

УДК 539.213.2

А. В. Мисевич, доцент (БГТУ); А. Е. Почтенный, вед. науч. сотрудник (БГТУ)

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ В ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Предложен метод расчета энергии активации прыжковой проводимости в легированных полупроводниках в широком интервале концентраций легирующих примесей. В основу способа положено представление о процессе прыжковой проводимости как изоэнергетическом туннелировании электронов между локализованными состояниями примесных атомов. Показано, что наличие максимума на концентрационных зависимостях энергии активации прыжковой проводимости является следствием двух конкурирующих процессов, происходящих с ростом концентрации примеси: удаление уровня Ферми от пика плотности примесных состояний и рост ширины этого пика. Результаты расчета сравнивали с экспериментальными данными для германия, легированного фосфором, сурьмой и галлием.

The method of calculation for activation energy of hopping conductivity is proposed. This method is allowed for large range of doping concentrations. The method based on the hopping electron transport description as a direct electron tunneling between the localized states of impurities. It is shown, that the concentration dependence of activation energy has the maximum. This maximum is formed due to two competitive processes: increasing of the both Fermi energy and width of impurity band. The results of calculation are compared with experimental data for the germanium, doped by phosphorus, antimony and gallium. The method can be extended for the description of other disordered systems with localized electrons including organic materials.

Введение. Опыт показывает, что энергия активации прыжковой проводимости зависит от концентрации центров локализации [1–3], причем с увеличением концентрации N энергия активации ε сначала растет пропорционально $N^{1/3}$, а затем, достигнув максимума, начинает уменьшаться. Известны теоретические обоснования этих экспериментальных результатов либо для некоторых частных случаев, либо для ограниченного интервала концентрации легирующей примеси. В этой связи представляется полезным найти объяснение рассматриваемой закономерности в рамках достаточно простой модели, применимой к большому набору материалов в широком интервале концентраций. Именно в этом и состоит цель данной работы.

Основная часть. При рассмотрении переноса электронов по локализованным состояниям обычно применяется модель неизоэнергетического туннелирования электронов, в которой прыжки электронов между соседними центрами локализации сопровождаются взаимодействием с фононами [4]. Каждому прыжку электрона в такой модели соответствует некоторая энергия активации, усреднение которой определяет температурную зависимость прыжковой проводимости. Однако расчет энергии активации в рамках этой модели не является тривиальным и требует привлечения дополнительных предположений. В то же время представление о туннелировании электронов как изоэнергетическом процессе позволяет подойти к описанию прыжковой проводимости более простым и соответствующим сущности явления

способом. В соответствии с этим подходом выражение для плотности тока имеет вид

$$j = \int 2ev(E)g(E)f(E, T)[1 - f(E, T)]dE, \quad (1)$$

где e – элементарный заряд; $v(E)$ – скорость дрейфа носителей заряда, зависящая от энергии E ; $g(E)$ – функция плотности состояний в зоне, по которой происходит перенос заряда; $f(E, T)$ – функция распределения Ферми – Дирака, а интегрирование проводится в интервале энергий шириной Δ .

Наблюдаемая в эксперименте энергия активации проводимости может быть определена как

$$\varepsilon = -\frac{\partial \ln j}{\partial (1/k_B T)}, \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана.

При малых концентрациях легирующей примеси ширина пика плотности локализованных состояний мала, и можно применить приближение бесконечно узкой примесной зоны. В рамках этого приближения функция плотности состояний имеет вид

$$g(E) = g_0 \delta(E), \quad (3)$$

где g_0 – нормировочная постоянная; $\delta(E)$ – дельта-функция Дирака.

Тогда расчет частной производной (2) дает следующий результат:

$$\varepsilon = \mu, \quad (4)$$

где μ – энергия Ферми, отсчитанная от пика функции плотности состояний $g(E)$.

При малой степени компенсации и для малых концентраций примеси для расчета энергии Ферми можно использовать приближение Шкловского – Эфроса – Янчева [5]:

$$\varepsilon = \mu = 0,99 \frac{e^2 N^{1/3}}{\chi}, \quad (5)$$

где N – объемная концентрация основной легирующей примеси; χ – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Согласно выражению (5), зависимость энергии активации прыжковой проводимости ε от концентрации N должна быть линейной в координатах $\varepsilon - N^{1/3}$. Прямая 1 на рис. 1 отображает такую зависимость для германия ($\chi = 15,4$). Однако, как показывает опыт, уравнение (5) хорошо описывает концентрационную зависимость энергии активации прыжковой проводимости в легированных полупроводниках только при малых концентрациях примесей. Это объясняется тем, что при росте концентрации легирующей примеси увеличивается ширина зоны примесных состояний, и выражение (5), полученное в рамках приближения бесконечно узкой зоны, становится неприемлемым.

