Влияние гибридизации электронных состояний на высокочастотную проводимость неупорядоченных полупроводников

М. А. Ормонт,* И. П. Звягин†
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полупроводников Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
(Статья поступила 25.04.2016; Подписана в печать 05.05.2016)

В рамках парного приближения исследовано влияние гибридизации электронных состояний на высокочастотную проводимость неупорядоченных полупроводников, связанное со степенной зависимостью предэкспоненциальных множителей резонансного интеграла $I_{\lambda,\lambda'}$ и интеграла неортогональности $s_{\lambda,\lambda'}$ от межцентрового расстояния $r_{\lambda,\lambda'}$ в паре. Показано, что при $r_{\lambda,\lambda'} < N_d^{-1/3}$ (N_d — концентрация примесных центров) в области перехода от почти линейной к квадратичной частотной зависимости проводимости гибридизация электронных состояний резонансных пар центров играет существенную роль.

PACS: 72.20.Ee, 72.80.Ng УДК: 621.315.592
Ключевые слова: прыжковая проводимость, высокочастотная проводимость, гибридизация электронных состояний.

Как известно, исследования диэлектрических потерь (в частности, измерения частотной зависимости проводимости $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$) позволяют получить информацию о структурных особенностях материала и об особенностях явлений переноса носителей заряда в среде. Для многих неупорядоченных материалов (аморфные и легированные полупроводники, полупроводниковые стекла, проводящие полимеры, гранулированные проводники и т. п.) частотная зависимость вещественной части проводимости имеет степенной вид

$$\sigma_1(\omega) = C\omega^s, \tag{1}$$

где C, s — постоянные. Универсальность зависимости (1) затрудняет получение информации о конкретных особенностях механизма переноса в неупорядоченных материалах. По этой причине исследования отклонений от универсальности и нахождение их связи со структурными особенностями материала и с особенностями переноса играют важную роль. Как правило, в низкочастотной области имеем $0 < s < 1$ [1], а с ростом частоты наблюдается переход от сублинейного ($s < 1$) к квадратичному ($s \approx 2$) поведению $\sigma_1(\omega)$, причем изменение характера частотной зависимости проводимости происходит в два этапа: сначала, с ростом частоты на кривых зависимости $\ln\sigma_1$ от $\ln\omega$ наблюдается плавный переход от области с $s < 1$ к области с $s \geq 1$; затем — достаточно резкий переход («излом») от почти линейной частотной зависимости проводимости ($s \geq 1$) к зависимости, близкой к квадратичной ($s \approx 2$).

Степенная частотная зависимость (1) указывает на прыжковый характер транспорта, причем такая зависимость обычно связывается в теории с прыжками электронов по локализованным состояниям с участием фононов (релаксационная проводимость) [2]. Частотная зависимость вещественной части проводимости, близкая к линейной, получается при низких частотах и в теории низкотемпературной бесфононной (резонансной) прыжковой проводимости при учете кулоновских корреляций [3]. Теория бесфононной проводимости предсказывает переход (кроссовер) от линейной частотной зависимости ($s \approx 1$) к зависимости, близкой к квадратичной в области частот порядка ω_{cr}, при которых $\hbar\omega$ становится порядка энергии кулоновского взаимодействия между электронами внутри резонансных пар; при более низких частотах вещественная часть проводимости определяется фононным механизмом, а с ростом частоты бесфононная проводимость начинает преобладать над релаксационной. Низкотемпературные измерения ($T \sim 1$ K) частотной зависимости вещественной части проводимости $\sigma_1(\omega)$ в легированном кремнии (Si:P) на изоляторной стороне перехода металл – диэлектрик показали, что переход от линейной к квадратичной частотной зависимости происходит при $\omega_{cr} \sim 1$ ТГц [4–6].

Проведенное в работе [7] рассмотрение показало, что частотная зависимость $\sigma_1(\omega)$ может быть немонотонной из-за частотной зависимости оптимальной длины прыжка r_ω, причем вплоть до частоты ω_m, отвечающей максимуму $\sigma_1(\omega)$, кулоновское взаимодействие между электронами «активных» пар играет основную роль и частотная зависимость $\sigma_1(\omega)$ остается близкой к линейной. Однако предсказываемая теорией немонотонность частотной зависимости бесфононной проводимости экспериментально не была обнаружена [4–6].

