

О. А. Гудаев, В. К. Малиновский, Э. Э. Пауль  
(Новосибирск)

### НОВЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДОВ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Для неупорядоченных материалов экспериментальная зависимость проводимости от температуры имеет вид кривой с убывающей при понижении температуры энергией активации. Как правило, она интерпретируется тремя экспоненциальными участками, соответствующими трем известным механизмам переноса зарядов [1]:

$$\sigma = \sigma_1 e^{-E_1/kT} + \sigma_2 e^{-E_2/kT} + \sigma_3 e^{-E_3/kT}.$$

Здесь  $E_1$  — энергия активации для перехода носителей в зону нелокализованных состояний. Вклад  $\sigma_2$  связывается с прыжковой проводимостью электронов по локализованным состояниям, расположенным выше уровня Ферми, но ниже порога локализации. Этот механизм переноса может не быть доминирующим в любом температурном диапазоне. Заметный вклад этих состояний в проводимость в рамках имеющихся представлений [2] возможен лишь при большой плотности состояний в этой области энергий и сравнительно слабой локализации. При низких температурах основной вклад могут давать перескоки вблизи уровня Ферми, описываемые членом  $\sigma_3$ . При еще более низких  $T$  можно ожидать прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, описываемой законом Мотта:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-AT^{-1/4})$ .

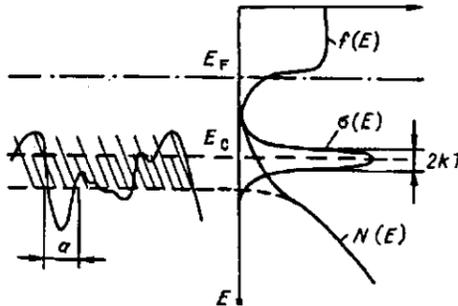
В данной работе показано, что во многих случаях температурная зависимость проводимости неупорядоченных материалов не аппроксимируется набором двух-трех или более экспонент с разными энергиями активации. Для большой группы материалов зависимость проводимости от температуры имеет вид обратного закона Аррениуса  $\sigma = \sigma_0 \exp(T/T_0)$  (впервые об этом сообщалось в [3]). В металлооксидных неупорядоченных материалах  $\sigma(T) \sim T^n$ , где  $n \gg 1$ . При более низких температурах в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка может наблюдаться закон вида  $\sigma(T) \sim T^p$ , где  $p < 1$ .

Построена модель, позволяющая объяснить такой вид температурной зависимости проводимости в неупорядоченных материалах. В качестве доминирующего механизма переноса зарядов предполагается движение носителей по состояниям в области экспоненциально спадающего хвоста плотности вблизи зон разрешенных состояний. Показано, что в отличие от ранее существовавших представлений в материалах с сильными пространственными флуктуациями проводимости такой механизм переноса зарядов оказывается определяющим в очень широком диапазоне температур.

1. Электропроводность сильно неоднородных сред. Проводимость любого проводника может быть представлена в виде [4]

$$\sigma = e f N(E) \mu(E) f(E) [1 - f(E)] dE = e f N(E) \mu(E) kT \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE, \quad (1)$$

Рис. 1. Зонная диаграмма неупорядоченного полупроводника:  
 $E_F$  — уровень Ферми;  $E_c$  — уровень протекания;  $a$  — характерный пространственный масштаб неоднородности;  $N(E)$  — плотность состояний;  $f(E)$  — функция распределения носителей;  $\sigma(E)$  — проводимость



где  $f(E)$  — функция распределения Ферми — Дирака:

$$f(E) = \exp[-(E - E_F)/kT], \quad (2)$$

$N(E)$  — плотность электронных состояний;  $\mu(E)$  — подвижность носителей заряда.

В модели Мотта — Дэвиса при расчете проводимости по нелокализованным состояниям в случае невырожденного полупроводника ( $f \ll 1$ ) предполагается, что подвижность резко падает при критической энергии  $E_c$  (или  $E_v$ ), а при больших энергиях ( $\mu_0$ ) не зависит от  $E$ . Плотность состояний также предполагается постоянной в этой области энергий ( $N_0$ ). В итоге из (1) получим

$$\sigma = eN_0 \mu_0 kT \exp[-(E_c - E_F)/kT]. \quad (3)$$

Предположение о постоянстве  $N$  и  $\mu$  для неупорядоченных полупроводников, видимо, нельзя считать достаточно удовлетворительным. Оно оправдано в том случае, если рассматривается проводимость по зоне свободных состояний в области, где  $N(E)$  слабо (степенным образом) зависит от  $E$ , например  $N(E) \sim E^{1/2}$ . Случайное поле примеси или структурных несовершенств в неупорядоченных полупроводниках приводит к искривлению зон (рис. 1). При усреднении по всем конфигурациям локальный характер случайного поля "смазывается" и остается не зависящая от координат плотность состояний, отличная от нуля во всех точках, до которых доходят границы искривленных зон [5]. Плотность состояний на хвосте при этом пропорциональна вероятности соответствующих флуктуаций потенциальной энергии. По этой причине она довольно быстро (согласно [1, 4], экспоненциально) спадает в глубь запрещенной зоны, т. е.

$$N(E) = N_v \exp[-(E_v - E)/kT_0], \quad (4)$$

где  $T_0$  — параметр, характеризующий ширину хвоста плотности состояний;  $E_v$  — энергия потолка валентной зоны.

