

УДК 537.311.322

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
В ПРОМЕЖУТОЧНО ЛЕГИРОВАННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКАХ

А. В. Двуреченский, В. А. Дравин, А. И. Якимов

По температурной зависимости прыжковой проводимости аморфного Si, промежуточно легированного Mn определены численные параметры теории кулоновской щели в спектре локализованных состояний. Показано, что полученные экспериментальные результаты хорошо описываются в рамках развитых в последнее время теоретических представлений о наличии двух зон Хаббарда в легированных полупроводниках.

В результате присоединения нейтральным донором (акцептором) еще одного электрона (дырки) в полупроводниках образуются $D^- (A^+)$ -центры. При этом внутриатомное кулоновское взаимодействие зарядов, локализованных на одном и том же атоме примеси, приводит к расщеплению примесной зоны на верхнюю и нижнюю зоны Хаббарда (рис. 1, а), отвечающих соответственно состояниям $D^- (A^+)$ -центров и $D^0 (A^0)$ -центров. С увеличением концентрации примеси (приближением к переходу диэлектрик—металл (ПМД)) энергия хаббардовских корреляций U , определяющая ширину щели между примесными зонами, уменьшается вследствие расходимости эффективного радиуса локализации носителей заряда и диэлектрической проницаемости системы, растет также ширина примесных зон. Наконец, при некоторой концентрации примеси N_V , величину которой дает критерий Мотта [1] $N_V a_H \approx 0.02$ (a_H — радиус локализации волновой функции электрона на изолированном уровне примеси), щель Хаббарда исчезает, зоны перекрываются. При слабой компенсации основной примеси появляются уровни $D^- (A^+)$ -центров вблизи уровня Ферми (рис. 1, б). В результате перекрытия удваивается одночастичная плотность локализованных состояний (ПЛС). Такой уровень легирования вплоть до концентраций, соответствующих ПМД, называют промежуточным [2]. Присутствие состояний $D^- (A^+)$ -центров вблизи уровня Ферми должно проявляться в прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка при низкой температуре. В частности, Дэвис [3] показал, что перекрытие зон Хаббарда при слабой компенсации приводит к изменению численных параметров теории кулоновской щели, развитой Шкловским и Эфросом без учета хаббардовских корреляций [2].

Экспериментальные свидетельства существования верхней зоны Хаббарда в аморфных полупроводниках до сих пор отсутствуют. В данной работе присутствие верхней хаббардовской зоны было обнаружено на основе исследования величин численных параметров теории кулоновской щели, которые мы определяли из данных прыжковой проводимости аморфного кремния (a -Si), промежуточно легированного Mn в условиях слабой компенсации.

Исследования проводились на образцах, полученных методом электронно-лучевого испарения кремния в вакууме с последующей ионной имплантацией марганца. Для достижения однородного распределения Mn по толщине пленки осуществлялось варьирование энергии ионов в преде-

лах 30—280 кэВ. Температура облучения поддерживалась вблизи комнатной.

Воспользовавшись критерием Мотта, оценим концентрацию примеси N_U , при которой хаббардовские зоны в a -Si Mn перекрываются, что соответствует промежуточной степени легирования полупроводника. В некомпенсированном полупроводнике, когда уровень Ферми находится в центре щели Хаббарда, перекрытие зон может приводить к переходу системы в металлическое состояние. В нашем случае, поскольку в щели подвижности a -Si есть состояния дефектов структуры, которые являются компенсирующими центрами, при перекрытии зон состояния на уровне Ферми остаются локализованными, а ПМД осуществляется при гораздо больших примесных концентрациях (например, в компенсированном Ge [4] $N_C = 5 N_U$). Марганец в аморфном кремнии дает глубокие уровни.

