

ФИЗИКА
PHYSICSУДК 517.958:537.311.1; 621.315.592
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-4-406-414>Поступило в редакцию 16.07.2018
Received 16.07.2018**Н. А. Поклонский, С. А. Вырко, А. И. Ковалев***Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь***ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ПРЫЖКОВОЙ
 ε_2 -ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПО АТОМАМ БОРА
В СЛАБО КОМПЕНСИРОВАННОМ КРЕМНИИ***(Представлено членом-корреспондентом И. О. Троянчуком)*

Аннотация. Рассматривается изоляторная сторона концентрационного фазового перехода изолятор–металл (перехода Мотта) в легированных акцепторами (атомами бора) кристаллах кремния p -типа в условиях стационарной прыжковой электрической проводимости. Атомы бора замещают в кристаллической решетке атомы кремния и могут находиться в одном из трех зарядовых состояний (-1 , 0 , $+1$), а компенсирующая примесь (доноры) находится в зарядовом состоянии $+1$. Распределение атомов примесей по кристаллу предполагается случайным (пуассоновским). Из уровней энергии атомов бора в зарядовых состояниях 0 и -1 формируется A^0 -зона, а из уровней энергии атомов бора в зарядовых состояниях $+1$ и 0 формируется A^+ -зона. Рассчитывается уменьшение энергии активации ε_2 термически ассистированных туннельных переходов (прыжков) дырок между электрически нейтральными атомами бора, т. е. находящимися в зарядовых состояниях 0 . Величина ε_2 примерно равна энергетической ширине щели между A^0 - и A^+ -зонами, т. е. щели Хаббарда. В квазиклассическом приближении показано, что сужение энергетической щели между A^0 - и A^+ -зонами происходит вследствие: 1) формирования из возбужденных квантовых состояний атомов бора в зарядовом состоянии 0 квазинепрерывной зоны разрешенных значений энергии для дырок v -зоны, так что величина смещения потолка v -зоны в глубь запрещенной зоны определяется максимальным радиусом орбиты дырки в атоме бора, не превышающим половины среднего расстояния между ближайшими атомами примесей, 2) расщепления основных (невозбужденных) уровней энергии «молекулярных» пар атомов бора в зарядовых состояниях 0 на триплетное и синглетное состояния двух дырок. Расчеты ε_2 без подгоночных параметров количественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными для p -Si:B.

Ключевые слова: легированный бором кремний, трехзарядные двухуровневые акцепторы, прыжковая миграция дырок, термическая энергия активации, расщепление уровней энергии акцепторов

Для цитирования: Поклонский, Н. А. Термическая энергия активации прыжковой ε_2 -электропроводности по атомам бора в слабо компенсированном кремнии / Н. А. Поклонский, С. А. Вырко, А. И. Ковалев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 4. – С. 406–414. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-4-406-414>

Nikolai A. Poklonski, Sergey A. Vyrko, Alexander I. Kovalev*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus***THERMAL ACTIVATION ENERGY OF HOPPING ε_2 -CONDUCTION VIA BORON ATOMS
IN WEAKLY COMPENSATED SILICON***(Communicated by Corresponding Member Igor O. Troyanchuk)*

Abstract. The insulating side of the concentration insulator–metal phase transition (Mott’s transition) in p -type silicon crystals doped with acceptor (boron atoms) is considered under the conditions of stationary hopping electrical conduction. The boron atoms substitute silicon atoms in the crystal lattice and can be in one of the three charge states (-1 , 0 , $+1$), while the compensating impurity (donors) is in the charge state $+1$. The distribution of impurity atoms is supposed to be random (Poisson’s distribution). The A^0 -band is formed from the energy levels of boron atoms in the charge states 0 and -1 , while

the A^+ -band is formed from the energy levels of boron atoms in the charge states (+1) and (0). The decrease in the activation energy ε_2 of thermally assisted tunneling transitions (hops) of holes between electrically neutral boron atoms, i. e. boron atoms that are in the charge state (0), is calculated. The ε_2 quantity is approximately equal to an energy gap between A^0 - and A^+ -bands, i. e. Hubbard's gap. In the quasi-classical approximation it is shown that the narrowing of the energy gap between A^0 - and A^+ -bands occurs due to: (i) the formation of a quasi-continuous band of allowed energy values for ν -band holes from excited quantum states of boron atoms in the charge state (0), thus the value of the ν -band shift into the band gap is determined by a maximum radius of the hole orbit in a boron atom, which does not exceed the half of the average distance between the nearest impurity atoms, and (ii) the splitting of the ground (non-excited) energy levels of the "molecular" pairs of boron atoms in the charge states (0) into triplet and singlet states of two holes. Calculations of ε_2 without any adjustable parameters are quantitatively agree with the known experimental data on p -Si:B.