Подвижность носителей заряда в области хвостов плотности состояний также не должна быть постоянной величиной, не зависящей от энергии  $E$ . Неупорядоченный материал представляет собой среду с сильными локальными флуктуациями проводимости. Будем считать, что неоднородность локальной удельной электропроводности  $\sigma(r)$  (или подвижности  $\mu(r)$ ) экспоненциально велика [6]:

$$\sigma(r) = \sigma_0 \exp[-\xi(r)], \quad (5)$$

причем  $-\xi_0 \leq \xi \leq \xi_0$ , где  $\xi_0 \gg 1$ .

При рассмотрении движения зарядов усреднение по конфигурациям примеси или структурных несовершенств производить нельзя, так как соседние локальные участки могут отличаться по целому ряду параметров, определяющих перенос носителей, в частности по подвижности. Расчет проводимости материала, обладающего такими свойствами, позволяет выполнить теория протекания [6]. Она дает возможность сделать выводы об эффективной не зависящей от координаты величине подвижности (проводимости) материала. Согласно ее выводам, проводимость сильно неоднородной среды определяется носителями заряда с энергией вблизи уровня протекания  $E = E_c$ , соответствующего возникновению критического проводящего кластера. При меньших энергиях зоны высокой проводимости не образуют бесконечного кластера, при больших энергиях бесконечные кластеры шунтируются критическим как наиболее низкоомным из бесконечных кластеров. С учетом вышесказанного будем считать, что  $\mu$  (эффективная величина, не зависящая от координаты) отлична от нуля лишь вблизи уровня протекания, т. е.  $\mu = \mu_c$  в интервале  $E_c - kT < E < E_c + kT$ . Функцию распределения носителей по  $E$  в интервале  $E_c - kT < E < E_c + kT$  в первом приближении можно считать постоянной:

$$f(E) \approx \text{const}, \quad E_c - kT < E < E_c + kT,$$

$$f(E)[1 - f(E)] = c = \text{const}. \quad (6)$$

Тогда (1) с учетом (4)–(6) преобразуется к виду

$$\sigma = e\mu_c \int_{E_c - \Delta E}^{E_c + \Delta E} N(E) dE, \quad \Delta E = kT. \quad (7)$$

Интегрируя (7), в итоге получим

$$\sigma = e\mu_c N_v kT_0 \exp[(E_c - E_v)/kT_0] \text{sh} \left( \frac{T}{T_0} \right). \quad (8)$$

При  $T/T_0 \gg 1$

$$\sigma \sim \exp(T/T_0). \quad (9)$$

Это соответствует обратному закону Аррениуса.

Возникает вопрос, может ли дать заметный вклад в проводимость перенос заряда по хвостам плотности, если предположить (в соответствии с Моттом [1]), что подвижность не зависит от координаты, постоянна выше некоторой энергии  $E = E_c$  и равна нулю при  $E < E_c$ . При расчете учтем наличие экспоненциального хвоста плотности состояний (4) у края зоны. Нетрудно показать, что в этом случае с точностью до экспоненциально малого слагаемого (в предположении  $T/T_0 \gg 1$ ) получается выражение вида (3), т. е. нет обратного закона Аррениуса. Такой

результат объясняется тем, что экспоненциальный рост плотности состояний оказывается определяющим ( $T_0 \ll T$ ) по сравнению с больцмановским спадом  $f(E)$ . Таким образом, лишь больцмановский спад концентрации носителей в хвосте плотности состояний не может привести к определяющей роли переноса заряда по уровню протекания, расположенному в области хвоста плотности состояний. Экспоненциальный разброс сопротивлений локальных участков должен быть обусловлен не только больцмановским разбросом концентраций, но и экспоненциальным разбросом подвижностей носителей заряда.

Предположение Мотта ( $\mu = \text{const}$ ) справедливо в случае локального искривления зон, обусловленного заряженными примесями в монокристаллическом полупроводнике. В этом случае при достаточно больших энергиях носителей заряда (больше амплитуды флуктуаций потенциала) наличие заряженных примесей скажется лишь на сечении рассеяния носителей. Однако во многих неупорядоченных материалах энергии носителей, начиная с которой неоднородность полупроводника не проявляется, может не быть вообще, так как соседние локальные участки отличаются по целому ряду параметров. Для анализа движения зарядов в такой системе необходим метод, не использующий усреднения, но позволяющий сделать выводы относительно не зависящей от координаты величины эффективной подвижности и энергетического интервала в плотности состояний, дающего определяющий вклад в проводимость. На наш взгляд, очень продуктивным оказывается подход, основанный на теории протекания. Он позволяет из независимых соображений сделать выводы об эффективной проводимости и подвижности: проводимость среды определяется критическим кластером, движением носителей с энергией вблизи уровня протекания.

Таким образом, делая совершенно оправданное предположение о том, что подвижности носителей заряда соседних участков сильно (экспоненциально) отличаются, и используя затем выводы теории протекания, приходим в итоге к выводу, что температурная зависимость проводимости в такой системе должна иметь вид обратного закона Аррениуса.