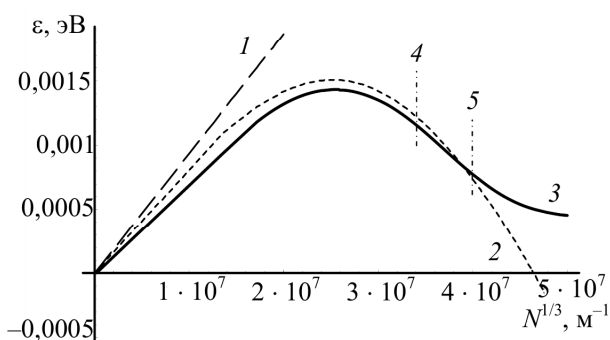


Рис. 1. Расчетные концентрационные зависимости энергии активации прыжковой проводимости германия, легированного сурьмой:

- 1 – расчет по формуле (5),
- 2 – расчет по выражению (10),
- 3 – расчет по формуле (12);
- 4 – граница применимости приближения $(\mu - \Delta) \gg k_B T$;
- 5 – линия, соответствующая концентрации, при которой $\mu = \Delta$

Простейшим приближением, которое учитывает ширину примесной зоны, является линейное приближение, в соответствии с которым функция плотности состояний аппроксимируется линейной функцией:

$$g(E) = g(0) \left(1 - \frac{E}{\Delta} \right), \quad (6)$$

где Δ – ширина пика плотности примесных состояний, которую можно оценить, основываясь на приближении эффективной массы:

$$\Delta = \frac{z_0 a e^2 N^{2/3}}{\chi}, \quad (7)$$

где z_0 – координационное число; a – радиус локализации примесного состояния.

Плотностью состояний за пределами пика шириной Δ можно пренебречь и интегрирование в выражении (1) проводить в интервале энергий от 0 до Δ . При концентрации примесей, удовлетворяющей условию

$$(\mu - \Delta) \gg k_B T, \quad (8)$$

для функции распределения Ферми – Дирака в рассматриваемом интервале энергий Δ применимо больцмановское приближение

$$f(E, T) \approx 1, \quad 1 - f(E, T) \approx \exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right). \quad (9)$$

Используя приближение (9) и считая величину $\nu(E)$ слабо зависящей от энергии, можно на основе формул (1), (2), (6) получить следующее выражение для энергии активации прыжковой проводимости в легированном полупроводнике:

$$\varepsilon = 2k_B T + \mu - \Delta + \frac{\Delta^2}{k_B T (1 - \exp(\Delta / k_B T)) + \Delta}. \quad (10)$$

Соотношение (10) с учетом (5) и (7) позволяет рассчитать концентрационную зависимость энергии активации прыжковой проводимости легированного полупроводника. Результат такого расчета в отличие от расчета по формуле (5) зависит от радиуса локализации a примесных центров и координационного числа z_0 . Кривая 2 на рис. 1 отображает рассчитанную по формуле (10) концентрационную зависимость энергии активации прыжковой проводимости для германия, легированного сурьмой ($a = 4,3$ нм, $z_0 = 6$). Выражение (10) правильно описывает ход концентрационной зависимости энергии активации прыжковой проводимости только при концентрациях, не превышающих пороговую концентрацию примеси:

$$N_a^{1/3} = \frac{e + \sqrt{e^2 - 4az_0\chi k_B T}}{2eaz_0}, \quad (11)$$

при которой условие (8) перестает выполняться. Вертикальная линия 4 на рис. 1 соответствует концентрации N_a , при которой неравенство (8) переходит в равенство. При увеличении

концентрации примеси выше N_a энергия активации, рассчитанная по формуле (10), быстро уменьшается, достигая отрицательных значений, т. е. расчет теряет физический смысл.

Чтобы получить концентрационную зависимость энергии активации прыжковой проводимости, достоверную в широком интервале концентраций легирующих примесей, необходимо отказаться от приближения (9). В этом случае также удастся получить аналитическое выражение для энергии активации

$$\frac{\varepsilon}{k_B T} = \frac{2\alpha e^\alpha + (\alpha + \alpha\beta + \beta + (\alpha - \beta)e^\alpha) e^{2\beta}}{\gamma\delta(\alpha + \gamma \ln \frac{\gamma}{\delta})} + \frac{(\alpha + \beta + (3\alpha + \alpha\beta - \beta)e^\alpha) e^\beta + 2\gamma^2 \delta \ln \frac{\gamma}{\delta}}{\gamma\delta(\alpha + \gamma \ln \frac{\gamma}{\delta})}, \quad (12)$$

где величины α , β , γ и δ определяются следующим образом:

$$\alpha = \frac{\Delta}{k_B T}, \quad \beta = \frac{\mu}{k_B T}, \quad (13)$$

$$\gamma = 1 + e^\beta, \quad \delta = e^\alpha + e^\beta.$$

Кривая 3 на рис. 1 рассчитана для легированного сурьмой германия по формуле (12). При концентрациях примесей $N \ll N_a$ эта кривая мало отклоняется от зависимости, найденной по выражению (10), тогда как при более высоких концентрациях различие становится существенным, причем при увеличении концентрации примеси энергия активации прыжковой проводимости асимптотически стремится к постоянной величине $k_B T$, т. е. происходит переход к металлическому типу проводимости. Такой переход становится возможным, когда ширина примесной зоны достигает такой величины, что уровень Ферми проникает внутрь зоны. Пороговая концентрация примеси N_b , при которой происходит переход к металлической проводимости, может быть найдена из условия $\mu = \Delta$:

$$N_b^{1/3} = \frac{1}{az_0}. \quad (14)$$

На рис. 1 концентрации N_b соответствует вертикальная линия 5.