Keywords: boron doped silicon, triple-charged two-level acceptors, hopping migration of holes, thermal activation energy, splitting of acceptor energy levels

For citation: Poklonski N. A., Vyrko S. A., Kovalev A. I. Thermal activation energy of hopping ε_2 -conduction via boron atoms in weakly compensated silicon. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 4, pp. 406–414 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-4-406-414>

Введение. При описании состояний и процессов в ковалентных полупроводниковых кристаллах p -типа для достаточно низких температур принимают, что наряду с делокализованными состояниями дырок (т. е. электронных вакансий, квазичастиц) в ν -зоне, имеются и частично локализованные состояния дырок на атомах акцепторной примеси. Дырки перемещаются между акцепторами путем термически активированных (ассистированных) туннельных переходов, что и определяет прыжковую проводимость.

Поясним используемые далее термины [1]. Термическая энергия ионизации (активации) акцептора – это энергия, необходимая для диссоциации связанного состояния дырки на акцепторе при данной температуре вследствие тепловых флуктуаций в кристаллической матрице. Оптическая энергия ионизации – минимальная энергия фотона, необходимая для перевода дырки из связанного (локализованного) состояния на акцепторе в делокализованное состояние ν -зоны кристалла при фиксированном локализуемом дырку потенциале (вследствие принципа Франка–Кондона [2]). Ясно, что термическая энергия активации меньше оптической энергии ионизации акцептора. Боровский радиус орбиты дырки электрически нейтрального водородоподобного акцептора – это характерный размер области кристаллической матрицы, в пределах которой волновая функция (орбиталь) дырки не мала экспоненциально.

На рис. 1 показана схема двух уровней энергии ($E_b > 0$ и $E_t > 0$) трехзарядных акцепторов (атомов бора) в запрещенной энергетической зоне кремния. Уровни энергии E_b и E_t – это центры A^0 - и A^+ -зон атомов бора в кремнии.

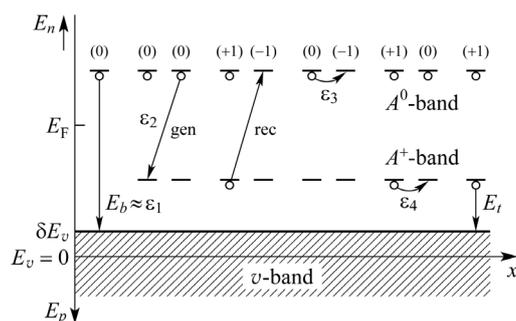


Рис. 1. Схема двух уровней энергии ($E_b > 0$ и $E_t > 0$) трехзарядных атомов бора в окрестности потолка ν -зоны кристаллического кремния. Стрелками показаны переходы дырок (светлые кружки), приводящие к изменению зарядовых состояний атомов бора. Заполненные электронами состояния ν -зоны заштрихованы; за начало отсчета энергии дырок E_p выбран потолок ν -зоны нелегированного кремния ($E_v = 0$); x – ось декартовой системы координат; $\delta E_v < 0$ – порог подвижности дырок ν -зоны (сдвиг потолка ν -зоны $E_v = 0$ в глубину запрещенной зоны); E_F – уровень Ферми (химический потенциал); E_n – одноэлектронная энергия

