

01

Аналитическое описание прыжковой электропроводности компенсированных полупроводников и расчеты на примере $p\text{-Ge:Ga}$

© Н.А. Поклонский,¹ И.И. Аникеев,¹ С.А. Вырко,¹ А.Г. Забродский²¹ Белорусский государственный университет,
220030 Минск, Беларусь² 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 $\sigma_h = \sigma_{03} \exp(-\varepsilon_3/k_B T)$ 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 p -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 T_3 , 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 $p\text{-Ge:Ga}$ 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 $p\text{-Ge:Ga}$.

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]:

$$\sigma_h = \frac{1}{\rho_h} = \sigma_{03} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{k_B T}\right), \quad (1)$$

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

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

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

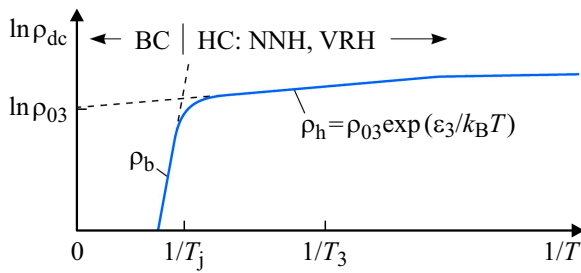


Рис. 1. Удельное электрическое сопротивление кристаллического полупроводника p -типа на постоянном токе ρ_{dc} в аррениусовском масштабе. При температуре $T = T_j$ зонная $\sigma_{bj} = 1/\rho_{bj}$ и прыжковая $\sigma_{hj} = 1/\rho_{hj}$ электропроводности равны; $T_3 \approx T_j/3$ — температура, при которой определяется термическая энергия активации прыжковой электропроводности; BC (band conduction) — зонная электропроводность, HC (hopping conduction) — прыжковая электропроводность, NNN (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]:

$$\varepsilon_3 = \frac{e^2 N_a^{1/3}}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} F(K), \quad (3)$$

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. Физико-технологические аспекты такого легирования применительно к германию различного изотопного состава представлены в [24–26].

1. Модель примесной решетки в кристаллической матрице для расчета ε_3 -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]:

$$J_{hp} = eN_{hp} \left[M_h E - D_h \frac{d}{dx} \ln \left(\frac{N_{a,0}}{N_{a,-1}} \right) \right] = \sigma_h E - eD_h \frac{dN_{a,0}}{dx},$$

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]:

$$J_{hn} = eN_{hn} \left[M_h E + D_h \frac{d}{dx} \ln \left(\frac{N_{d,0}}{N_{d,+1}} \right) \right] = \sigma_h E + eD_h \frac{dN_{d,0}}{dx},$$

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 s -зоны.

Прыжковую электрическую проводимость σ_h на постоянном токе измеряют при постоянных внешнем давлении P , температуре T и постоянном числе акцепторов $N_a V$ и доноров $KN_a V$ 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

$$\sigma_h = \tilde{\sigma}_{03} \exp[-(h_3 - s_3 T)/k_B T], \quad (4)$$

где $h_3(T) = \varepsilon_3(T) + P v_3(T)$ — 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 $NV = (N_a + N_d)V$ — число примесей в образце объемом V .

Из (4) при учете (5) получаем

$$-k_B [\partial \ln(\sigma_h/\tilde{\sigma}_{03})/\partial (1/T)]_{P,NV} = h_3(T) = \varepsilon_3(T) + P v_3(T), \quad (6)$$

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

$$\sigma_h = \sigma_{03} \exp[-(\varepsilon_3 - s_{3t}T)/k_B T], \quad (7)$$

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

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

$$\begin{aligned} 1) \quad d_{im1} &= 2R_{im1} = 2[4\pi(1+K)N_a/3]^{-1/3} \\ &\approx 1.24[(1+K)N_a]^{-1/3}, \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} 2) \quad d_{im2} &= B_c^{1/3} R_{im1} = B_c^{1/3} [4\pi(1+K)N_a/3]^{-1/3} \\ &\approx 0.867[(1+K)N_a]^{-1/3} \end{aligned}$$