В заключение заметим, что согласно (6) мы пренебрегли конкретным видом функции  $f(E)$  в узкой области интегрирования  $\sim 2kT$ . Учет больцмановского вида  $f(E)$  в (1) не меняет основного вывода ( $\ln \sigma \sim T/T_0$ ), однако в выражении для  $\sigma(T)$  появляется множитель вида  $\exp[-(E_c - E_F)/kT]$ . Он описывает изменение концентрации носителей на уровне протекания с энергией активации ( $E_c - E_F$ ). Это означает, что при достаточно низких температурах активационный член может стать определяющим и температурная зависимость будет иметь обычный вид  $\ln \sigma \sim 1/kT$ .

ТермоЭДС. Фрицше [7] получил для термоЭДС общее выражение вида

$$S = -\frac{k}{e} \int \frac{E - E_F}{kT} \frac{\sigma(E)}{\sigma} dE. \quad (10)$$

Подставляя в (10) выражение для  $\sigma(E)$  (1), найдем

$$S = -\frac{k}{e} \frac{\int \mu(E)N(E)[(E - E_F)/kT]f(1-f) dE}{\int \mu(E)N(E)f(1-f) dE}. \quad (11)$$

Для плотности состояний  $N(E)$  возьмем выражение (4), использованное нами при расчете проводимости. С учетом сделанных на основании теории протекания выводов относительно  $\mu$ , а также (6) получим

$$S = - \frac{k}{ekT} \frac{\int_{E_c-kT}^{E_c+kT} e^{-\frac{E_v-E}{kT_0}} (E - E_F) dE}{\int_{E_c-kT}^{E_c+kT} e^{-\frac{E_v-E}{kT_0}} dE} \quad (12)$$

Произведя интегрирование (12), в итоге имеем

$$S = - \frac{k}{e} \left[ \frac{(E_c - kT_0) - E_F}{kT} + \operatorname{cth} \left( \frac{T}{T_0} \right) \right] \quad (13)$$

При  $T/T_0 \gg 1$ ,  $\operatorname{cth} \left( \frac{T}{T_0} \right) \sim 1$

$$S = - \frac{k}{e} \left[ \frac{(E_c - kT_0) - E_F}{kT} + 1 \right] \quad (14)$$

Мы получили знакомое из зонной теории выражение. Такой результат физически понятен. Величина термоЭДС определяется лишь концентрацией основных носителей (либо алгебраической суммой вкладов основных и неосновных носителей, если и те и другие дают сравнимый вклад в проводимость) и слабо зависит от конкретного механизма переноса зарядов. С другой стороны, температурная зависимость проводимости может определяться именно механизмом переноса зарядов.

Сравнение с экспериментом. Анализ экспериментальных результатов, полученных для неупорядоченных материалов разного типа, показал, что

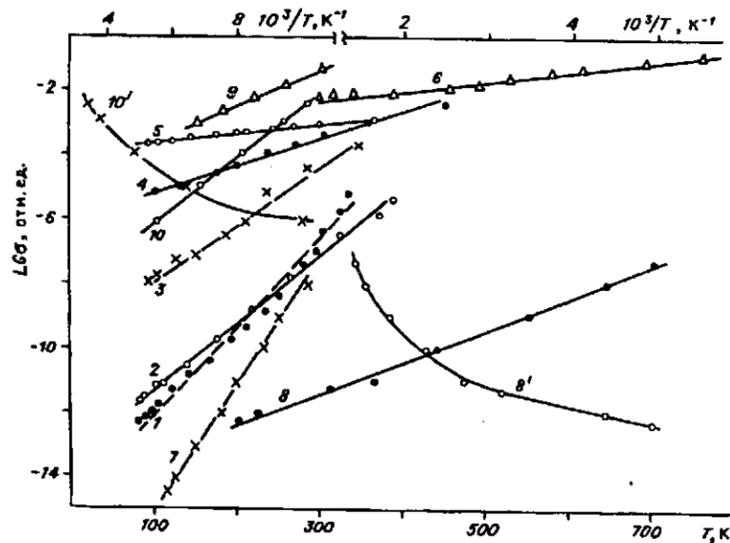


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости:  
 1 —  $\beta$ -В; 2 —  $\beta$ -В:Si; 3 —  $\beta$ -В:Cu; 4 —  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ; 5 —  $\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}$ ; 6 —  $(\text{Pr}_2\text{Se}_3)_x(\text{PbSe})_{1-x}$ ; 7 —  $\text{As}_{30}\text{Te}_{48}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$ ; 8 — алмазные поликристаллические пленки; 9 — PbS; 10 —  $\text{As}_2\text{Te}_3$  (дрейфовая подвижность); 8' и 10'' приведены для сравнения в активационных координатах

Т а б л и ц а 1

Материал	$T_0$ , К	Состояние	Материал	$T_0$ , К	Состояние
As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> [1]	22	Стекло	Fe <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ( $x = 0,05$ ) [12]	145	Аморфное
PbS [3]	35	Поликристаллические пленки	As <sub>2</sub> Te <sub>48</sub> Si <sub>12</sub> Ge <sub>10</sub> [1]	11,2	Стекло
$\beta - V$ [9]	16	Твердый раствор внедрения	Ge <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> [11]	52	Аморфное
$\beta - V : Si$ [9]	20	То же	Алмазные [10]	42	Поликристаллические пленки
$\beta - V : Cu$ [9]	24,6	*	(Pr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (PbSe) <sub>1-x</sub> [8]	124	Твердый раствор замещения, поликристалл
$\beta - V : Te$ [9]	24,6	*			