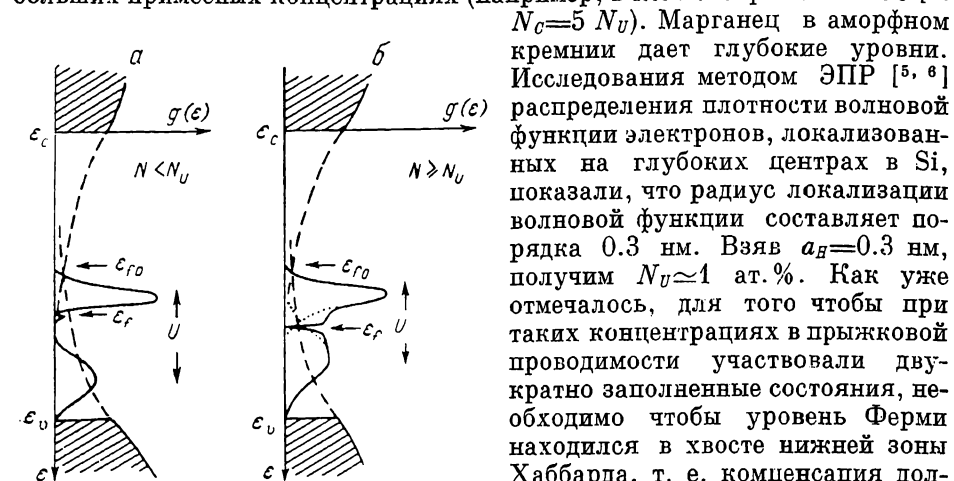


Рис. 1. Структура зон акцепторных состояний Mn в щели подвижности a -Si в случае слабо легированного (а) и промежуточно легированного (б) полупроводника.

Штриховой линией показаны экспоненциальные хвосты состояний дефектов структуры a -Si. В нижней хаббардовской зоне на ϵ_f изображена кулоновская щель. В слабо легированном полупроводнике ($N < N_U$) примесные зоны разделены щелью Хаббарда U .

Здесь N_K — концентрация локализованных состояний дефектов структуры Mn в a -Si является глубоким акцептором. При низких температурах практически все избыточные дырки, уходя из зоны однократно заполненных примесных состояний, конденсируются на пустых уровнях дефектов, расположенных ниже уровня Ферми ϵ_{f0} , смещая его до величины ϵ_f по направлению к ϵ_v . Тогда, принимая во внимание экспоненциальный характер распределения этих состояний в щели подвижности a -Si, имеем

$$N_K = \int_{\epsilon_{f0}}^{\epsilon_f} N(\epsilon_v) \exp \frac{\epsilon - \epsilon_v}{\epsilon_0} d\epsilon = N(\epsilon_v) \epsilon_0 \left[\exp \frac{\epsilon_f - \epsilon_v}{\epsilon_0} - \exp \frac{\epsilon_{f0} - \epsilon_v}{\epsilon_0} \right], \quad (1)$$

где $N(\epsilon_v) = 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ — плотность состояний в потолке валентной зоны. Учитывая, что $\epsilon_{f0} = 0.6 \text{ эВ}$, и ПЛС в экспоненциальном хвосте на ϵ_{f0} равна [7] $2 \cdot 10^{17} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$, находим, что постоянная спада $\epsilon_0 = 0.07 \text{ эВ}$. Значения $\epsilon_v - \epsilon_f = 0.08 \div 0.12 \text{ эВ}$ были найдены в [8]. В итоге получаем $N_K = 1 \div 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Нижняя граница концентрации электрически активной примеси $N_{\text{э}}$ определялась как произведение плотности примесных состояний вблизи уровня Ферми g_0 на ширину примесной зоны Mn, равной в a -Si $0.1 \div 0.3 \text{ эВ}$. Величина g_0 для концентрации Mn $1 \div 5 \text{ ат. \%}$ составляет