— 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_{im} , температуру T_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 $p \ll KN_a$ в виде

$$T_j = \frac{1}{3k_B} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 R_{ch}}, \quad (8)$$

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

При температурах $T < T_j$ условие электрической нейтральности кристалла имеет вид

$$N_{a,-1} = N_a \int_{-\infty}^{+\infty} f_{-1} G_a d(E_a - I_a) = N_a \langle f_{-1} \rangle = KN_a, \quad (9)$$

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 $I_a = e^2/8\pi\epsilon_r\epsilon_0 a_p$ одиночного акцептора с боровским радиусом a_p орбиты дырки.

Для концентрации электрически нейтральных акцепторов при $T < T_j$ имеем

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

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

$$G_a = \frac{1}{\sqrt{2\pi}W_a} \exp\left(-\frac{(E_a - I_a)^2}{2W_a^2}\right), \quad (11)$$

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

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

Здесь β_a — фактор вырождения уровня энергии водородоподобного акцептора, $E_F^{(v)} < 0$ — уровень Ферми в запрещенной зоне, отсчитываемый от потолка v -зоны нелегированного кристалла, $\xi - k_B T \ln \beta_a = E_F^{(v)} + I_a$ — уровень Ферми, отсчитанный от уровня энергии I_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]

$$W_a = \left(\sum_{i=1}^6 P_i U_i^2\right)^{1/2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{im}} \left(\frac{12K}{1+K}\right)^{1/2}, \quad (13)$$

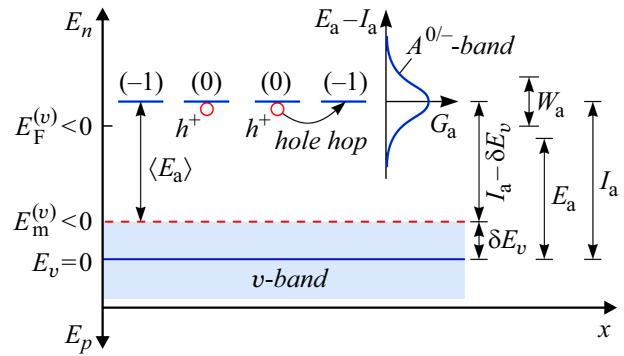


Рис. 2. Энергия электрона E_n и энергия дырки E_p в зависимости от координаты x на одноэлектронной зонной диаграмме полупроводника p -типа: $E_v = 0$ — потолок валентной зоны нелегированного кристалла; „hole hop“ — термически активированный прыжок дырки (h^+) между акцепторами (0) и (-1) в центре акцепторной 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; $|U_i| = e^2/4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{im}$ — модуль кулоновской энергии взаимодействия выделенного иона с одним из расположенных на расстоянии $d_{im} = 2R_{im}$ ближайших ионов в решетке из легирующих и компенсирующих примесей. При получении формулы (13) учтено, что средняя по кристаллу энергия кулоновского взаимодействия выделенного иона примеси с ионами 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]:

$$\langle E_a \rangle = I_a \left(1 - \frac{a_p}{R_{im}}\right) = I_a - \delta E_v, \quad (14)$$

где I_a — уровень энергии одиночного водородоподобного акцептора, $R_{im} = d_{im}/2$ — радиус сферической области в полупроводнике, приходящейся на один атом примеси, $\delta E_v = I_a a_p / R_{im} > 0$ — 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 $T_3 = T_j/3$, когда $W_a \gg k_B T_3$ и

$$f_0 f_{-1} \rightarrow k_B T_3 \delta(E_a + k_B T_3 \ln \beta_a + E_F^{(v)}),$$

где $\delta(E_a + k_B T_3 \ln \beta_a + E_F^{(v)})$ — дельта-функция Дирака, величина $\xi = k_B T_3 \ln \beta_a + I_a + E_F^{(v)}$ находится из уравнения электронейтральности (9) в виде

$$2K \approx 1 - \operatorname{erf}(\xi/\sqrt{2}W_a), \quad (15)$$

где $\operatorname{erf}(\cdot)$ — 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):

$$C_h = \frac{1}{(1-K)k_B T^2} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} E_a^2 G_a f_0 f_{-1} d(E_a - I_a) - \frac{\xi_h}{K(1-K)} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} E_a G_a f_0 f_{-1} d(E_a - I_a) \right)^2 \right], \quad (16)$$