зависимость вида  $\ln \sigma \sim T/T_0$  выполняется для многих веществ (рис. 2): объемных образцов, твердых растворов (Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(PbSe)<sub>1-x</sub> [8],  $\beta - V$ ;  $\beta - V : Si$ ,  $\beta - V : Cu$ ,  $\beta - V : Te$  [9]; поликристаллических пленок PbS [3] и алмазных поликристаллических пленок [10]; стеклообразных материалов As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [1] и As<sub>30</sub>Te<sub>48</sub>Si<sub>12</sub>Ge<sub>10</sub> [1]; аморфных пленок Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> [11] и Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> [12]. Во всех этих случаях авторы пытались объяснить температурную зависимость проводимости, представляя ее несколькими участками  $\ln \sigma \sim T^{-1}$  с разными энергиями активации либо в области низких температур отыскивая участки, подчиняющиеся закону Мотта:  $\ln \sigma \sim T^{-1/4}$ . Кривые  $\delta'$ ,  $\theta'$  (см. рис. 2) приведены для сравнения в традиционных координатах  $\lg \sigma - 10^3/T$ . Однако видно, что во всем представленном температурном диапазоне, а он достаточно широк (например, для алмазных пленок это от 200 до 700 К), зависимость проводимости от температуры является неактивационной. Она подчиняется обратному закону Аррениуса  $\ln \sigma \sim T/T_0$ . В табл. 1 приведены значения параметра  $T_0$  для разных материалов, рассчитанные по данным рис. 2. Наиболее часто встречаются значения параметра  $T_0$  менее 50 К, хотя возможны и большие значения. Это согласуется с данными, полученными из температурного гашения люминесценции для халькогенидных стеклообразных полупроводников. Обратный закон Аррениуса для квантовой эффективности люминесценции известен давно. В качестве объяснения предложен ряд моделей [13, 14]. Так или иначе все они рассматривают конкуренцию излучательного и безызлучательного каналов рекомбинации с учетом флуктуаций потенциального рельефа, функция распределения которых по величине характеризуется параметром  $T_0$ .

2. Электропроводность при многофононных переходах. В металлооксидных неупорядоченных материалах зависимость проводимости от температуры также имеет вид кривой с убывающей при уменьшении температуры энергией активации. В ряде случаев [15, 16] экспериментальные результаты не удается объяснить в модели переноса малых поляронов. С другой стороны, в [16] для систем (V—P—O) и

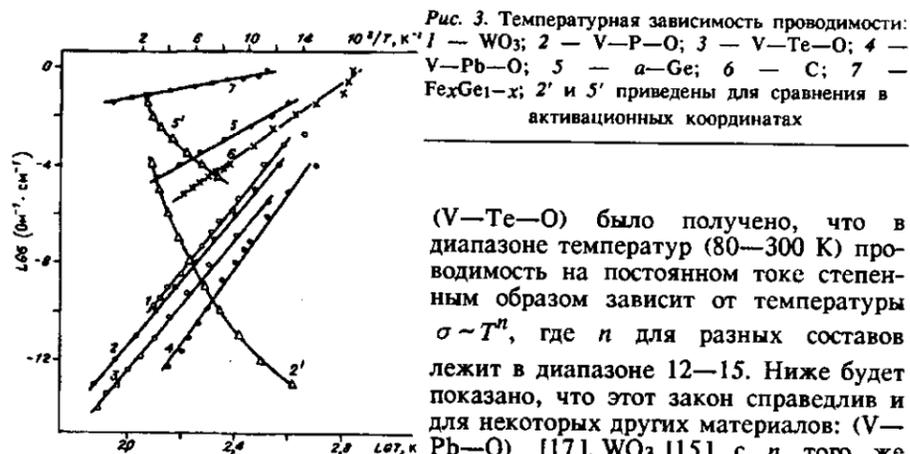


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости: 1 —  $\text{WO}_3$ ; 2 —  $\text{V-Pb-O}$ ; 3 —  $\text{V-Te-O}$ ; 4 —  $\text{V-Pb-O}$ ; 5 —  $\alpha\text{-Ge}$ ; 6 —  $\text{C}$ ; 7 —  $\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}$ ; 2' и 5' приведены для сравнения в активационных координатах

( $\text{V-Te-O}$ ) было получено, что в диапазоне температур (80—300 К) проводимость на постоянном токе степенным образом зависит от температуры  $\sigma \sim T^n$ , где  $n$  для разных составов лежит в диапазоне 12—15. Ниже будет показано, что этот закон справедлив и для некоторых других материалов: ( $\text{V-Pb-O}$ ) [17],  $\text{WO}_3$  [15] с  $n$  того же порядка, а также для некоторых