Исследования методом ЭПР [5, 6] распределения плотности волновой функции электронов, локализованных на глубоких центрах в Si, показали, что радиус локализации волновой функции составляет порядка 0.3 нм . Взяв $a_B = 0.3 \text{ нм}$, получим $N_U \approx 1 \text{ ат. \%}$. Как уже отмечалось, для того чтобы при таких концентрациях в прыжковой проводимости участвовали двукратно заполненные состояния, необходимо чтобы уровень Ферми находился в хвосте нижней зоны Хаббарда, т. е. компенсация должна быть слабой. В полупроводнике p -типа, каким является a -Si Mn, нижней зоной Хаббарда называют примесную зону, наиболее удаленную от ϵ_v (рис. 1), поскольку именно она состоит из уровней, однократно заполненных дырками.

Степень компенсации K в a -Si : Mn определялась как $K = N_K / N_{\text{э}}$.

$\geq 10^{21}$ эВ⁻¹·см⁻³ (см. ниже). Полученная таким образом оценка степени компенсации не превышала 0.1.

При исследовании температурной зависимости проводимости образцов *a*-Si с концентрацией Mn от 0.8 до 14 ат.% обнаружено, что переход диэлектрик—металл осуществляется при $N_c=12.8$ ат.%. На диэлектрической стороне перехода при $T < 300$ К наблюдается активационная проводимость со «скользящей» энергией активации, связанная с прыжками носителей по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми (рис. 2).

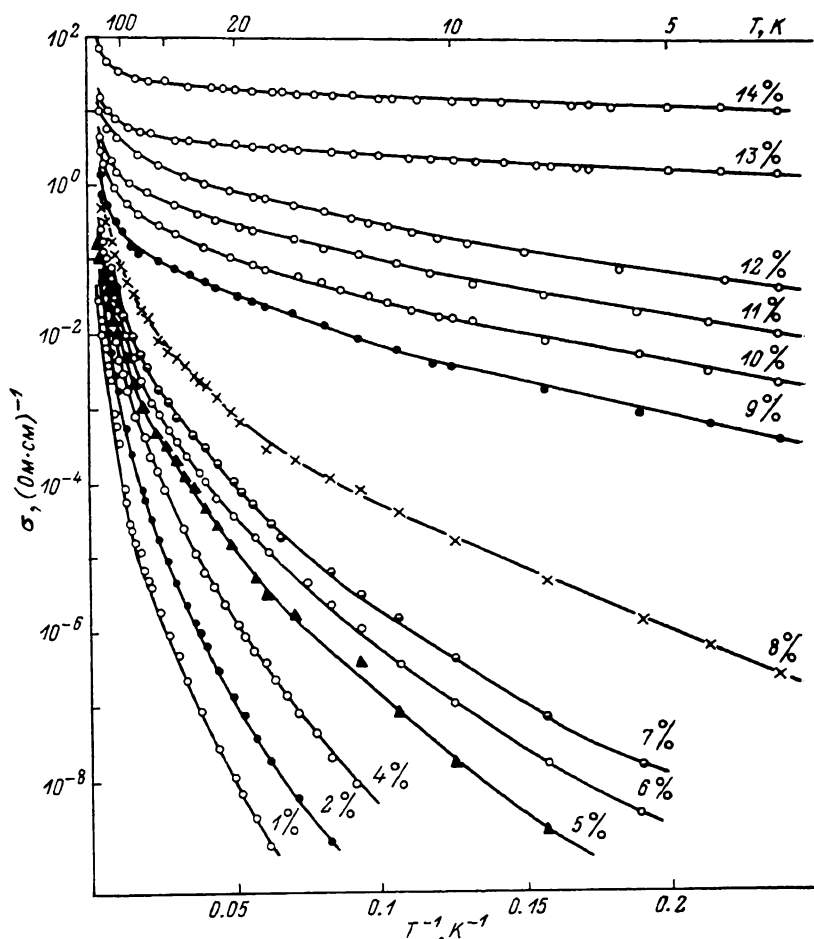


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости *a*-Si : Mn.