Сублинейность ($s < 1$) частотной зависимости $\sigma_1(\omega)$ в области $\omega < \omega_{cr}$ может быть обусловлена частотной зависимостью характерной длины прыжка r_ω [7]. В работах [5, 6], однако, была обнаружена суперлинейность ($s > 1$) в широкой области частот $\omega < \omega_{cr}$ при низких температурах; это не согласуется с пред-

*E-mail: ormont@phys.msu.ru
†E-mail: ipzvyagin@yandex.ru

сказываемой теорией сублинейностью ($s < 1$) (релаксационной [1] и резонансной [3] компонент) в области промежуточных частот. В работах [5, 6] суперлинейность частотной зависимости низкотемпературной проводимости неупорядоченных полупроводников в области частот $\omega < \omega_{cr}$ интерпретировалась как непосредственное проявление кулоновской щели, возникающей в одночастичной плотности состояний, описывающей распределение самосогласованных энергий взаимодействующих локализованных носителей заряда в основном состоянии системы [8]. В работах [9, 10] отмечалось, однако, что суперлинейность и монотонность экспериментально измеренных частотных зависимостей проводимости $\sigma_1(\omega)$ в переходной области частот может быть обусловлена не кулоновской щелью в одночастичной плотности состояний, а постоянной (не зависящей от частоты) оптимальной длиной прыжка и определяющей ролью резонансного механизма проводимости. Оптимальная длина прыжка при этом отвечает переходам вне кулоновской щели.

Следует отметить, что частотная зависимость характерной длины прыжка r_ω (в режиме резонансной проводимости) связана с гибридизацией электронных состояний [3]; при этом расхождения между экспериментальными данными по частотной зависимости проводимости в переходной области и результатами теории могут быть обусловлены именно эффектами гибридизации [9, 10]. Далее мы рассмотрим особенности учета гибридизации при расчете высокочастотной комплексной проводимости, в частности, при расчете резонансного интеграла и интеграла неортогональности.

Как известно, для мелких уровней, создаваемых заряженными примесями, потенциальная энергия взаимодействия электрона с атомным остовом донора (дырки с заряженным акцептором) равна $-e^2/\kappa\,|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\lambda|$, где κ — диэлектрическая проницаемость материала, а $\mathbf{r}_\lambda$ — положение примесного центра. При слабом легировании $a < N_d^{-1/3}$ (N_d — концентрация примесных центров) характерная энергия разброса уровней меньше боровской энергии в кристалле $|E_B| = e^2/2\kappa a > e^2 N_d^{1/3}\kappa$; это позволяет представить потенциальную энергию локализованного электрона в виде $\hat{U}_\lambda = -e^2/\kappa\,|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\lambda| + e\varphi(\mathbf{r}_\lambda)$.

При низких температурах в кремнии, легированном примесями III и V групп, в области частот $\nu \sim 1\,\mathrm{GHz} \div 1\,\mathrm{THz}$ электронный прыжковый транспорт по локализованным состояниям примесной зоны определяется основными состояниями примеси. Компенсация приводит к частичному заполнению примесной зоны полупроводника и обусловливает возможность прыжкового механизма переноса электронов по локализованным состояниям примесной зоны.

Согласно теории резонансной проводимости [3], из-за гибридизации волновых функций изолированной пары центров и соответствующего ей отталкивания уровней, наибольший вклад в бесфононную проводимость вносят пары центров с близкими энергиями $\varepsilon_\lambda^0 \approx \varepsilon_{\lambda'}^0$, для которых межцентровое расстояние r_{if} удовлетворяет неравенствам $r_\omega \le r_{if} \le r_\omega + a$; при $r_{if} < r_\omega$ отталкивание уровней становится большим $\hbar\omega$, так что переходы невозможны. Характерная длина прыжка $r_\omega = a\ln(\omega_c/\omega)$ определяется тем, что область возможных значений разности энергий гибридизованных состояний $\varepsilon^+_{\lambda,\lambda'} - \varepsilon^-_{\lambda,\lambda'}$ ограничена снизу величиной удвоенного резонансного интеграла $I_{\lambda,\lambda'} = I_0 \exp(-r_{\lambda,\lambda'}/a)$, где $\omega_c = 2I_0/\hbar$, $I_0 \sim e^2/\kappa a$ порядка энергии ионизации примеси (энергии Ридберга). Ограничение существенно, когда разность затравочных энергий $\varepsilon_{\lambda'}^0 - \varepsilon_\lambda^0$ по абсолютной величине меньше $2I_{\lambda,\lambda'}$.