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

$$\frac{1}{\xi_h} = \frac{k_B T M_h}{e D_h} = \frac{1}{K(1-K)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_a f_0 f_{-1} d(E_a - I_a). \quad (17)$$

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

$$f_0 f_{-1} \rightarrow k_B T \delta(E_a + k_B T_3 \ln \beta_a + E_F^{(v)}),$$

уравнение (9) при учете (11), (12) принимает вид $2K \approx 1 - \operatorname{erf}(\xi/\sqrt{2}W_a)$. 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 $\gamma = W_a/k_B T_3 \gg 1$ и q — некоторая постоянная.

Безразмерный параметр $\xi_h \geq 1$ 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 (П6) из Приложения)

$$s_{3t} = \int_0^T \frac{C_h(T')}{T'} dT', \quad (18)$$

где C_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):

$$s_{3m} = -k_B \ln[K^K(1-K)^{1-K}], \quad (19)$$

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 $\sigma_h = 1/\rho_h$ с учетом тепловой энтропии $s_{3t} = s_{3t}(T)$ по формуле (18) и конфигурационной энтропии s_{3m} по формуле (19) дается выражением (ср. [6–8]):

$$\begin{aligned} \sigma_h &= \frac{e^2 K^{1-K} (1-K)^K N_a d_{im}^2 \Gamma_h}{12(1+K)\xi_h k_B T} \\ &= \tilde{\sigma}_{03} \exp\left(-\frac{h_3 - s_{3t}T}{k_B T}\right) = \sigma_{03} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3 - s_{3t}T}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (20)$$

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

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:

$$\begin{aligned} \Gamma_h &\approx \frac{1}{\tau_3 K(1-K)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_a f_0 f_{-1} d(E_a - I_a) \\ &= \frac{1}{\tau_3 \xi_h} \equiv \Gamma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3 - s_{3t}T}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (21)$$

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_{im} при разности между их уровнями энергии $\Delta_{a12} = E_{a2} - E_{a1} = \sqrt{3} \delta E_{at}$ можно оценить, следуя [41], так:

$$\tau_3 = \tau_F = \frac{\pi \hbar}{\delta E_{at}} \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta_{a12}}{\delta E_{at}} \right)^2} = \frac{2\pi \hbar}{\delta E_{at}}, \quad (22)$$

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

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

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

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

Здесь по варианту 1) $d_{im1} \approx 1.24[(1 + K)N_a]^{-1/3}$ и по варианту 2) $d_{im2} \approx 0.867[(1 + K)N_a]^{-1/3}$; $a_t = e^2/8\pi\epsilon_r\epsilon_0 E_{at}$.

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

$$\sigma_{03} = \frac{\tilde{\sigma}_{03}}{K^K(1 - K)^{1-K}} = \frac{e^2 K^{1-K} (1 - K)^K N_a d_{im}^2 \Gamma_3}{12(1 + K) \xi_h k_B T}, \quad (24)$$

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

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

$$\varepsilon_3 = -k_B T \ln(\Gamma_h/\Gamma_3) + s_{3t} T = k_B T \ln \xi_h + s_{3t} T > 0. \quad (25)$$

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

$$\varepsilon'_3 = -k_B \frac{d \ln(\sigma_h/\sigma_{03})}{d(1/T)} = \frac{d(\varepsilon_3/T)}{d(1/T)},$$

так что $\varepsilon'_3 = \varepsilon_3$, если ε_3 не зависит от температуры в области $T_3 \approx T_j/3$ (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

$$\Gamma_h(\Delta_{at}) \approx \frac{\Gamma_3}{K(1 - K)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_a f_0(E_a + \Delta_{at}) f_{-1}(E_a - \Delta_{at}) \times d(E_a - I_a) = \Gamma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3(\Delta_{at}) - s_{3t} T}{k_B T}\right), \quad (26)$$