Для образцов с $N=0.8 \div 5$ ат.% в области низких температур $T_c > T > 4$ К $\sigma(T)$ следует закону Шкловского—Эфроса (рис. 3)

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp \left[- \left(\frac{T_1}{T} \right)^{1/2} \right], \quad T_1 = \frac{\beta e^2}{k \chi a}, \quad (2)$$

а при $T_c < T < 300$ К — закону Мотта (рис. 4)

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right], \quad T_0 = \frac{B^4}{k g_0 a^3}, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, χ — диэлектрическая проницаемость, a — эффективный радиус локализации, e — заряд электрона, β и B — численные коэффициенты. Значения T_1 , T_0 и T_c представлены в таблице. Зависимость (2) отвечает прыжковому переносу заряда с переменной длиной прыжка по состояниям кулоновской щели, в области которой

N , ат. %	Закон Мотта		Закон Шкловского—Эфроса			
	T_0 , К	$g_0 \alpha^3 \cdot 10^2$, эВ $^{-1}$	T_C , К	T_1 , К	$g_0 \alpha^3 \cdot 10^2$, эВ $^{-1}$	
					$\alpha = 3/\pi$ $\beta = 2.8$	$\alpha = 6/\pi$ $\beta = 1.4$
0.8	$(1.67 \pm 0.31) \cdot 10^7$	3.2 ± 0.6	55 ± 5	5520 ± 700	9.4 ± 2.0	2.3 ± 0.5
1	$(1.03 \pm 0.22) \cdot 10^7$	4.4 ± 0.9	80 ± 6	4800 ± 400	13.5 ± 2.5	3.5 ± 0.6
2	$(0.0 \pm 1.6) \cdot 10^8$	5.2 ± 0.9	75 ± 4	4600 ± 250	22.1 ± 3.6	5.5 ± 0.9
4	$(4.5 \pm 0.9) \cdot 10^6$	10.5 ± 2.1	87 ± 3	3940 ± 250	3.6 ± 3.5	9.0 ± 0.9
5	$(3.0 \pm 0.6) \cdot 10^6$	18.0 ± 3.6	70 ± 4	2540 ± 120	69.3 ± 6.3	17.3 ± 1.6

$$g(\epsilon) = \alpha \frac{\chi^3}{\epsilon^6} (\epsilon - \epsilon_f)^2. \quad (4)$$

Здесь α — численный параметр. Кулоновская щель появляется в примесной зоне вблизи уровня Ферми благодаря кулоновскому взаимодействию зарядов, локализованных на разных примесных атомах.

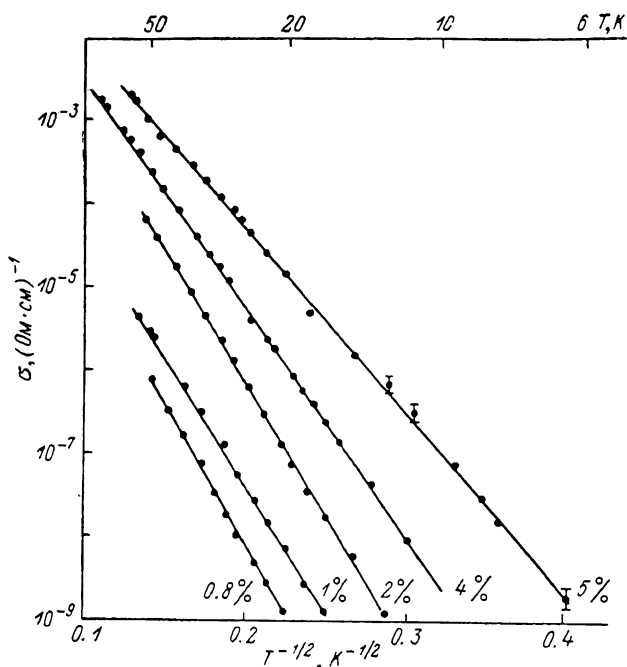


Рис. 3. Зависимость логарифма проводимости от $T^{-1/2}$ в области низких температур для пленок α -Si : Mn.