Fig. 1. Scheme of two energy levels ($E_b > 0$ and $E_t > 0$) of triple-charged boron atoms in the vicinity of the top of the ν -band of crystalline silicon. Arrows show the transitions of holes (light circles), which lead to the change in the charge states of boron atoms. The states of the ν -band filled with electrons are hatched; the reference point of the energy of holes E_p is the top of the ν -band of the undoped silicon ($E_v = 0$); x is the axis of the Cartesian coordinate system; $\delta E_v < 0$ is the mobility threshold for ν -band holes (shift of the top of the ν -band $E_v = 0$ into the band gap); E_F is the Fermi level (chemical potential); E_n is the single-electron energy

Рассмотрим кристаллический кремний p -типа, легированный атомами бора и слабо компенсированный донорами. Условие электрической нейтральности кристаллического образца имеет вид

$$N_{-1} = N_{+1} + KN, \quad (1)$$

где $N = N_{-1} + N_0 + N_{+1}$ – концентрация атомов бора в трех зарядовых состояниях ($-1, 0, +1$); KN – концентрация доноров, целиком находящихся в зарядовом состоянии ($+1$); $0 < K < 1$ – степень компенсации бора донорами; $(1 + K)N$ – концентрация атомов всех примесей. Все атомы примесей считаются неподвижными, но зарядовые состояния атомов бора мигрируют по кристаллу за счет прыжков между ними дырок. Концентрация атомов бора, соответствующая (при температуре $T \rightarrow 0$) фазовому переходу изолятор–металл (переходу Мотта), для $K \ll 1$ в кремнии составляет $N_M \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (см. [3] и цитируемую там литературу). Далее безразмерный параметр Мотта определяется так: $a_H[(1 + K)N]^{1/3}$, где a_H – боровский радиус легирующей водородоподобной примеси в зарядовом состоянии (0).

Феноменологически температурная зависимость удельной электропроводности σ трехмерных образцов p -Si:B на постоянном токе при умеренном легировании бором ($N < N_M$) представляется в виде (см., напр., [4]):

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = \sigma_{01} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right) + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right) + \sigma_{03} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где электропроводность σ_1 обусловлена переходами дырок с акцепторов в зарядовых состояниях (0) в ν -зону, σ_2 определяется переходами дырок между электрически нейтральными акцепторами (переходами одиночных дырок из A^0 - в A^+ -зону), σ_3 связана с термически активированными туннельными переходами (прыжками) дырок в A^0 -зоне с акцепторов в зарядовых состояниях (0) на акцепторы в зарядовых состояниях (-1); предэкспоненциальные множители σ_{01} , σ_{02} , σ_{03} – электропроводности, слабо зависящие от температуры (по сравнению с соответствующими экспонентами); ε_1 , ε_2 и ε_3 – энергии термической активации электропроводностей σ_1 , σ_2 и σ_3 дырок в окрестности температур, где доминируют указанные выше механизмы электропроводности; k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Экспериментальную температурную зависимость σ_2 получают в соответствии с (2) вычитанием из электрической проводимости σ зонной σ_1 и прыжковой σ_3 проводимостей, которые четче, чем σ_2 , аппроксимируются прямыми линиями в полупологарифмическом аррениусовском масштабе ($\ln \sigma - 1/T$). (Отметим, что, как правило, интегральная энергия термической активации $\varepsilon_2(T) = -k_B T \ln(\sigma_2 / \sigma_{02})$ уменьшается при понижении температуры, и кажущаяся линейность зависимости $\ln \sigma_2$ от $1/T$ зачастую обусловлена лишь узостью анализируемого интервала температур (см., напр., [5]).)

Прыжковая электропроводность σ_2 обусловлена прыжками дырок с акцепторов в зарядовом состоянии (0) на ближайšie к ним по расстоянию акцепторы в зарядовом состоянии (0). Последующая миграция дырок осуществляется в A^0 -зоне с энергией активации ε_3 и в A^+ -зоне – с энергией активации ε_4 . Измерения величины σ_2 обычно проводятся при фиксированном внешнем давлении P , температуре T и постоянном числе акцепторов NV в кристаллическом образце кремния объемом V . В этих условиях выражение для σ_2 по аналогии с уравнением Аррениуса можно представить в виде (см., напр., [1]):

$$\sigma_2 = \sigma_{02} \exp[-(h_2 - s_2 T) / k_B T], \quad (3)$$

где $h_2(T) = \varepsilon_2(T) + P\nu_2(T)$ – средняя по объему V образца энтальпия; $\varepsilon_2(T)$ – средняя энергия, необходимая для реализации элементарного акта термически активированного туннелирования дырки между двумя акцепторами в зарядовых состояниях (0); $\nu_2(T)$ – среднее изменение «объема» двух электрически нейтральных акцепторов при прыжке между ними дырки; $s_2(T)$ – средняя колебательная (тепловая) энтропия активации прыжков дырки; конфигурационный вклад в энтропию дырок на акцепторах практически не зависит от температуры, и поэтому включен в предэкспоненциальный множитель σ_{02} .