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 $E_a + \Delta_{at}$;

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

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

Из формулы (26) следует энергия активации

$$\varepsilon_3(\Delta_{at}) = -k_B T \ln[\Gamma_h(\Delta_{at})/\Gamma_3] + s_{3t} T. \quad (27)$$

Формула (27) для слабо легированного кристалла ($2\Delta_{at}/\sqrt{3} = \delta E_{at} \ll k_B T_3$) 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 $E_F^{(v)}$ между (квази)резонасными парами акцепторов [43]. Тогда, аналогично подходу Друде–Лоренца (см., например, [27,28]), туннельная электрическая проводимость σ_{tun} по акцепторам в пределе широкой акцепторной зоны W_a и низкой температуры, т. е. когда $W_a \gg k_B T$, имеет вид [43]:

$$\sigma_{tun} = \frac{e^2 K(1 - K) N_a \tau_{tun}}{2m_{ps}} \Xi_a \Theta_{tun} = \frac{1}{\rho_{tun}}, \quad (28)$$

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

т.е. $(-E_F^{(v)} - \Delta_{at} - I_a) \leq E_a - I_a \leq (-E_F^{(v)} + \Delta_{at} - I_a)$ дается соотношением:

$$\Theta_{\text{tun}} = \frac{1}{2K(1-K)} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{E_F^{(v)} + \Delta_{at} + I_a}{\sqrt{2}W_a} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{E_F^{(v)} - \Delta_{at} + I_a}{\sqrt{2}W_a} \right) \right] < 1. \quad (29)$$

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

3. Сравнение расчетов с данными экспериментов по $p\text{-Ge:Ga}$

Из экспериментальных работ по $p\text{-Ge:Ga}$ выбирались данные для образцов с умеренными степенями компенсации $0.15 < K < 0.85$ и концентрациями галлия $N_a < N_M$, где $N_M \approx 1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ — 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 $p\text{-Ge:Ga}$ 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; $a_p = e^2/8\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 I_a = 4.13 \text{ nm}$.

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

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

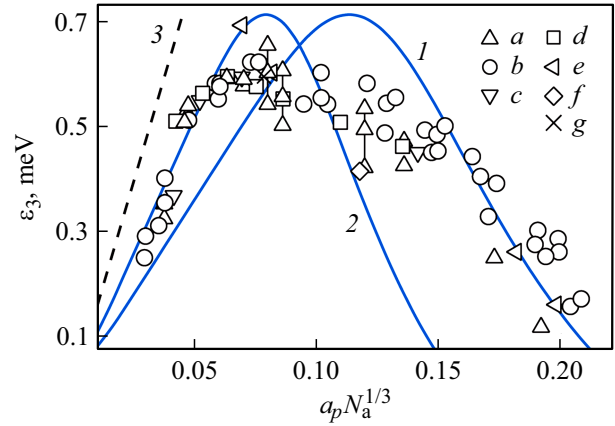


Рис. 3. Зависимость энергии активации ε_3 прыжковой проводимости в $p\text{-Ge:Ga}$ от концентрации акцепторов N_a в единицах $a_p N_a^{1/3}$, где a_p — боровский радиус дырки на атоме галлия. Сплошные линии — расчет по формуле (27) для $K = 0.35$ при температуре $T_j/3$ для $d_{im1} \approx 1.24[(1+K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 1) 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_{im1} — 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 $p\text{-Ge:Ga}$. Расчет проводился при степени компенсации $K = 0.35$ и температуре $T_j/3$ 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 2'). Видно, что при приближении к переходу Мотта экспериментальные значения удельного сопротивления приближаются к расчетам по модели [43].