Смена закона (2) зависимостью (3) связана с тем, что при $T > T_C$ (T_C — температура, начиная с которой в проводимости проявляется кулоновская щель) электроны двигаются по состояниям, находящимся вне щели, где ПЛС слабо меняется на размере оптимальной для прыжков энергии и равна g_0 .

Следует отметить, что, насколько нам известно, это первое экспериментальное наблюдение на одних и тех же образцах закона Мотта и закона Шкловского—Эфроса в разных интервалах температуры. Для полупроводников с мелкими центрами обычно закон Мотта выполняется вдали от ПМД, когда проводимость при низких температурах определяется прыжками по примесной зоне. Однако в этом случае низкая концентрация примеси, а значит, маленькая величина кулоновской щели, приводит к тому, что практически щель не проявляется в прыжковой проводимости.

В [9] мы обнаружили, что в $a\text{-Si} : \text{Mn}$ сильная локализация электронной волновой функции приводит к яркому проявлению кулоновских корреляций даже вдали от ПМД. Для наблюдения в эксперименте и кулоновской щели и закона Мотта необходимо также, чтобы ширина примесной зоны была значительно больше ширины щели

$$\Omega \gg \Delta. \quad (5)$$

В аморфном кремнии в отличие от кристаллического разброс примесных уровней определяется случайным потенциалом, который присутствует в системе благодаря неупорядоченности в расположении атомов аморфного остова (имеется в виду искажение длин связей между атомами, валентных углов и т. д.). Поскольку величина случайного потенциала в $a\text{-Si}$ составляет несколько сотен мэВ, а Δ в $a\text{-Si} : \text{Mn}$ не превышает 25 Вэв [8], то условие (5) выполняется. Таким образом, сильная локализация волновой функции электронов на примесных атомах Mn и неупорядоченность самой матрицы $a\text{-Si}$ позволяют наблюдать на одних и тех же образцах зависимости (2) и (3). Кроме того, в результате перекрытия хвостов зон Хаббарда в окрестности уровня Ферми вне кулоновской щели может появиться участок спектра локализованных состояний размером, превышающим ширину щели и достаточно плоский для возможности наблюдения прыжковой проводимости, следующей закону Мотта (рис. 1, б) и переходящей при понижении температуры к зависимости Шкловского—Эфроса.

Выражения для g_0 и величины кулоновской щели Δ имеют следующий вид [2]

$$g_0 = \alpha \frac{\chi^3}{e^{\frac{3}{2}} \Delta^2}, \quad \Delta = \frac{k}{2} (T_C T_1)^{1/2}. \quad (6)$$

Отсюда, а также из (2) получаем

$$g_0 a^3 = \frac{\alpha \beta^3}{4} \frac{T_C}{k T_1^2}. \quad (7)$$

С другой стороны, ту же самую величину можно вычислить из закона Мотта

$$g_0 a^3 = \frac{B^4}{k T_0}, \quad (8)$$

где $B=2.6$ согласно численному моделированию на ЭВМ перколяционной системы с ПЛС $\sim 10^{21} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ [10].

Значение $g_0 \approx 10^{21} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ легко получить для $N=0.8$ ат.%, подставив в (9) $a=0.3$ нм, $T_0=5500$ К и $B=2.6$ (значение параметра B слабо зависит от g_0 [10]).

