УДК 539.213.2

А. В. Мисевич, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);
А. Е. Почтенный, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ)

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ В РАЗЛИЧНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

Используя приближение дельта-функции Дирака, линейное и гауссово приближение плотности состояний, рассмотрена возможность описания экспериментально наблюдаемых концентрационных зависимостей энергии активации прыжковой проводимости. Установлено, что экспериментальные результаты для широкого круга органических полупроводников могут быть интерпретированы в рамках приближения дельта-функции Дирака, для монокристаллических легированных полупроводников – на основе линейного приближения, а для аморфных и поликристаллических полупроводников с высоким содержанием примесей – в рамках гауссового приближения.

We consider the possibility of describing the experimentally observed concentration dependencies of the activation energy of hopping conductivity in approximation of the Dirac delta function, the linear and Gaussian approximation of the electron state density. It is established that the experimental results for a wide range of organic semiconductors can be interpreted in the framework of Dirac delta function, for single-crystal doped semiconductors – based on the linear approximation, and for amorphous and polycrystalline semiconductors with high impurity content – in the Gaussian approximation.

Введение. Эксперимент показывает, что в материалах с прыжковой проводимостью энергия активации проводимости ε с увеличением концентрации центров локализации n растет пропорционально $n^{1/3}$, а в некоторых материалах, достигнув максимума, начинает уменьшаться [1]. Для некоторых частных случаев (германий, легированный фосфором, сурьмой и галлием) известны теоретические обоснования этих экспериментальных результатов [2, 3]. Однако единого подхода к описанию концентрационной зависимости энергии активации материалов с прыжковой проводимостью, в число которых входят и органические полупроводники, не разработано. Представление о туннелировании электронов как изоэнергетическом процессе позволяет решить эту задачу наиболее простым и соответствующим сущности явления способом [3]. В соответствии с этим подходом выражение для плотности тока j имеет вид

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

где e – элементарный заряд; v – скорость дрейфа носителей заряда; $g(E)$ – функция плотности состояний в зоне, по которой происходит перенос заряда; $f(E,\ T)$ – функция распределения Ферми – Дирака.

Тогда наблюдаемая в эксперименте энергия активации проводимости может быть определена как

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

где j задается формулой (1). Результат расчета концентрационной зависимости энергии активации прыжковой проводимости по формулам (1) и (2) зависит от выбора функции плотности состояний $g(E)$.

Цель данной работы – используя различные приближения функции плотности состояний, изучить возможность описания экспериментально наблюдаемых концентрационных зависимостей энергии активации прыжковой проводимости в рамках представлений об изоэнергетическом туннелировании электронов между соседними центрами локализации.

Основная часть. При конструировании функции плотности состояний $g(E)$ в качестве нулевой точки отсчета энергии принимается энергия, соответствующая пику плотности состояний. Как правило, в состав функции входят, по меньшей мере, два параметра, первый из которых g_0 является нормировочным множителем и определяется исходя из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(E)dE = n, \quad (3)$$

а второй характеризует ширину пика плотности состояний.

Одним из способов оценки ширины пика плотности состояний является приближение эффективной массы:

$$\Delta = \frac{z_0 a e^2 n^{2/3}}{\chi}, \quad (4)$$

где z_0 – координационное число; a – радиус локализации примесного состояния; χ – относительная диэлектрическая проницаемость материала.

Второй, альтернативный способ определения характерной ширины пика плотности состояний учитывает тот факт, что при абсолютном нуле