Анализ выражения (12) показывает, что положение максимума на концентрационной зависимости энергии активации удовлетворяет приближенному соотношению

$$N_m^{1/3} \approx \frac{1}{2z_0 a}. \quad (15)$$

На рис. 2 приведено сравнение расчетных концентрационных зависимостей энергии ак-

тивации прыжковой проводимости с экспериментальными данными для германия, легированного галлием [1], сурьмой [2], фосфором [3]. В качестве радиусов локализации примесных состояний использованы общепринятые значения: для фосфора – 3,8 нм, для сурьмы – 4,3 нм, для галлия – 8,7 нм, а координационное число z_0 принималось равным 6. Как видно из рис. 2, результаты расчета по формуле (12) правильно описывают ход концентрации зависимости энергии активации проводимости по примесям в легированном германии. При этом снижение и смещение к меньшим концентрациям максимума этой зависимости при увеличении радиуса локализации примесного состояния удовлетворяет выражению (15).

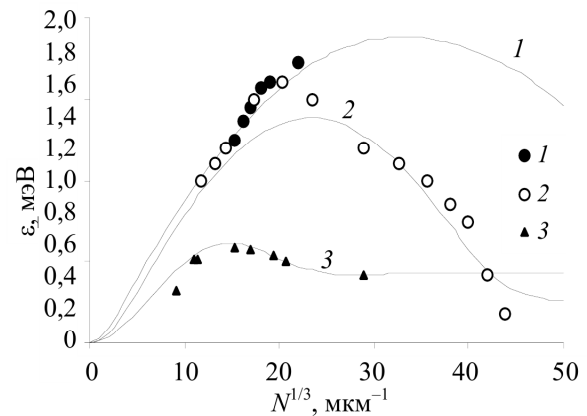


Рис. 2. Концентрационные зависимости энергии активации прыжковой проводимости германия, легированного фосфором (1), сурьмой (2) и галлием (3). Сплошные линии – расчет по формуле (12), точки – эксперимент [1–3]

С физической точки зрения в рамках предложенной модели наличие максимума на концентрационных зависимостях энергии активации обусловлено тем, что с ростом концентрации центров локализации происходят два конкурирующих процесса – удаление в соответствии с формулой (5) уровня Ферми от пика плотности состояний и рост ширины этого пика, согласно выражению (7). Первый из указанных процессов преобладает при малых концентрациях, а при росте концентрации центров локализации начинает доминировать второй. Учитывая, что энергия активации равна энергетическому зазору между уровнем Ферми и некоторым уровнем протекания, который при увеличении концентрации отодвигается от пика плотности состояний ближе к уровню Ферми, можно заключить, что именно отмеченные выше

конкурирующие процессы приводят к наличию максимума на концентрационной зависимости энергии активации прыжковой проводимости.

Заключение. Предложенная модель описания прыжковой проводимости как процесса изоэнергетического туннелирования электронов позволяет получить концентрационную зависимость энергии активации прыжковой проводимости полупроводника в широком интервале концентраций легирующих примесей. Данная модель может быть распространена на более широкий круг материалов с локализованными электронными состояниями, включая органические материалы.

Литература

1. Fritzsche, H. Impurity Conduction in Transmutation-Doped p-Type Germanium /

H. Fritzsche, M. Cuevas // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 119, № 4. – P. 1238–1245.

2. Fritzsche, H. Resistivity and Hall Coefficient of Antimony-doped Germanium at Low Temperatures / H. Fritzsche // J. Phys. Chem. Solids. – 1958. – Vol. 6, № 1. – P. 69–80.

3. Шкловский, Б. И. Прыжковая проводимость германия / Б. И. Шкловский, И. С. Шлимак // Физика и техника полупроводников. – 1972. – Т. 6. – Вып. 1. – С. 129–134.

4. Маделунг, О. Физика твердого тела. Локализованные состояния / О. Маделунг. – М.: Наука, 1975. – 184 с.

5. Шкловский, Б. И. Энергия активации прыжковой проводимости / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, И. Я. Янчев // Письма в ЖЭТФ. – 1971. – Т. 14, № 5. – С. 348–351.

Поступила в редакцию 31.03.2010