неупорядоченных сред, не являющихся металлооксидами, где  $n$  существенно меньше [1, 12, 18] (рис. 3). В [16] высказано предположение, что такое поведение проводимости обусловлено многофононным механизмом релаксации энергии, однако осталось неясным, каков в данном случае механизм переноса заряда и почему процесс релаксации энергии является определяющим для вида температурной зависимости проводимости. Вычислим проводимость неупорядоченного материала с учетом многофононных переходов носителей между состояниями. При этом, как и ранее, будем считать, что определяющим механизмом электропроводности является движение носителей по состояниям хвоста плотности. Вычисления произведем из выражения общего вида (1). Для плотности состояний в области хвоста вновь используем выражение (4). Проведем рассуждения, аналогичные приведенным в п. 1. Проводимость неупорядоченного материала с сильными пространственными флуктуациями проводимости определяется носителями, имеющими энергию в узком ( $\pm \Delta E$ ) интервале вблизи уровня протекания  $E_c$ , соответствующего возникновению критического проводящего кластера. Интервал  $\Delta E$  энергий вблизи уровня протекания определяется тем, что вероятность носителя перейти с уровня  $E_c \pm \Delta E$  на уровень протекания  $E_c$  должна уменьшиться не более чем в  $e^{-1}$  раз. Например, в адиабатическом приближении, когда электрон за время, в течение которого существует возбужденное состояние, успевает сделать несколько переходов вперед и назад между двумя ямами, вероятность перехода имеет вид [1]

$$W = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (15)$$

где  $\omega_0$  — частота оптического фонона. Тогда  $\Delta E + kT$ . Интегрирование (7) в этом случае приводит к обратному закону Аррениуса для проводимости (9).

Переход, при котором одновременно испускаются или поглощаются несколько фононов, может иметь большую вероятность, чем прыжок с участием одного фонона. Это возможно в том случае, если радиус локализованного состояния велик, как это имеет место для переходов между состояниями в области хвостов зон. Кроме того, многофононные процессы необходимо учитывать для полярной решетки или для деформаций другого типа, если энергия деформации вокруг каждого центра больше, чем  $\hbar\omega$  [1]. Реализацию такого случая следует ожидать в металлооксидных системах.

Вероятность многофононных переходов вниз вычислена в [19, 20]. При этом для волновых функций использовалось приближение Борна — Оппенгеймера. Вероятность перехода вниз при  $T = 0$  имеет вид

$$W_0 = s \exp(-\gamma p), \quad (16)$$

где  $p = (E_0/\hbar\omega)$  — число испущенных фононов;  $\gamma = \ln(E_0/E_M)^{-1}$ ;  $E_M$  — энергия релаксации;  $E_0$  — энергия перехода;  $s \sim \omega$ .

При конечных температурах  $T \neq 0$   $W_0$  нужно умножить на множитель  $[1 + N(\omega)]^p$ , где  $N(\omega)$  — число фононов частоты  $\omega$  при температуре  $T$ :

$$W_T = \{1 + N(\omega)\}^p W_0 = \left\{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right\}^{-p} W_0. \quad (17)$$

Далее учтем, что скорость переходов с потерей энергии отличается от скорости переходов с приобретением энергии в соответствии с принципом детального равновесия на множитель  $\exp(-\Delta E/kT)$ . В итоге получим следующее выражение для вероятности многофононного перехода вверх при температуре  $T$ :

$$W_{\uparrow} = W_T \nu_e^{-1} e^{-\Delta E/kT} = e^{-\Delta E/kT + \ln W_T \nu_e^{-1}}. \quad (18)$$

Здесь  $\nu_e \sim \frac{2\hbar^2}{mR^2}$  — характерная электронная частота [1];  $R$  — среднее расстояние перехода.

Вероятность переходов падает в  $e^{-1}$  раз для величины  $\Delta E$ , определяемой из

$$-\Delta E/kT + \ln W_T \nu_e^{-1} = -1, \quad \Delta E = kT(\ln W_T \nu_e^{-1} + 1). \quad (19)$$

Нас интересует случай, когда многофононный процесс является определяющим, т. е.  $W_T \nu_e^{-1} \approx 1$ . Тогда

$$\Delta E \approx kT W_T \nu_e^{-1}. \quad (20)$$

Для того чтобы вычислить проводимость  $\sigma$ , нужно вычислить интеграл (7), где  $\Delta E$  определяется (20):

$$\sigma \sim \int_{E_c - \Delta E}^{E_c + \Delta E} N(E) dE \sim \text{sh} \frac{\Delta E}{kT_0} = \text{sh} \frac{T W_T \nu_e^{-1}}{T_0}.$$

В том случае, когда поляризационная энергия, связанная с деформацией решетки, достаточно велика, следует ожидать, что хвосты плотности состояний распространяются далеко в глубь запрещенной зоны, т. е.

параметр  $T_0$  достаточно велик. При температурах, когда выполняется  $\nu_e^{-1} W_T T < T_0$ , получим  $\text{sh} \left( \frac{T W_T \nu_e^{-1}}{T_0} \right) \sim \frac{T W_T \nu_e^{-1}}{T_0}$ . В итоге

$$\sigma \sim \frac{T W_T \nu_e^{-1}}{T_0}. \quad (21)$$

При  $\hbar\omega < kT$

$$W_T = \left( \frac{kT}{\hbar\omega} \right)^p W_0.$$

Тогда

$$\sigma \sim \frac{W_0 \nu_e^{-1}}{T_0} \left( \frac{k}{\hbar\omega} \right)^p T^{p+1} \sim T^n, \quad n = p + 1. \quad (22)$$

При более высоких  $T$  степенная зависимость переходит в экспоненциальную.

*Сравнение с экспериментом.* Анализ экспериментальных результатов показывает, что зависимость вида  $\sigma \sim T^n$  наблюдается для ряда металлооксидных неупорядоченных материалов (см. рис. 3). Однако она имеет место и для неполярных сред. Показатель степени  $n$  в этих случаях значительно меньше (табл. 2). В этом нет ничего удивительного, если учесть, что величина поляризационной энергии может быть значительной и для неполярных решеток, хотя и меньшей по величине.

