происходит в энергетической полосе шириной $\sqrt{3} \delta E_{at}$ вблизи уровня Ферми в примесной зоне. Впервые в расчетах прыжковой ε_3 электропроводности принималось во внимание влияние на параметры σ_{03} и ε_3 тепловой и конфигурационной энтропии.

Получено количественное описание поведения величин префактора σ_{03} и энергии термической активации

 єз прыжковой электропроводности с изменением уровня легирования и степени компенсации полупроводника на изоляторной стороне перехода Мотта.

Численный расчет величин σ_{03} и ε_3 по предложенным формулам (24) и (27) проводился для кристаллов *р*-Ge:Ga. Результаты расчетов значений σ_{03} и ε_3 согласуются с известными экспериментальными данными для умеренно компенсированных и хорошо характризованных кристаллов *p*-Ge:Ga, полученных в ходе нейтронного трансмутационного легирования.

Благодарности

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Приложение

Прыжковая теплоемкость дырок в акцепторной зоне и тепловая энтропия

Для вычисления прыжковой теплоемкости C_h по [39] используем соотношение

$$\frac{d\langle f_0 \rangle}{dT} = \frac{\partial \langle f_0 \rangle}{\partial T} + \frac{\partial \langle f_0 \rangle}{\partial E_{\rm F}^{(v)}} \frac{dE_{\rm F}^{(v)}}{dT} = 0, \qquad (\Pi 1)$$

где $\langle f_0 \rangle = 1 - \langle f_{-1} \rangle = 1 - K$ — средняя по объему кристалла вероятность того, что случайно выбранный в кристаллической матрице акцептор находится в зарядовом состоянии (0) дается формулами (10)–(12); Т абсолютная температура, $E_{\rm F}^{(v)} < 0$ — уровень Ферми, отсчитанный от потолка *v*-зоны.

Соответствующие частные производные:

$$\begin{split} \frac{\partial f_0}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[1 + \beta_{\rm a}^{-1} \exp\left(-\frac{E_{\rm a} + E_{\rm F}^{(v)}}{k_{\rm B}T}\right) \right]^{-1} \\ &= -\frac{E_{\rm a} + E_{\rm F}^{(v)}}{k_{\rm B}T^2} f_0 f_{-1}, \\ \frac{\partial f_0}{\partial E_{\rm F}^{(v)}} &= \frac{\partial}{\partial E_{\rm F}^{(v)}} \left[1 + \beta_{\rm a}^{-1} \exp\left(-\frac{E_{\rm a} + E_{\rm F}^{(v)}}{k_{\rm B}T}\right) \right]^{-1} = \frac{f_0 f_{-1}}{k_{\rm B}T}. \end{split}$$

 $k_{\rm B}T$

(**П**2)

Из (П1) с учетом (П2) находим

$$\frac{dE_{\rm F}^{(v)}}{dT} = \frac{\xi_{\rm h}}{K(1-K)T} \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\rm a}G_{\rm a}f_{0}f_{-1}d(E_{\rm a}-I_{\rm a}) + \frac{E_{\rm F}^{(v)}}{T},$$
(Π3)

где величина ξ_h задается формулой (17).

Температурная зависимость средней энергии электрически нейтрального акцептора:

$$\langle E_{\rm h} \rangle = \frac{1}{1-K} \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\rm a} G_{\rm a} f_0 d(E_{\rm a} - I_{\rm a}),$$

определяет теплоемкость (на одну дырку в акцепторной *А*^{0/-}-зоне; см. рис. 2):

$$C_{\rm h} = -\frac{d\langle E_{\rm h} \rangle}{dT} = \frac{-1}{1-K} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} E_{\rm a} G_{\rm a} \frac{\partial f_{\rm 0}}{\partial T} d(E_{\rm a} - I_{\rm a}) + \frac{dE_{\rm F}^{(v)}}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\rm a} G_{\rm a} \frac{\partial f_{\rm 0}}{\partial E_{\rm F}^{(v)}} d(E_{\rm a} - I_{\rm a}) \right] > 0.$$
(II4)

Далее, используя соотношения (П2) и (П3), из (П4) получаем формулу (16):

$$C_{\rm h} = \frac{1}{(1-K)k_{\rm B}T^2} \left[Q_1 - \frac{\xi_{\rm h}Q_2}{K(1-K)} \right], \qquad (\Pi 5)$$