Температурные зависимости величин $\varepsilon_2(T)$, $\nu_2(T)$ и $s_2(T)$ связаны уравнением (см., напр., [1; 6])

$$T(\partial s_2 / \partial T)_{P,NV} = (\partial \varepsilon_2 / \partial T)_{P,NV} + P(\partial \nu_2 / \partial T)_{P,NV} \quad (4)$$

Из (3) при учете (4) получаем

$$-k_B[\partial \ln(\sigma_2 / \sigma_{02}) / \partial (1 / T)]_{P,NV} = h_2(T) = \varepsilon_2(T) + P\nu_2(T), \quad (5)$$

т. е. производная по $1 / T$ от логарифма отношения σ_2 / σ_{02} пропорциональна энтальпии $h_2(T)$ термической активации прыжковой ε_2 -электропроводности.

Водородоподобные акцепторы в ковалентных кристаллических матрицах являются «жесткими» точечными дефектами [1], так что $E_b > E_t$ и имеет место неравенство $P\nu_2(T) \ll \varepsilon_2(T)$. Тогда по соотношению (5) энтальпия активации прыжков дырок между акцепторами $h_2(T)$ равна термической энергии активации $\varepsilon_2(T)$.

Далее исследуется термическая энергия активации ε_2 переходов дырок между A^0 - и A^+ -зонами Хаббарда атомов бора в кристаллах кремния p -типа, для которых отношение концентрации компенсирующей примеси (доноров) к концентрации легирующей примеси (бора) $K \ll 1$.

Цель работы – учет при расчете ε_2 двух факторов: 1) ограничения числа возможных возбужденных состояний электрически нейтральных легирующих примесей (акцепторов), 2) разности уровней энергии триплетного и синглетного состояний двух дырок в паре ближайших по расстоянию акцепторов в зарядовом состоянии (0) при расчете ε_2 (в [4; 7] учет этих двух факторов в величине ε_2 производился порознь). Конкретно, ниже проведен квазиклассический расчет уменьшения ширины энергетической щели Хаббарда между A^0 - и A^+ -зонами в слабо компенсированном кремнии при увеличении концентрации атомов бора. Считается, что возбужденные квантовые состояния имеют только атомы бора в зарядовом состоянии (0).

Модель концентрационного сужения щели Хаббарда. При прыжковой σ_2 -электропроводности (формула (2), рис. 1) дырка вначале термически возбуждается с акцептора в зарядовом состоянии (0) на ближайший акцептор в зарядовом состоянии (0), так что эти акцепторы переходят в зарядовые состояния (–1) и (+1). Далее дырка либо возвращается обратно, либо зарядовые состояния (–1) и (+1) посредством термически ассистированного туннелирования дырок мигрируют с энергиями активации ε_3 и ε_4 по кристаллу.

Следуя [4], энергию термической ионизации (активации) электрически нейтрального акцептора (из основного, невозбужденного квантового состояния) в кристаллической матрице со статической диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ запишем в виде

$$E_b = I_b \left(1 - \frac{1}{l_m^2} \right) = I_b \left(1 - 2 \frac{a_H}{d_{im}} \right) = I_b - \delta E_\nu, \quad (6)$$

где $I_b = I_H$ – энергия термической ионизации уединенного акцептора в зарядовом состоянии (0) из основного квантового состояния (переход дырки с электрически нейтрального акцептора в ν -зону); число l_m определяется из ограничения (конфайнмента) максимально возможного радиуса орбиты дырки на акцепторе $l_m^2 a_H = d_{im} / 2$ половиной среднего расстояния между ближайшими атомами примесей (акцепторов с концентрацией N и доноров с концентрацией KN) $d_{im} = 0,554[(1 + K)N]^{-1/3}$; $a_H = e^2 / 8\pi\varepsilon I_b$ – боровский радиус; e – элементарный заряд; $\varepsilon_0 = 8,85$ пФ/м – электрическая постоянная; δE_ν – сдвиг потолка ν -зоны в глубь запрещенной зоны кристалла из-за перекрытия орбиталей дырок возбужденных состояний акцепторов в зарядовых состояниях (0) (рис. 2).