Отметим, что при расчетах туннельного удельного сопротивления ρ_{tun} в расщепление δE_{at} уровней энергии акцепторов по формуле (23) входит боровский радиус $a_t = e^2/8\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 E_{at}$. 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 $a_p = e^2/8\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 I_a$ 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

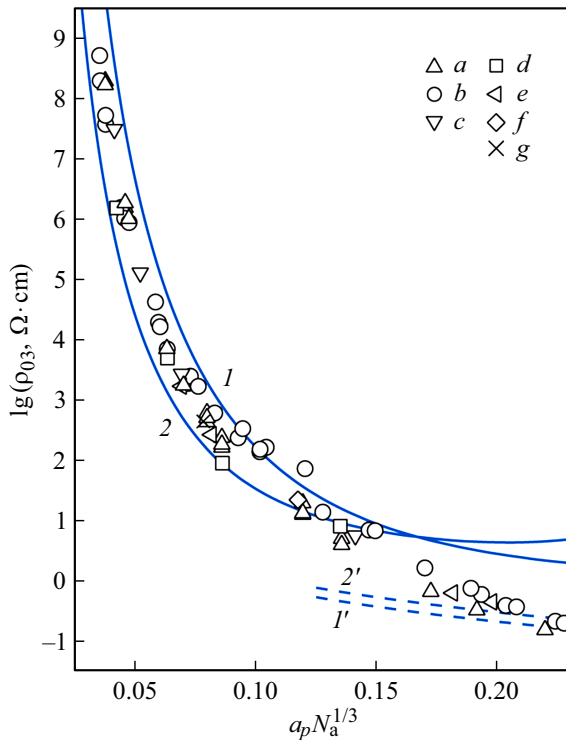


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления $\rho_{03} = 1/\sigma_{03}$ в $p\text{-Ge:Ga}$ от концентрации акцепторов N_a в единицах $a_p N_a^{1/3}$, где a_p — борковский радиус дырки на атоме галлия. Сплошные линии — расчет по формуле (24) для $K = 0.35$ при температуре $T_j/3$ для $d_{im1} \approx 1.24[(1+K)N_a]^{-1/3}$ (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].

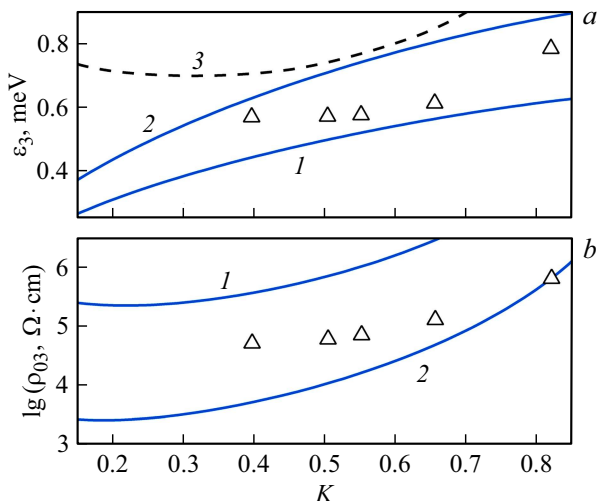


Рис. 5. Зависимости энергии активации ε_3 (a) и удельного сопротивления ρ_{03} (b) прыжковой проводимости в $p\text{-Ge:Ga}$ от степени компенсации K . Сплошные линии — расчет ε_3 по формуле (27) и ρ_{03} по формуле (24) для $N_a = 2.66 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ при температуре $T_j/3$ для $d_{im1}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

компенсированных кристаллов $p\text{-Ge:Ga}$ 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 1) и $d_{im2} \approx 0.867[(1+K)N_a]^{-1/3}$ (кривая 2). 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 NNN 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 $\sqrt{3}\delta E_{\text{at}}$ 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

ε_3 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 p -Ge:Ga. Результаты расчетов значений σ_{03} и ε_3 согласуются с известными экспериментальными данными для умеренно компенсированных и хорошо характеризованных 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

$$\frac{d\langle f_0 \rangle}{dT} = \frac{\partial \langle f_0 \rangle}{\partial T} + \frac{\partial \langle f_0 \rangle}{\partial E_F^{(v)}} \frac{dE_F^{(v)}}{dT} = 0, \quad (\text{П1})$$

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); T — абсолютная температура, $E_F^{(v)} < 0$ — уровень Ферми, отсчитанный от потолка v -зоны.