В заключение отметим, что величина  $\Delta E$  в (18) может отличаться от энергии перехода  $E_0$  на величину добавочной активационной энергии при переходе вниз. Это не приводит к изменению температурной зависимости  $\Delta E$  (20).

Т а б л и ц а 2

Материал	$n$	Состояние
$(V_2O_5)_{40} \times (TeO_2)_{60}$ [16]	14,3	Стекло
$(V_2O_5)_{80} \times (P_2O_5)_{20}$ [16]	14,3	*
$V_2O_5-PbO$ [17]	15,4	*
$WO_3$ [15]	13,6	Аморфное
$Fe_xGe_{1-x}$ ( $x = 0,07$ ) [12]	2	*
C [18]	7,4	
$a-Ge$ [1]	5,7	Аморфное

Таким образом, учет многофононного характера релаксации энергии при движении носителей заряда по перколяционному кластеру приводит к неактивационному (степенному) виду температурной зависимости проводимости в широком диапазоне температур.

3. Электропроводность с переменной длиной прыжка. При низких температурах носители тока будут двигаться между состояниями за счет стимулированных фононами процессов туннелирования. При понижении температуры число и энергия фононов уменьшаются и стимулируемые фононами прыжки с большей энергией становятся все менее выгодными. Для носителей становятся выгодными прыжки на большие расстояния, позволяющие

попасть на узлы, лежащие ближе по энергии, нежели ближайшие соседи. Этот механизм, впервые рассмотренный Моттом, называется прыжковым механизмом проводимости с переменной длиной прыжка.

Вероятность электронного перехода из одного состояния в другое зависит от перекрытия волновых функций, характеризующегося множителем  $\exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a}\right)$ , где  $i$  и  $j$  — начальное и конечное состояния;  $a$  — величина, характеризующая убывание волновой функции, порядка характерного масштаба неоднородностей. Используем для вывода проводимости метод протекания. В таком случае условие связности запишем в виде [6]

$$\frac{2r_{ij}}{a} + \frac{E_{ij}}{kT} \leq \xi, \quad E_{ij} = |E_i - E_j|. \quad (23)$$

Здесь  $\xi$  — параметр, характеризующий локальные флуктуации проводимости (5). Максимальные значения величин  $E_{ij}$  и  $r_{ij}$ , допускаемые условием связности, имеют вид

$$E_{\max} = kT\xi, \quad r_{\max} = \frac{a\xi}{2}. \quad (24)$$

Найдем концентрацию состояний в полосе  $\Delta E = |E - E_c| < E_{\max}$ . Для равномерного распределения плотности состояний в интервале  $\Delta E$  аналогично [6] получим

$$n(\xi) = 2N(E_c) E_{\max} r_{\max}^3 = \frac{1}{a} N(E_c) kT a^3 \xi^4. \quad (25)$$

Здесь  $E_c$  — уровень протекания, которым может являться и уровень Ферми. Для плотности состояний (4) число состояний в интервале  $\Delta E$  найдем из выражения

$$N(\Delta E) = N_v \int_{E_c - \Delta E}^{E_c + \Delta E} e^{-\frac{E_v - E}{kT_0}} dE = 2kT_0 N_v(E_c) \operatorname{sh} \frac{kT\xi}{kT_0}. \quad (26)$$

Однако при  $T\xi < T_0$  получим для  $N(\Delta E)$  то же выражение, что и в случае равномерного распределения плотности состояний. В итоге для  $n(\xi)$  вновь получим выражение (25).

Далее нахождение порогового значения  $\xi_c$  сводится к решению стандартной задачи теории протекания. Требуется найти пороговую концентрацию  $n(\xi) = n_c$ , при которой впервые возникнет протекание. Когда  $n_c$  найдено,

$$\xi_c = \left[ \frac{4n_c}{N(E_c)kT a^3} \right]^{1/4}. \quad (27)$$

Далее посмотрим, какую электропроводность могут обеспечить уровни, попадающие внутрь симметричной относительно  $E_c$  (или  $E_F$ ) полосы  $|E - E_c| \leq E_{\max}$ , где

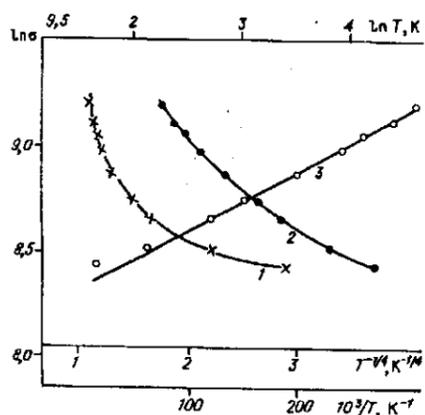


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости аморфных пленок ScCoGe<sub>2</sub> в координатах:  
 1 —  $\ln\sigma \sim T^{-1}$ ; 2 —  $\ln\sigma \sim T^{-1/4}$ ;  
 3 —  $\ln\sigma \sim \ln T$

$$\Delta E = E_{\max} = kT\xi_c = \left[ \frac{4}{N(E_c)a^3} \right]^{1/4} (kT)^{3/4}. \quad (28)$$

Подставляя в (7) в качестве  $N(E)$  выражение (4) и производя интегрирование, получим

$$\sigma = \sigma_0 \operatorname{sh} \left[ \alpha \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/4} \right];$$

$$\sigma_0 = e\mu_c N_v k T_0 \exp[(E_c - E_v)/kT_0]; \quad (29)$$

$$\alpha = \left( \frac{4}{N(E_c)a^3 k T_0} \right)^{1/4}.$$

Нас в данном случае интересует область низких температур. При  $T < T_0 \alpha^{-4/3}$

$$\sigma = \sigma_0 \alpha \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/4} = \sigma'_0 T^p. \quad (30)$$

Таким образом, нами получена при низких температурах  $T$  степенная зависимость проводимости от температуры с показателем степени  $p < 1$ .