Тогда согласно [4] с учетом (6) энергия термической ионизации акцептора в зарядовом состоянии (+1) принимает вид

$$E_t = 0,055E_b = I_t \left(1 - 2 \frac{a_H}{d_{im}} \right), \quad (7)$$

где $I_t = 0,055I_b$ – энергия нейтрализации уединенного акцептора в зарядовом состоянии (+1) (соответствует переходу дырки с атома бора в зарядовом состоянии (+1) в ν -зону).

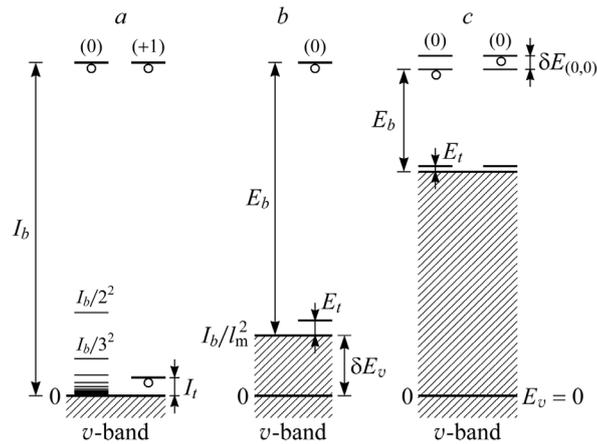


Рис. 2. Схема изменения положения уровней энергии E_b и $E_t = 0,055E_b$ атомов бора (как акцепторов) в запрещенной зоне кремния относительно потолка v -зоны $E_v + \delta E_v$ при увеличении их концентрации: a – уединенные атомы бора в зарядовых состояниях (0) и (+1) с энергиями ионизации $I_b = I_H$ и $I_t = 0,055I_b$ при слабом легировании, светлые кружки – дырки; b – ограничение максимально возможного радиуса орбитали дырки ($l_m^2 a_H = d_{im} / 2$) на акцепторе в зарядовом состоянии (0); c – расщепление $\delta E_{(0,0)}$ уровней энергии двух акцепторов в зарядовых состояниях (0) на расстоянии d_{im} при сильном легировании; δE_v – сдвиг потолка v -зоны из-за перекрытия орбит дырок возбужденных состояний акцепторов в зарядовых состояниях (0)

Fig. 2. Scheme of change of positions of energy levels E_b and $E_t = 0,055E_b$ of boron atoms (as acceptors) in the band gap of silicon relative to the top of the v -band $E_v + \delta E_v$ with their concentration: a – solitary boron atoms in the charge states (0) and (+1) with ionization energies $I_b = I_H$ and $I_t = 0,055I_b$ under light doping, light circles are holes; b – confinement of maximum allowed radius of hole orbital ($l_m^2 a_H = d_{im} / 2$) on acceptor in the charge state (0); c – splitting $\delta E_{(0,0)}$ of energy levels of two acceptors in the charge states (0) positioned at the distance d_{im} under heavy doping; δE_v is the shift of the v -band due to the overlapping of hole orbits of excited states of acceptors in the charge states (0)

Здесь отметим, что при вычислении расстояния d_{im} от данного атома примеси до ближайшего (первого) соседа все примеси рассматривались как газ точечных частиц в кристаллической матрице [8].

На рис. 2 показана схема изменения положения уровней энергии E_b и E_t атомов бора в зарядовых состояниях (0) и (+1) (центров A^0 - и A^+ -зон; см. рис. 1) в запрещенной зоне кремния при увеличении их концентрации.

Отметим, что (6) и (7) отражают «конфайнмент» максимально возможного диаметра орбиты дырки на атоме бора в зарядовом состоянии (0) ближайшими к нему по расстоянию атомами бора (основной примесью) и компенсирующими их донорами.