В таблице представлены оценки $g_0 a^3$ для различных концентраций примеси, определенные по формулам (7) и (8). Для расчета $g_0 a^3$ по (7) использовались значения α и β , полученные Дэвисом для перекрывающихся зон Хаббарда ($\alpha=6/\pi$, $\beta=1, 4$), а также Шкловским и Эфросом без учета хаббардовских корреляций ($\alpha=3/\pi$, $\beta=2.8$). Из таблицы видно, что последнее дает значительно завышенные величины $g_0 a^3$, в то время

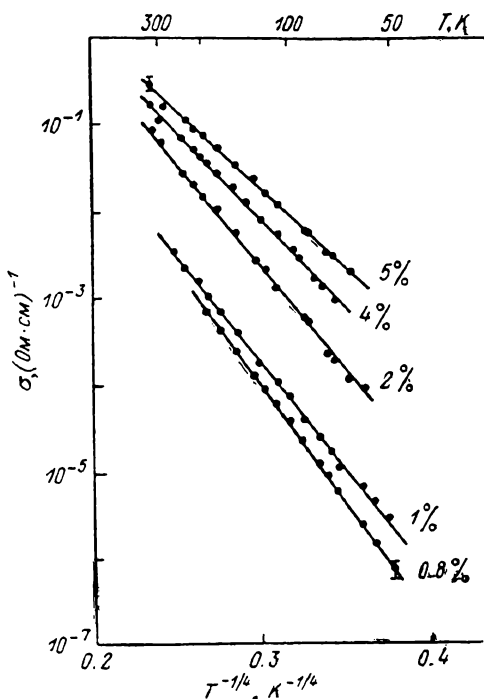


Рис. 4. Зависимость логарифма проводимости от $T^{-1/4}$ в области высоких температур для пленок $a\text{-Si} : \text{Mn}$.

как значения $g_0 a^3$, полученные из закона Мотта и теории Дэвиса, хорошо согласуются.

В качестве применения полученного результата найдем величину радиуса локализации электронов на примесных атомах Mn в a -Si при $N \ll N_C$, которая близка к a_N $a = 1.4e^2/kT_1 \kappa$. Взяв для $N = 0.8$ ат. % $\kappa = 12$ и $T_1 = 5500$ К, получим $a = 0.35$ нм. Как видно, величина, получаемая из электрических измерений, неплохо коррелирует с данными по ЭПР.

Таким образом, наблюдение температурной зависимости прыжковой проводимости, подчиняющейся закону Мотта с последующим переходом к закону Шкловского—Эфроса на одних и тех же образцах, позволило определить параметры теории кулоновской щели в спектре локализованных состояний в условиях промежуточного легирования и сделать вывод о проявлении верхней зоны Хаббарда в прыжковой проводимости промежуточно легированных полупроводников.

Авторы выражают благодарность Э. М. Баскину за полезное обсуждение работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Мотт Н. Ф. Переходы металл—изолятор. М.: Наука, 1979. 344 с.
- [2] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [3] Davies J. H. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1984, vol. 17, N 17, p. 3031—3043.
- [4] Fridzshe H. Phil Mag., 1980, vol. B42, p. 835—844.
- [5] Watkins G. D., Corbett J. W. Phys. Rev., 1964, vol. 134, N 5A, p. A1359—A1377.
- [6] Дзуреченский А. В., Каранович А. А., Кашников Б. П. ФТП, 1987, т. 21, № 1, с. 50—56.
- [7] Антоненко А. Х., Дзуреченский А. В., Дравин В. А. Препринт 1-83. ИФП СО АН СССР, Новосибирск, 1983.
- [8] Dvurechenskii A. V., Ryazantsev I. A., Yakimov A. I., Dravin V. A. J. Non-Cryst. Sol., 1987, vol. 90, N 1, p. 111—114.
- [9] Дзуреченский А. В., Рязанцев И. А., Дравин В. А., Якимов А. И. Письма ЖЭТФ, 1986, т. 43, № 1, с. 46—48.
- [10] Seager C. H., Pike G. E. Phys. Rev., 1974, vol. B10, N 4, p. 1435—1447.

Институт физики полупроводников
СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
20 июля 1987 г.