*Сравнение с экспериментом.* В [12] приведены результаты измерения температурной зависимости проводимости аморфных пленок ScCoGe<sub>2</sub>, полученных методом дискретного испарения сплавов в вакууме. Результаты приведены в традиционных координатах  $\ln\sigma \sim 10^3/T$  (рис. 4, кривая 1). Зависимость проводимости от температуры в области низких  $T$  (5—100 К) не соответствует ни активационному закону, ни закону Мотта  $\ln\sigma \sim T^{-1/4}$  (см. рис. 4, кривая 2). Как видно из рис. 4 (кривая 3), она хорошо описывается степенным законом  $\sigma(T) \sim T^p$ , где  $p = 0,28$ . (В области более высоких  $T$  зависимость ближе к обратному закону Аррениуса (9),

однако  $T_0$  получается слишком большим:  $\approx 200$  К.) Возникает вопрос, с чем связано отличие показателя степени, полученного в эксперименте:  $p = 0,28$ , от расчетной величины  $p = 0,75$ . Трудности, возникающие здесь, те же, что и при применении закона Мотта. В последнем случае также получается зависимость  $\ln \sigma$  от  $T$  с фиксированным показателем  $(-1/4)$  (для трехмерного случая). В эксперименте для разных материалов получаются значения  $0,18-0,8$  [6]. Предполагается, что эти трудности можно преодолеть, если предположить, что плотность состояний вблизи уровня Ферми имеет особенность в виде провала. Задавая форму провала, можно получить показатель степени  $p$  любой в диапазоне  $0,25-1,0$  [4]. Указывается также на то, что учет многофононных процессов при переносе заряда, возможно, также позволил бы получить показатель  $p$ , меняющийся в более широком пределе [4]. Однако соответствующих расчетов выполнено не было.

Следует отметить еще одно обстоятельство, учет которого может привести к понижению величины показателя  $p$ . Исходя из алгоритма построения перколяционных кластеров, видно, что они должны обладать фрактальной структурой. Число частиц фрактального объекта, находящихся в сфере радиуса  $r$ , определяется выражением  $n(r) = Ar^D$  [21], где  $D$  — фрактальная размерность,  $1 \leq D \leq 3$  для трехмерного случая. Тогда вместо (25) для  $n_c$  получим выражение

$$n_c = \frac{A}{4} N(E_c) a^D \xi_c^{D+1} kT. \quad (31)$$

Соответственно

$$\xi_c = \left[ \frac{4n_c}{AN(E_c)a^D kT} \right]^{\frac{1}{D+1}}; \quad (32)$$

$$\Delta E = kT\xi_c = BT^p; \quad p = \frac{D}{D+1}.$$

В итоге вместо (30) получим

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^p, \quad (33)$$

где  $0,5 \leq p \leq 0,75$ .

**Заключение.** Структура неупорядоченных материалов чрезвычайно сложна и многообразна. В результате флуктуаций плотности материала за счет взаимодействия с  $h\nu$ -состояниями локальных нарушений стехиометрии, неоднородного распределения окислов, межкристаллитных границ и т. д. изменение края зоны проводимости часто не совпадает с изменениями края валентной зоны по амплитуде и фазе. В итоге ширина запрещенной зоны оказывается случайной функцией координаты. Все это должно приводить к сильным пространственным флуктуациям подвижности. Эти флуктуации могут быть очень велики. Действительно, если для монокристаллического образца подвижность, как правило, более

$10-100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , то для материала в неупорядоченном состоянии эффективная подвижность обычно менее  $10^{-1}-10^{-2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Для того чтобы рассчитать проводимость материала, обладающего такими свойствами, необходимо на основании каких-либо соображений сделать выводы относительно эффективной не зависящей от координаты подвижности  $\mu(E)$ . Очень полезным в данном случае оказывается метод теории протекания. Он позволяет сделать вывод об эффективной проводимости и подвижности. Проводимость среды определяется носителями, имеющими энергию в узком интервале  $\Delta E$ , вблизи некоторой энергии  $E_c$  — уровня протекания. Температурную зависимость проводимости неактивационного типа для большого класса материалов можно объяснить тем, что этот уровень оказывается в пределах экспоненциально спадающего в глубь запрещенной зоны хвоста плотности состояний. В модели Мотта считалось, что перенос заряда по хвостам плотности состояний в чистом виде выделить трудно. Причина этого ясна. Разница по энергии между хвостом плотности состояний и зоной нелокализованных состояний невелика, но величина плотности в хвосте быстро уменьшается. Подвижность на краю зоны нелокализованных состояний имеет скачок, а выше, по предположению Мотта, постоянна. Все это приводит к выводу о том, что вклад хвостов плотности в проводимость оказывается экспоненциально малым. Анализ экспериментальных результатов рис. 2—4 с учетом вышеизложенной модели, однако, показывает, что для большого класса неупорядоченных сред определяющим механизмом электропроводности в широком диапазоне температур является движение носителей по состояниям в области экспоненциально убывающих хвостов зон.