Разность уровней энергии E_b и E_t при увеличении концентрации основной примеси и степени ее компенсации уменьшается:

$$E_b - E_t = (I_b - I_t) \left(1 - 2 \frac{a_H}{d_{im}} \right).$$

При увеличении концентрации бора происходит расщепление уровней энергии δE в парах бор–бор (т. е. в «молекулярных» парах по терминологии [7]), расположенных в среднем на расстоянии d_{im} . Рассмотрим три случая молекулярных пар атомов бора в зарядовых состояниях (0, -1), (0, 0) и (+1, 0).

1) По аналогии с разностью уровней энергии основного и возбужденного состояний электрона в молекуле H_2^+ [9] запишем расщепление уровней энергии двух акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (-1), находящихся на расстоянии $d_{im} = \rho a_H$, в виде

$$\delta E_{(0,-1)} = \frac{2(JS - B)}{1 - S^2},$$

где $J = -2I_H[1 - \exp(-2\rho)(1 + \rho)] / \rho$; $B = -2I_H(1 + \rho)\exp(-\rho)$; $S = \exp(-\rho)(1 + \rho + \rho^2 / 3)$; $\rho = d_{im} / a_H = 2l_m^2$; $d_{im} = 0,554[(1 + K)N]^{-1/3}$; $I_H = I_b = e^2 / 8\pi\epsilon a_H > 0$ – энергия ионизации акцептора в зарядовом состоянии (0); a_H – боровский радиус – мера пространственной протяженности основного квантового состояния электрически нейтрального акцептора.

2) По аналогии с разностью уровней энергии триплетного и синглетного спиновых состояний двух электронов в молекуле H_2 [10] запишем расщепление уровней энергии двух акцепторов в зарядовых состояниях (0), находящихся на расстоянии $d_{im} = \rho a_H$, в виде

$$\delta E_{(0,0)} = \frac{2(QS^2 - A)}{1 - S^4}, \tag{8}$$

где $Q = 2I_H \frac{1}{\rho} \exp(-2\rho) \left(1 + \frac{5}{8}\rho - \frac{3}{4}\rho^2 - \frac{1}{6}\rho^3 \right)$, $S = \exp(-\rho)(1 + \rho + \rho^2/3)$,

$$A = 2I_H \left\{ \frac{S^2}{\rho} \left[1 + \frac{6}{5}(\gamma + \ln \rho) \right] - \exp(-2\rho) \left(\frac{11}{8} + \frac{103}{20}\rho + \frac{49}{15}\rho^2 + \frac{11}{15}\rho^3 \right) + \frac{6M}{5\rho} [M \text{Ei}(-4\rho) - 2S \text{Ei}(-2\rho)] \right\},$$

$\gamma = 0,57722$, $M = \exp(\rho)(1 - \rho + \rho^2/3)$, $\text{Ei}(x) = -\int_{-x}^{\infty} t^{-1} \exp(-t) dt$.

Согласно (8) величина $\delta E_{(0,0)}$ есть разность энергий триплетного и синглетного спиновых состояний двух дырок на двух акцепторах. (Спиновый магнитный момент дырки равен спиновому магнитному моменту электрона.)

3) По аналогии с разностью уровней энергии возбужденного и основного состояний трех электронов в молекулярном ионе H_2^- [7; 11] запишем расщепление уровней энергии двух акцепторов в зарядовых состояниях (+1) и (0), находящихся на расстоянии $d_{im} = \rho a_H$, в виде

$$\delta E_{(+1,0)} = E_g - E_u,$$

$$E_g = 0,0368 I_H \exp(-1,4886\rho);$$

$$E_u = 4,2 I_H \{ \exp[-1,7773(\rho - 2,33)] - 2 \exp[-0,88865(\rho - 2,33)] \}.$$

Отметим, что $\delta E_{(+1,0)}$ есть разность уровней энергии возбужденного (четного, g) и основного (нечетного, u) квантовых состояний трех дырок на двух акцепторах.