В случае сильной локализации волновых функций примесных состояний для вычисления спектра можно применять подход, аналогичный методу сильной связи. Слабое перекрытие волновых функций позволяет при расчете распределения электрических полей вообще пренебречь неортогональностью исходного базиса собственных волновых функций (основных состояний примесей) ψ_λ, вычисленных в приближении изолированных примесей. Кроме того, ограничиваясь экспоненциальной точностью, при вычислении энергий гибридизованных состояний и соответствующих им волновых функций можно пренебречь интегралом неортогональности $s_{\lambda,\lambda'} = \langle\psi_{\lambda'} \mid \psi_\lambda\rangle \ll 1$.

Вследствие большого разброса энергий уровней, гибридизацию волновых функций локализованных электронных состояний можно учесть в парном приближении, считая пару центров λ, λ' изолированной, т.е. пренебречь перекрытием волновых функций с другими центрами, не принадлежащими рассматриваемой паре. Действительно, в случае большого разброса уровней, т.е. если разность энергий уровней больше резонансного интеграла $\left|\varepsilon_\lambda^0 - \varepsilon_{\lambda'}^0\right| \gg 2\,|I_{\lambda,\lambda'}|$, то состояния оказываются локализованными, соответственно, около центров λ и λ', и переход электрона между двумя состояниями соответствует переходу носителя заряда с одного центра локализации на другой. Соответственно, в случае достаточно большого разброса энергий уровней, при условии $\left|\varepsilon_{\lambda''}^0 - \varepsilon_\lambda^0\right| \gg |I_{\lambda,\lambda''}|$, $\left|\varepsilon_{\lambda''}^0 - \varepsilon_{\lambda'}^0\right| \gg |I_{\lambda',\lambda''}|$ пары центров λ, λ' с близкими энергиями $\varepsilon_\lambda^0 \approx \varepsilon_{\lambda'}^0$ можно считать изолированными; при учете гибридизации локализованных электронных состояний в таких парах перекрытием волновых функций центров λ, λ' с другими центрами λ'' можно пренебречь. Для пары центров λ, λ' с близкими энергиями $\varepsilon_\lambda^0 \approx \varepsilon_{\lambda'}^0$ при условии $\left|\varepsilon_\lambda^0 - \varepsilon_{\lambda'}^0\right| \ll 2\,|I_{\lambda,\lambda'}|$ электрон обобществляется и с равной вероятностью может находиться в окрестности каждого из двух центров локализации λ, λ' вне зависимости от межцентрового расстояния. В этом случае пара центров λ, λ', по сути, представляет собой молекулярный ион.

Следует отметить, что в случае слабого легирования $a < N_d^{-1/3}$, имеем

$$|E_B| = e^2/2\kappa a > e^2 N_d^{1/3}/\kappa \sim |e\varphi(\mathbf{r}_\lambda)|\,,$$

и резонансный интеграл:

$$I_{\lambda,\lambda'} = \langle\psi_\lambda|U_\lambda|\psi_{\lambda'}\rangle = \\ = -\langle\psi_\lambda|e^2/\kappa\,|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\lambda|\,|\psi_{\lambda'}\rangle + e\varphi(\mathbf{r}_\lambda)\; s_{\lambda,\lambda'}$$

равен $I_{\lambda,\lambda'} = -\langle\psi_\lambda|e^2/\kappa\,|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\lambda|\,|\psi_{\lambda'}\rangle$. Соответственно, при рассмотрении задачи о гибридизации состояний можно считать

$$I_{\lambda,\lambda'} = \langle\psi_\lambda|U_\lambda|\psi_{\lambda'}\rangle \approx \langle\psi_{\lambda'}|U_{\lambda'}|\psi_\lambda\rangle = I_{\lambda',\lambda};$$

так можно делать при

$$\left|-\langle\psi_\lambda|\frac{e^2}{\kappa\,|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\lambda|}|\psi_{\lambda'}\rangle\right| > |e\varphi(\mathbf{r}_\lambda)\; s_{\lambda,\lambda'}|\,.$$

Найдем диапазон межцентровых расстояний $r_{\lambda,\lambda'}$, для которых можно считать $I_{\lambda,\lambda'} \approx I_{\lambda',\lambda}$.