Соответствующие частные производные:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[1 + \beta_a^{-1} \exp \left(-\frac{E_a + E_F^{(v)}}{k_B T} \right) \right]^{-1} \\ &= -\frac{E_a + E_F^{(v)}}{k_B T^2} f_0 f_{-1}, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial E_F^{(v)}} = \frac{\partial}{\partial E_F^{(v)}} \left[1 + \beta_a^{-1} \exp \left(-\frac{E_a + E_F^{(v)}}{k_B T} \right) \right]^{-1} = \frac{f_0 f_{-1}}{k_B T}. \quad (\text{П2})$$

Из (П1) с учетом (П2) находим

$$\frac{dE_F^{(v)}}{dT} = \frac{\xi_h}{K(1-K)T} \int_{-\infty}^{+\infty} E_a G_a f_0 f_{-1} d(E_a - I_a) + \frac{E_F^{(v)}}{T}, \quad (\text{П3})$$

где величина ξ_h задается формулой (17).

Температурная зависимость средней энергии электрически нейтрального акцептора:

$$\langle E_h \rangle = \frac{1}{1-K} \int_{-\infty}^{+\infty} E_a G_a f_0 d(E_a - I_a),$$

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

$$\begin{aligned} C_h &= -\frac{d\langle E_h \rangle}{dT} = \frac{-1}{1-K} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} E_a G_a \frac{\partial f_0}{\partial T} d(E_a - I_a) \right. \\ &\quad \left. + \frac{dE_F^{(v)}}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} E_a G_a \frac{\partial f_0}{\partial E_F^{(v)}} d(E_a - I_a) \right] > 0. \quad (\text{П4}) \end{aligned}$$

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

$$C_h = \frac{1}{(1-K)k_B T^2} \left[Q_1 - \frac{\xi_h Q_2}{K(1-K)} \right], \quad (\text{П5})$$

где

$$\begin{aligned} Q_1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} E_a^2 G_a f_0 f_{-1} d(E_a - I_a), \\ Q_2 &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} E_a G_a f_0 f_{-1} d(E_a - I_a) \right)^2. \end{aligned}$$

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]):

$$s_{3t} = \int_0^T \frac{C_h(T')}{T'} dT'. \quad (\text{П6})$$

Конфигурационная энтропия размещения дырок по акцепторам

Рассмотрим кристаллический полупроводник p -типа единичного объема, содержащий $N_a = N_{a,0} + N_{a,-1}$ водородоподобных акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (−1) и $N_d = KN_a$ водородоподобных доноров в зарядовых состояниях (+1), где $0 < K < 1$ — степень компенсации. Условие электронейтральности кристаллического образца имеет вид $N_{a,-1} = N_d = KN_a$. 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_B):

$$\frac{S_{3m}}{k_B} = \ln \left(\frac{N_a!}{N_{a,0}!(N_a - N_{a,0})!} \right). \quad (\text{П7})$$

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]):

$$\frac{S_{3m}}{k_B} = N_a \left[\ln \left(\frac{N_a}{N_a - N_{a,0}} \right) + \frac{N_{a,0}}{N_a} \ln \left(\frac{N_a - N_{a,0}}{N_{a,0}} \right) \right]. \quad (\text{П8})$$

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:

$$\frac{S_{3m}}{k_B} = -\ln[K^K(1 - K)^{1-K}]. \quad (\text{П9})$$

Список литературы

- [1] 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
- [3] 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]
- [9] 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] А.А. Узаков, А.Л. Эфрос. *ФТП*, **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). [A.G. Zabrodskii, A.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>3.0.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. Микунчик. *ФТП*, **38** (3), 285 (2004). [O.P. Ermolaev, T.Yu. Mikun'chik. *Semiconductors*, **38** (3), 273 (2004). DOI: 10.1134/1.1682325]
- [22] Л.В. Говор, В.П. Доброго, 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. Stillner. *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. Вyrko. *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. Dzeraviah. 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. Вyrko, 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. Вyrko, 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). [T.M. 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