На рис. 3 показана зависимость расщепления уровней энергии δE «молекулярных» пар акцепторов (пар атомов бора) в зарядовых состояниях (0)–(–1), (0)–(0) и (+1)–(0) от безразмерного параметра Мотта $a_H[(1 + K)N]^{1/3}$. Из рисунка видно, что при равных значениях параметра $a_H[(1 + K)N]^{1/3}$ величина $\delta E_{(0,-1)}$, обусловленная конечностью времени локализации дырки на акцепторе в зарядовом состоянии (0) относительно прыжкового перехода на акцептор в зарядовом состоянии (–1), больше, чем величина $\delta E_{(+1,0)}$, обусловленная конечностью времени локализации дырки на акцепторе в зарядовом состоянии (+1) относительно прыжкового перехода на акцептор в зарядовом состоянии (0). Величина $\delta E_{(0,0)}$ относится к энергии активации ε_2 , а величины $\delta E_{(0,-1)}$ и $\delta E_{(+1,0)}$ относятся к энергиям активации ε_3 и ε_4 соответственно (см. также рис. 1).

Из рис. 1 и (2) видно, что в величине энергии термической активации ε_2 электропроводности σ_2 как бы «скрыты» энергии термической активации ε_4 и ε_3 прыжков дырок в A^+ - и A^0 -зоне соответственно. С учетом того, что расчеты [12] величины $\varepsilon_4 \approx \varepsilon_3$ для $K \ll 1$ все еще не находят экспериментальной поддержки, далее использовались экспериментальные данные $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$.

Результаты и их обсуждение. Рассчитывалась величина $\varepsilon_2 - \varepsilon_4$, где ε_4 – энергия термической активации прыжковой проводимости в A^+ -зоне между акцепторами в зарядовых состояниях (+1) и (0), примерно равная энергии активации ε_3 миграции дырок в A^0 -зоне между акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (–1). Конкретно расчет энергии активации $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ проводился с учетом (6)–(8) по формуле

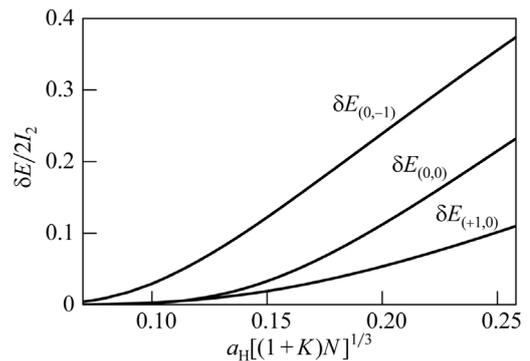


Рис. 3. Зависимость расщепления уровней энергии δE в единицах $2I_2 = 2(I_b - I_l) = 1,89I_b$ от параметра Мотта $a_H[(1 + K)N]^{1/3}$ для молекулярных пар акцепторов: $\delta E_{(0,-1)}$ соответствует зарядовым состояниям (0,–1), $\delta E_{(0,0)}$ – (0,0) и $\delta E_{(+1,0)}$ – (+1,0)

Fig. 3. Dependence of energy level splitting δE in the units of $2I_2 = 2(I_b - I_l) = 1.89I_b$ on the Mott parameter $a_H[(1 + K)N]^{1/3}$ for molecular pairs of acceptors: $\delta E_{(0,-1)}$ corresponds to the charge states (0,–1), $\delta E_{(0,0)}$ corresponds to the charge states (0,0), and $\delta E_{(+1,0)}$ corresponds to the charge states (+1,0)

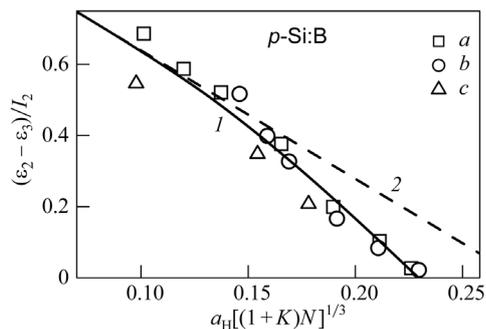


Рис. 4. Зависимость термической энергии активации $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ (в единицах $I_2 = 0,945I_b$) от параметра Мотта $a_H[(1 + K)N]^{1/3}$ для атомов бора в кремнии. Линии – расчет по (9) для степени компенсации бора донорами $K = 0,01$ с учетом (1) и без учета (2) синглет-триплетного расщепления $\delta E_{(0,0)}$ уровней энергии двух атомов бора в зарядовых состояниях (0) по (8); a_H – радиус орбитали дырки уединенного атома бора в зарядовом состоянии (0). Точки – экспериментальные значения $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ из работ: *a* [13], *b* [14] и *c* [15]