В случае, когда расстояние между центрами в паре больше радиуса локализации, т.е. $r_{\lambda,\lambda'} > a$, величины матричных элементов переноса можно непосредственно оценить в приближении сферически симметричного закона дисперсии

$$s_{\lambda,\lambda'} \approx (r_{\lambda,\lambda'}/a)^2 \exp(-r_{\lambda,\lambda'}/a)\,, \qquad (2)$$

$$I_{\lambda,\lambda'} \approx (e^2/\kappa a)\;(r_{\lambda,\lambda'}/a)\;\exp(-r_{\lambda,\lambda'}/a)\,, \qquad (3)$$

где $I_{\lambda,\lambda'} \approx -\langle\psi_\lambda|e^2/\kappa\,|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\lambda|\,|\psi_{\lambda'}\rangle$, $\psi_\lambda = (1/\sqrt{\pi a^3})\;\exp(-|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\lambda|/a)$. Из выражений (2), (3) видно, что предэкспоненциальные множители резонансного интеграла и интеграла неортогональности в случае водородоподобных центров, вообще говоря, зависят от расстояния между центрами степенным образом. В теории прыжковой проводимости часто используют менее точные оценки резонансного интеграла $I_{\lambda,\lambda'} \sim I_0\,\exp(-r_{\lambda,\lambda'}/a)$ и интеграла неортогональности $s_{\lambda,\lambda'} \sim \exp(-r_{\lambda,\lambda'}/a)$, не учитывающие степенных зависимостей предэкспоненциальных множителей от расстояния между центрами в паре.

С учетом выражений (2), (3) мы имеем $I_{\lambda,\lambda'} \approx I_{\lambda',\lambda}$ при условии, что межцентровое расстояние в паре $r_{\lambda,\lambda'}$ меньше среднего расстояния между примесными центрами $N_d^{-1/3}$, т. е. $N_d^{-1/3} > r_{\lambda,\lambda'} > a$. Соответственно, приближение $I_{\lambda,\lambda'} \approx I_{\lambda',\lambda}$ [3] можно использовать лишь при частотах, для которых $r_\omega < N_d^{-1/3}$, т. е. использование приближения ограничено по частоте снизу областью перехода частотной зависимости проводимости $\sigma(\omega)$ от линейной к квадратичной. Отметим, что уточненный вид предэкспоненциального множителя не приводит к существенному изменению частотной зависимости резонансной проводимости $\sigma_1(\omega)$ в области частот, отвечающих $a < r_\omega < N_d^{-1/3}$, что с точки зрения частотной зависимости оправдывает использование упрощенного (не зависящего от расстояния между центрами) вида предэкспоненциального множителя резонансного интеграла I_0 в указанном интервале частот. Однако, как было отмечено в работах [9, 10], в высокочастотной области суперлинейность и монотонность экспериментально измеренных частотных зависимостей проводимости $\sigma_1(\omega)$ указывает на режим проводимости с постоянной (не зависящей от частоты) оптимальной длиной прыжка. С понижением частоты ниже частоты перехода ω_{cr} характерная длина прыжка растет, и при $r_\omega > N_d^{-1/3}$ приближение $I_{\lambda,\lambda'} = I_{\lambda',\lambda}$ становится неприменимым. В этой области частот сублинейность частотной зависимости проводимости $\sigma_1(\omega) = \sigma_1^{res}(\omega) + \sigma_1^{rel}(\omega)$ определяется не резонансной, а релаксационной составляющей, т. е. $\sigma_1(\omega) \approx \sigma_1^{rel}(\omega)$ [9, 10].