температуры для материалов с электронной проводимостью функция $g(E)$ должна удовлетворять условию:

$$\int_{-\infty}^{\mu} g(E)dE = Kn, \qquad (5)$$

где $K = n_D / n$ – степень компенсации, определяемая концентрацией заряженных дефектов n_D; μ – энергия Ферми, которую в материалах с прыжковой проводимостью обычно считают равной средней энергии кулоновского взаимодействия носителей заряда с заряженными дефектами:

$$\mu = \frac{e^2 n^{1/3}}{\chi}. \qquad (6)$$

В материалах, характеризующихся малой структурной разупорядоченностью (монокристаллические неорганические легированные полупроводники, монокристаллы органических полупроводников), приближение функции плотности состояний подразумевает, что плотность состояний в запрещенной зоне тождественно равна нулю. Следовательно, в этом случае можно пользоваться только первым способом определения ширины энергетической зоны. Когда же считается, что функция плотности состояний имеет «хвосты» в запрещенной зоне (аморфные и поликристаллические полупроводники, содержащие большое количество примесей, нанокомпозиты), то расчет ширины энергетической зоны по формуле (4) теряет смысл и следует использовать второй способ определения характерной ширины пика плотности состояний. Степень компенсации K в этом случае имеет смысл параметра порядка и может варьироваться в широких пределах в зависимости от свойств материала.

В случае узких энергетических зон, что имеет место в органических кристаллических материалах, можно применить приближение бесконечно узкой зоны проводимости. В рамках этого приближения функция плотности состояний имеет вид

$$g(E) = g_0 \delta(E), \qquad (7)$$

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

Тогда расчет энергии активации прыжковой проводимости по формулам (1), (2) дает следующий результат:

$$\varepsilon = \frac{e^2 n^{1/3}}{\chi} \operatorname{th}\left(\frac{e^2 n^{1/3}}{2\chi k_B T}\right). \qquad (8)$$

Согласно выражению (8), зависимость энергии активации прыжковой проводимости ε от концентрации n при условии

$$k_B T << \mu \qquad (9)$$

должна быть линейной в координатах $\varepsilon - N^{1/3}$. В органических полупроводниках величина n имеет порядок концентрации молекул, поэтому условие (9) всегда соблюдается. Энергия активации проводимости при выполнении условия (9) не зависит от температуры, поэтому температурные зависимости проводимости σ являются линейными в координатах $\ln\sigma - 1 / T$.

Более подробное рассмотрение изоэнергетического туннелирования в рамках приближения дельта-функции Дирака позволяет получить выражение для удельной электрической проводимости материала:

$$\sigma = \frac{16 e^2 r^3 n}{\pi\hbar a} \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \qquad (10)$$

где $r = n^{1/3}$ – характерная длина прыжка электрона. Из соотношения (10) можно выделить экспериментально определяемый предэкспоненциальный множитель σ_0 температурной зависимости проводимости, натуральный логарифм которого находится из формулы

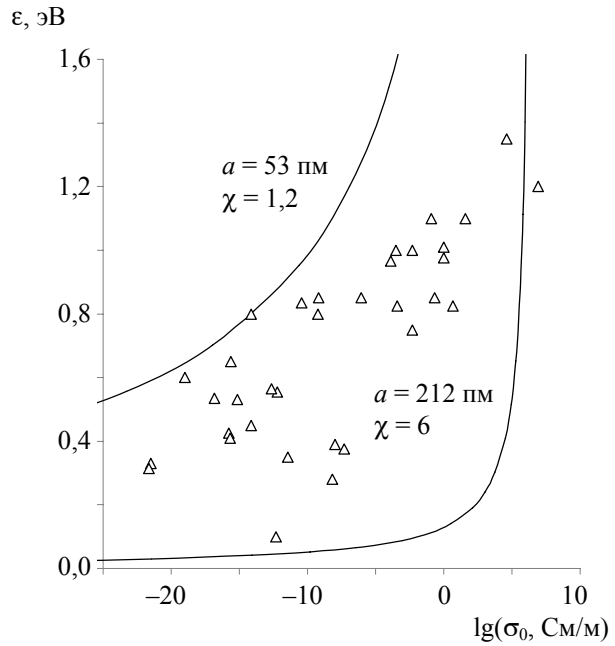
$$\ln\sigma_0 = \ln\left(\frac{16 e^2 r^3 n}{\pi\hbar a}\right) - \frac{2}{a n^{1/3}}. \qquad (11)$$

На рисунке сопоставлены результаты расчета величин ε и $\ln\sigma_0$ по формулам (8), (11) с экспериментально определенными значениями этих величин для целого ряда органических полупроводников антраценового ряда [4]. Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных результатов, достигнутое без применения каких бы то ни было подгоночных параметров, подтверждает возможность применения представлений об изоэнергетическом туннелировании электронов для описания проводимости органических полупроводниковых материалов.