гле

$$Q_{1} = \int_{-\infty}^{+\infty} E_{a}^{2} G_{a} f_{0} f_{-1} d(E_{a} - I_{a}),$$
$$Q_{2} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} E_{a} G_{a} f_{0} f_{-1} d(E_{a} - I_{a})\right)$$

Средняя тепловая энтропия $s_{3t} = s_{3t}(T)$ активации прыжков дырки между двумя акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1) с учетом (П5) есть (см. также [39]):

$$s_{3t} = \int_{0}^{T} \frac{C_{\rm h}(T')}{T'} \, dT'. \tag{\Pi6}$$

Конфигурационная энтропия размещения дырок по акцепторам

Рассмотрим кристаллический полупроводник р-типа единичного объема, содержащий $N_{\rm a} = N_{\rm a,0} + N_{\rm a,-1}$ водородоподобных акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (-1) и $N_{\rm d} = KN_{\rm a}$ водородоподобных доноров в зарядовых состояниях (+1), где 0 < K < 1 — степень компенсации. Условие электронейтральности кристаллического образца имеет вид $N_{\rm a,-1} = N_{\rm d} = K N_{\rm a}$. Расчет конфигурационной энтропии S_{3m} распределения электрически нейтральных состояний акцепторов $N_{a,0} = (1 - K)N_a$ по всем акцепторам дает (в единицах постоянной Больцмана $k_{\rm B}$):

$$\frac{S_{3m}}{k_{\rm B}} = \ln\left(\frac{N_{\rm a}!}{N_{\rm a,0}!(N_{\rm a} - N_{\rm a,0})!}\right).$$
 (II7)

Для вычисления величины S_{3m} используем формулу Стирлинга $\ln(X!) = X \ln(X) - X$, где $X \gg 1$ и тогда из (П7) получаем (ср. [10–12]):

$$\frac{S_{3\mathrm{m}}}{k_{\mathrm{B}}} = N_{\mathrm{a}} \left[\ln \left(\frac{N_{\mathrm{a}}}{N_{\mathrm{a}} - N_{\mathrm{a},0}} \right) + \frac{N_{\mathrm{a},0}}{N_{\mathrm{a}}} \ln \left(\frac{N_{\mathrm{a}} - N_{\mathrm{a},0}}{N_{\mathrm{a},0}} \right) \right]. \tag{II8}$$

Учтем, что $N_{a,0} = (1 - K)N_a$, и тогда из (П8) получаем формулу (19) для конфигурационной энтропии $s_{3m} = S_{3m}/N_a$, приходящейся на один акцептор в кристалле:

$$\frac{s_{3m}}{k_{\rm B}} = -\ln[K^K (1-K)^{1-K}]. \tag{\Pi9}$$

Список литературы

- H. Fritzsche. Phys. Rev., 99 (2), 406 (1955). DOI: 10.1103/PhysRev.99.406
- [2] N.F. Mott, W.D. Twose. Adv. Phys., 10 (38), 107 (1961).
 DOI: 10.1080/00018736100101271
- B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, Berlin, 1984), DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4
- [4] H. Böttger, V.V. Bryksin. *Hopping Conduction in Solids* (Akademie, Berlin, 1985), DOI: 10.1515/9783112618189
- [5] Hopping Transport in Solids, ed. by M. Pollak, B. Shklovskii (Amsterdam, North Holland, 1991).
 DOI: 10.1016/c2009-0-12721-6
- [6] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.G. Zabrodskii. Semicond. Sci. Technol., 25 (8), 085006 (2010).
 DOI: 10.1088/0268-1242/25/8/085006
- [7] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.G. Zabrodskii. Solid State Commun., 149 (31–32), 1248 (2009).
 DOI: 10.1016/j.ssc.2009.05.031
- [8] Н.А. Поклонский, С.Ю. Лопатин, А.Г. Забродский. ФТТ, 42 (3), 432 (2000). [N.A. Poklonskii, S.Yu. Lopatin, A.G. Zabrodskii. Phys. Solid State., 42 (3), 441 (2000). DOI: 10.1134/1.1131228]
- N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, O.N. Poklonskaya, A.G. Zabrodskii. J. Appl. Phys., 110, 123702 (2011).
 DOI: 10.1063/1.3667287
- [10] Дж. Хониг. В сб.: Задачи по термодинамике и статистической физике, под ред. П. Ландсберга (Мир, М., 1974), с. 459. [J.M. Honig. In: Problems in Thermodynamics and Statistical Physics, ed. by P.T. Landsberg, ch. 19 (Pion, London, 1971)]
- [11] C.R.A. Catlow. Phys. Status Solidi A, 46 (1), 191 (1978).
 DOI: 10.1002/pssa.2210460123
- [12] Α.Α. Узаков, А.Л. Эфрос. ΦΤΠ, 21 (5), 922 (1987).
 [A.A. Uzakov, A.L. Efros. Sov. Phys. Semicond., 21 (5), 562 (1987).]
- [13] Y. Kajikawa. Int. J. Mod. Phys. B, 34 (8), 2050069 (2020).
 DOI: 10.1142/S0217979220500691
- [14] H. Fritzsche, M. Cuevas. Phys. Rev., 119 (4), 1238 (1960).
 DOI: 10.1103/PhysRev.119.1238
- [15] H. Fritzsche, M. Cuevas. Proc. Int. Conf. on Semicond. Phys., Prague, 1960 (Pub. Czech. Acad. Sci., Prague, 1961), p. 222–224.
- [16] А.Г. Забродский, А.Г. Андреев, М.В. Алексеенко. ФТП, 26 (3), 431 (1992). [А.G. Zabrodskii, А.G. Andreev, M.V. Alekseenko. Sov. Phys. Semicond., 26 (3), 244 (1992).]