Соответственно, в случае мелких примесных уровней (например, для Si:P, Si:B) эффекты гибридизации электронных состояний несущественны в диапазонах $\omega \ll \omega_{cr}$ и $\omega > \omega_{cr}$. В области частот $\omega \ll \omega_{cr}$ резонансный интеграл мал $I_{\lambda,\lambda'}(\overleftarrow{r}_\omega) < kT$ и $\bar{r}_\omega = (a/2)\ln(\omega_{ph}/\omega)$ — характерная длина прыжка при релаксационной проводимости, где $\omega_{ph} \sim 10^{12}$ рад/с. С ростом частоты (т. е. с уменьшением характерной длины прыжка $\bar{r}_\omega$, r_ω) резонансная проводимость начинает преобладать над релаксационной, т. е. $\sigma_1(\omega) \approx \sigma_1^{res}(\omega)$. При частоте $\omega > \omega_{cr}$, отвечающей $r_\omega < r_{opt} \approx 3a$ происходит подавление гибридизации и основной вклад в проводимость вносят переходы внутри пар центров с межцентровым расстоянием порядка r_{opt}, не зависящим от частоты [9, 10].

Учет степенной зависимости предэкспоненты резонансного интеграла $I_{\lambda,\lambda'}$ от межцентрового расстояния в паре приводит к тому, что с понижением частоты $\omega < \omega_{cr}$, т.е. с ростом характерной длины прыжка $r_\omega > N_d^{-1/3}$, за счет увеличения предэкспоненты резонансного интеграла происходит дополнительное увеличение характерной длины прыжка r_ω и, соответственно, уменьшение кулоновского вклада в резонансную компоненту комплексной проводимости. Это обусловливает более резкий переход от квадратичной частотной зависимости проводимости, определяемой резонансным механизмом проводимости с постоянной длиной прыжка r_{opt} ($s = 2$), к режиму проводимости, определяемому релаксационным механизмом переноса с переменной длиной прыжка $\bar{r}_\omega$ ($s < 1$), с понижением частоты.

[1] *Zvyagin I. P.* in: Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics, ed. S. Baranovski (John Wiley & Sons, 2006).

[2] *Pollak M., Geballe T. H.* Phys. Rev. **122**. P. 1742. (1961).

[3] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* ЖЭТФ. **81**. С. 406. (1981).
[4] *Helgren E., Armitage N. P., Gruner G.* Phys. Rev. B. **69**. P. 014201. (2004).
[5] *Hering M., Scheffler M., Dressel M., Lohneysen H. V.* Phys. Rev. B. **75**. P. 205203. (2007).
[6] *Ritz E., Dressel M.* Phys. Stat. Sol. (c). **5**. P. 703. (2008).
[7] *Звягин И. П., Ормонт М. А.* Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ., Астрон. № 4. С. 44. (2008). (Mosc. Univ. Phys. Bull. 2008. **63**, N 4. P. 272).
[8] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. (М.: Наука, 1979).
[9] *Ормонт М. А., Звягин И. П.* ФТП. **49**, вып. 4. С. 449. (2015).
[10] *Ормонт М. А.* ФТП. **49**, вып.10. С. 1314. (2015).

Effect of hybridization of electronic states on the high-frequency conductivity of disordered semiconductors

M. A. Ormont[a], **I. P. Zvyagin**[b]

Department of Semiconductor Physics, Faculty of Physics,
M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia
E-mail: [a]*ormont@phys.msu.ru,* [b]*ipzvyagin@yandex.ru*

Effect of hybridization of electronic states on the high-frequency conductivity of disordered semiconductors is studied in the pair approximation with regard to the power dependence of the pre-exponential factors of the resonance $I_{\lambda,\lambda'}$ and overlap $s_{\lambda,\lambda'}$ integrals on the inter-site separation $r_{\lambda,\lambda'}$. It is shown that for $r_{\lambda,\lambda'} < N_d^{-1/3}$ (N_d is the site concentration), the region of crossover from almost linear to quadratic frequency dependence of the conductivity is appreciably affected by the hybridization of the electronic states of the resonant pairs.

PACS: 72.20.Ee, 72.80.Ng
Keywords: hopping conductivity, high frequency conductivity, electron state hybridization.
Received 25.04.2016.

Сведения об авторах

1. Ормонт Михаил Александрович — канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент; тел.: (495) 939-41-18, e-mail: ormont@phys.msu.ru.
2. Звягин Игорь Петрович — докт. физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел.: (495) 939–41–18, e-mail: ipzvyagin@yandex.ru.