Важным является вопрос о физическом смысле параметра  $T_0$ . Согласно предложенной модели, он определяет хвост плотности состояний, регистрируемый в результате термоактивационного эксперимента. Размер хвоста ( $kT_0$ ) в соответствии с табл. 1 для большинства веществ оказывается порядка  $1-5 \cdot 10^{-3}$  эВ (см. п. 1). В оптическом эксперименте для неупорядоченных веществ также проявляется хвост плотности состояний. Этим, в частности, объясняется так называемый край Урбаха в поглощении ряда материалов. Однако параметр, характеризующий спад коэффициента поглощения в глубь запрещенной зоны, существенно больше (например, для халькогенидных стеклообразных полупроводников это  $40-100$  мэВ [4]). Причинами такого отличия могут быть сильное влияние электростатических микрополей, приводящих к существенному сдвигу энергии электронных переходов (эффект Келдыша — Франца), а также то, что основную роль в поглощении играют симметричные (т. е. электростатические) флуктуации [4], в то время как пространственные флуктуации подвижности связаны прежде всего с несимметричными (т. е. упругими) флуктуациями.

Следует также отметить, что в более точной теории возможно появление численного коэффициента в соотношении между  $T_{\text{exp}}$ , определяющим вид температурной зависимости проводимости, и  $T_0$ , определяющим спад плотности состояний.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.—М.: Мир, 1982.—Т. 1; Т. 2.
2. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайпер Р. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников.—М.: Наука, 1981.

3. Gudaev O. A., Malinovsky V. K., Paul E. E., Treshikhin V. A. Nonactivation nature of conductivity in disordered materials // *Solid State Commun.*—1990.—74, N 10.—P. 1169.
4. Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски.—М.: Мир, 1982.
5. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников.—М.: Наука, 1977.
6. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников.—Л.: Наука, 1979.
7. Fritzsche H. // *Solid State Commun.*—1971.—9.—P. 1813.
8. Насибов И. О., Султанов Т. И., Мургузов М. И., Шафагатова Г. Г. Физико-химические и электрофизические свойства твердых растворов  $(\text{Pr}_2\text{Se}_3)_x(\text{PbSe})_{1-x}$  ( $x < 0,05$ ) // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.*—1989.—25, N 4.
9. Голикова О. А., Аманджанов Н., Таджиев А. А. Электрические свойства твердых растворов внедрения на основе  $\beta$ -ромбоэдрического бора // *Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук.*—1989.—N 2.
10. Соколенко Г. А., Ботов А. А., Буйнов Л. Л. и др. Температурные и частотные зависимости электропроводности алмазных пленок // *ФТП.*—1990.—24, вып. 1.
11. Bakirov M. Ya., Nayafov B. A., Mamedov V. S., Madatov B. S. Electrical and optical properties of amorphous  $\text{Ge}_1-x\text{Si}_x$  semiconductors // *Phys. Stat. Sol. (a).*—1989.—114.—P. K45.
12. Миколайчук А. Г., Яцишин С. П., Байцар А. С., Яцишин Б. П. Электрические свойства аморфных пленок, осажденных в полях // *ДАН УССР. Сер. А.*—1989, N 11.
13. Kastner M. Non-radiative recombination at valence-alternation pairs // *J. Phys. C: Solid State Phys.*—1980.—13.—P. 3319.
14. Барановский С. Д., Карпов В. Г. Температурное гашение фотолюминесценции в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // *ФТП.*—1984.—18, вып. 7.
15. Солoduха А. М., Жуков О. К. Электропроводность тонких аморфных слоев слабо восстановленного триоксида вольфрама // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.*—1989.—25, N 1.
16. Shimakava K. On the mechanism of d. c. and a. c. transport in transition metal oxide glasses // *Phil. Mag. B.*—1989.—60, N 3.—P. 377.
17. Калыгина В. М., Гаман В. И., Филатова И. В. и др. Электропроводность стекол системы  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{PbO}$  на постоянном и переменном токе // *Физика и химия стекла.*—1990.—16, N 3.
18. Evans B. L., Nasser G. Y. The d. c. conductivity of carbon films // *Phys. Stat. Sol., A.*—1988.—110, N 1.—P. 165.
19. Robertson N., Fridman L. Non-radiative transitions // *Phil. Mag.*—1976.—33, N 5.—P. 753.
20. Robertson N., Fridman L. Non-radiative transition probabilities // *Phil. Mag.*—1977.—36, N 4.—P. 1013.
21. Жюльен Р. Фрактальные агрегаты // *УФН.*—1989.—157, вып. 2.

*Поступила в редакцию 17 января 1991 г.*

УДК 537.311.322

А. В. Ильинский, М. Б. Мельников  
(Ленинград)

### РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРИ ЭКРАНИРОВАНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ВЫСОКООМНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Введение. В связи с развитием оптоэлектроники сильно повысился интерес к материалам, которые могут составить ее элементную базу. Значительное место среди них занимают высокоомные полупроводники, край фундаментального поглощения которых лежит в видимой, ближней