- [17] А.Г. Андреев, В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, А.Г. Забродский, Е.А. Петрова. ФТП, **29** (12), 2218 (1995).
 [A.G. Andreev, V.V. Voronkov, G.I. Voronkova, E.A. Petrova, A.G. Zabrodskii. Semiconductors, **29** (12), 1162 (1995).]
- [18] A.G. Zabrodskii, A.G. Andreev, S.V. Egorov. Phys. Status Solidi B, 205 (1), 61 (1998). DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(199801)205:1<61::AID-PSSB61>30.CO;2-S
- [19] J.A. Chroboczek, H. Fritzsche, C.-L. Jiang, M. Pollak, R.L. Wild. Phil. Mag. B, 44 (6), 685 (1981).
 DOI: 10.1080/01418638108223772
- [20] А.Р. Гаджиев, И.С. Шлимак. ФТП, 6 (8), 1582 (1972). [A.R. Gadzhiev, I.S. Shlimak. Sov. Phys. Semicond., 6 (8), 1364 (1973).]
- [21] О.П. Ермолаев, Т.Ю. Микульчик. ФТП, 38 (3), 285 (2004).
 [О.Р. Ermolaev, T.Yu. Mikul'chik. Semiconductors, 38 (3), 273 (2004). DOI: 10.1134/1.1682325]
- [22] Л.В. Говор, В.П. Добрего, Н.А. Поклонский. ФТП, 18 (11), 2075 (1984). [L.V. Govor, V.P. Dobrego, N.A. Poklonskii. Sov. Phys. Semicond., 18 (11), 1292 (1984).]
- [23] H.C. Thomas, B. Covington, J. Appl. Phys., 48 (8), 3434 (1977). DOI: 10.1063/1.324188
- [24] A.G. Zabrodskii, M.V. Alekseenko. Proc. of the 23rd Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Berlin, Germany, 21-26 July 1996, Vol.4 (World Scientific, Singapore, 1996), p. 2681-2684.
- [25] K.M. Itoh, E.E. Haller, J.W. Beeman, W.L. Hansen, J. Emes, L.A. Reichertz, E. Kreysa, T. Shutt, A. Cummings, W. Stockwell, B. Sadoulet, J. Muto, J.W. Farmer, V.I. Ozhogin. Phys. Rev. Lett., 77 (19), 4058 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.4058
- [26] И.С. Шлимак. ФТТ, **41** (5), 794 (1999). [I.S. Shlimak. Phys. Solid State, **41** (5), 716 (1999).]
- [27] K.W. Böer, U.W. Pohl. Semiconductor Physics (Springer, Cham, 2023), DOI: 10.1007/978-3-031-18286-0
- [28] M. Grundmann. The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications (Springer, Cham, 2021), DOI: 10.1007/978-3-030-51569-0
- [29] В. Штиллер. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика (Мир, М., 2000) [W. Stiller. Arrhenius Equation and Non-Equilibrium Kinetics: 100 Years (Teubner, Leipzig, 1989)]
- [30] А.И. Горшков. ЖТФ, 46 (8), 1718 (1976). [A.I. Gorshkov. Sov. Phys. Tech. Phys., 21 (8), 991 (1976).]
- [31] D. Kondepudi, I. Prigogine. Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures (Wiley, Chichester, 2015), DOI: 10.1002/9781118698723
- [32] Н.А. Поклонский, И.И. Аникеев, С.А. Вырко. ЖПС, 90 (5), 676 (2023). [N.A. Poklonski, I.I. Anikeev, S.A. Vyrko. J. Appl. Spectrosc., 90 (5), 970 (2023). DOI: 10.1007/s10812-023-01620-9]
- [33] Z. Xun, D. Hao, R.M. Ziff. Phys. Rev. E, 105 (2), 024105 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevE.105.024105
- [34] S. Baranovskii, O. Rubel. Ch. 9. Charge Transport in Disordered Materials. In: Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, ed. by S. Kasap, P. Capper (Springer, Cham, 2017), p. 193–218. DOI: 10.1007/978-0-387-29185-7_9
- [35] S.D. Baranovskii. Phys. Status Solidi B, 251 (3), 487 (2014).
 DOI: 10.1002/pssb.201350339
- [36] C.D. Lorenz, R.M. Ziff, J. Chem. Phys., 114 (8), 3659 (2001).
 DOI: 10.1063/1.1338506