Как показывает опыт, приближение дельта-функции Дирака (8) хорошо описывает также концентрационную зависимость энергии активации в легированном германии при малых концентрациях примесей. При росте концентрации легирующих примесей увеличивается ширина зоны примесных состояний, и выражение (8), полученное в рамках приближения бесконечно узкой зоны, становится неприемлемым.

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

$$g(E) = g_0\left(1 - \frac{E}{\Delta}\right). \qquad (12)$$



Связь между ε и $\ln\sigma_0$: сплошные линии – расчет по формулам (8) и (11), точки – экспериментальные данные для полупроводников антраценового ряда

Линейное приближение в совокупности с приближением эффективной массы (4) позволяет по формулам (1), (2) рассчитать концентрационную зависимость энергии активации прыжковой проводимости легированного полупроводника в широком интервале концентраций легирующих примесей, давая при этом вполне удовлетворительное согласие с экспериментальными данными [3].

В неупорядоченных материалах плотность локализованных состояний при случайном пространственном распределении центров локализации является функцией Гаусса:

$$g(E) = g_0 \exp\left(-\frac{E^2}{2\Delta^2}\right). \qquad (13)$$

Используя условия (3) и (5), были получены выражения, определяющие зависимость параметров g_0 и Δ от концентрации центров локализации n:

$$g_0 = \frac{n\,\mathrm{InverseErf}(0,\quad 2K-1)}{\sqrt{\pi}\mu},$$
$$\Delta = \frac{\mu}{\sqrt{2}\,\mathrm{InverseErf}(0,\quad 2K-1)}. \qquad (14)$$

Подставляя выражения (14) в гауссову плотность состояний (13) и производя численное интегрирование, а затем численное дифференцирование в соответствии с формулами (1), (2), можно получить зависимость энергии активации ε прыжковой проводимости от концентрации центров локализации n. Результаты такого расчета для германия, легированного галлием, похожи на результаты расчета, сделанные при линейном приближении плотности состояний, однако достичь такого же хорошего соответствия полученной зависимости с экспериментальными данными при большой концентрации легирующей примеси не удалось. Следует также обратить внимание, что при гауссовой плотности состояний получается достаточно сложная зависимость энергии активации прыжковой проводимости от температуры. В частности, при больших значениях параметра K и при не слишком высоких температурах на зависимости энергии активации от температуры имеется параболический участок, объясняющий аномальный вид температурных зависимостей проводимости ряда неупорядоченных полупроводников $\ln\sigma - T$.

Заключение. Таким образом, приближение дельта-функции Дирака удовлетворительным образом описывает экспериментальные данные для широкого круга органических полупроводников (антрацен, перилен, фталоцианины и др.). Линейное приближение позволило описать концентрационную зависимость энергии активации прыжковой проводимости легированного германия и может быть распространено на более широкий круг неорганических полупроводников с прыжковым механизмом проводимости. Гауссово приближение плотности состояний может быть применено для описания концентрационных зависимостей энергии активации проводимости в сильно неупорядоченных материалах, где функция плотности состояний не имеет резкого спада на границе с запрещенной зоной (аморфные и поликристаллические полупроводники с высоким содержанием примесей, нанокомпозиты).

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. Решеточная модель прыжковой проводимости по ближайшим соседям: применение к нейтронно-легированному Ge:Ga / Н. А. Поклонский [и др.] // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, вып. 3. – С. 432–439.

3. Мисевич, А. В. Расчет концентрационной зависимости энергии активации проводимости в легированных полупроводниках / А. В. Мисевич, А. Е. Почтненный // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 74–77.

4. Инокути, Х. Электропроводность органических полупроводников / Х. Инокути, Х. Якамату. – М.: Изд. ин. лит., 1963. – 214 с.

Поступила 01.03.2012