- [37] В.И. Алхимов. ТМФ, 191 (1), 100 (2017).
 DOI: 10.4213/tmf9154 [V.I. Alkhimov. Theor. Math. Phys., 191 (1), 558 (2017). DOI: 10.1134/S0040577917040079]
- [38] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.I. Kovalev, A.N. Dzeraviaha.
 J. Phys. Commun., 2 (1), 015013 (2018).
 DOI: 10.1088/2399-6528/aa8e26
- [39] Н.А. Поклонский, С.Ю. Лопатин. ФТТ, 43 (12), 2126 (2001).
 [N.A. Poklonski, S.Yu. Lopatin. Phys. Solid State, 43 (12), 2219 (2001). DOI: 10.1134/1.1427945]
- [40] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, И.И. Аникеев, А.Г. Забродский. ФТП, 56 (11), 1046 (2022).
 DOI: 10.21883/FTP.2022.11.54254.9945 [N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, I.I. Anikeev, A.G. Zabrodskii. Semiconductors, 56 (11), 823 (2022). DOI: 10.21883/SC.2022.11.54957.9945]
- [41] A.A. Kocherzhenko, F.C. Grozema, S.A. Vyrko, N.A. Poklonski, L.D.A. Siebbeles. J. Phys. Chem. C, 114 (48), 20424 (2010). DOI: 10.1021/jp104673h
- [42] A.G. Zabrodskii. Phil. Mag. B, 81 (9), 1131 (2001).
 DOI: 10.1080/13642810108205796
- [43] N.A. Poklonski, I.I. Anikeev, S.A. Vyrko, A.G. Zabrodskii.
 Phys. Status Solidi B, 260 (4), 2200559 (2023).
 DOI: 10.1002/pssb.202200559
- [44] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский. ФТТ, 46 (6), 1071 (2004). [N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.G. Zabrodskii. Phys. Solid State, 46 (6), 1101 (2004). DOI: 10.1134/1.1767252]
- [45] T.G. Castner, N.K. Lee, H.S. Tan, L. Moberly, O. Symko. J. Low Temp. Phys., 38 (3–4), 447 (1980).
 DOI: 10.1007/BF00114337
- [46] J.S. Blakemore. Solid State Physics (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2004), DOI: 10.1017/CBO9781139167871
- [47] O. Madelung. Semiconductors: Data Handbook (Springer, Berlin, 2004), DOI: 10.1007/978-3-642-18865-7
- [48] Т.М. Лифшиц. ПТЭ, **1**, 10 (1993). [Т.М. Lifshits. Instrum. Exp. Tech., **36** (1), 1 (1993).]
- [49] И.М. Цидильковский. Зонная структура полупроводников (Наука, М., 1978)
- [50] A.G. Zabrodskii, A.G. Andreev. Int. J. Mod. Phys. B, 8 (7), 883 (1994). DOI: 10.1142/S0217979294000427