Fig. 4. Dependence of thermal activation energy $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ (in the units of $I_2 = 0,945I_b$) on the Mott parameter $a_H[(1 + K)N]^{1/3}$ for boron atoms in silicon. Lines are the calculation using Eq. (9) for compensation ratio of boron by donors $K = 0,01$ taking into account (1) and without taking into account (2) of singlet-triplet splitting $\delta E_{(0,0)}$ of energy levels of two boron atoms in the charge states (0) by Eq. (8); a_H is the radius of hole orbital of a solitary boron atom in the charge state (0). Points are the experimental values of $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ from the works: *a* [13], *b* [14], and *c* [15]

пенсированном кремнии. Образование A^0 - и A^+ -зон обусловлено возможностью каждому атому бора (как примеси замещения в кристаллическом кремнии) пребывать в одном из трех зарядовых состояний $(-1, 0, +1)$. Рассматриваются концентрации бора вплоть до концентраций, соответствующих низкотемпературному фазовому переходу изолятор–металл (переходу Мотта). Принималось, что максимальный радиус орбитали дырки в возбужденном квантовом состоянии электрически нейтрального атома бора не превышает $d_{im} / 2$ – половины среднего расстояния между ближайшими атомами примесей (как легирующей, так и компенсирующей). Влияние возбужденных состояний электрически нейтральных акцепторов на положение A^0 - и A^+ -зон Хаббарда при увеличении уровня легирования сводится к тому, что потолок ν -зоны смещается в глубь запрещенной зоны и щель между ними сужается. Учтено также расщепление основных (невозбужденных) уровней энергии расположенных на расстоянии d_{im} атомов бора в зарядовых состояниях (0) на триплетное и синглетное состояния двух дырок. Считалось, что энергии прыжковой миграции дырок по атомам бора в A^+ -зоне (ε_4) и в A^0 -зоне (ε_3) примерно равны. Результаты расчетов термической энергии активации $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ по предложенной формуле без каких-либо подгоночных параметров количественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными по энергии активации $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ для слабо компенсированных кристаллов *p*-Si:B.

Благодарности. Работа выполнена в рамках программы Республики Беларусь «Маттех».

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_3 = I_2 \left(1 - \frac{1}{l_m^2} \right) - \frac{1}{2} \delta E_{(0,0)}(\rho), \quad (9)$$

где $I_2 = I_b - I_t = 0,945I_b$ – разность уровней энергии атома бора в слабо легированном кристалле; $\delta E_{(0,0)}(\rho)$ – расщепление уровней энергии двух электрически нейтральных атомов бора; $\rho = d_{im} / a_H = 2l_m^2$; $d_{im} = 0,554[(1 + K)N]^{-1/3}$ – среднее расстояние между ближайшими примесями в кристалле; $a_H = e^2 / 8\pi\epsilon_r\epsilon_0 I_b$ – радиус орбитали дырки электрически нейтрального атома бора в кремнии; $\epsilon_r = 11,47$ – относительная диэлектрическая проницаемость кристаллического кремния; $I_b = I_H = 44,39$ мэВ – энергия ионизации уединенного атома бора в зарядовом состоянии (0).

На рис. 4 показана зависимость термической энергии активации $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ переходов дырок между атомами бора (акцепторами) в кристаллическом кремнии от их концентрации N при степени компенсации донорами $K = 0,01$. При увеличении концентрации бора величина $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ уменьшается, что согласуется с известными экспериментальными данными [13–15] для слабо компенсированных кристаллов кремния *p*-типа. Отметим, что переходу изолятор–металл для *p*-Si:B при $K = 0,01$ и концентрации атомов бора (акцепторов) $N = N_M \approx 4 \cdot 10^{18}$ см⁻³ соответствует параметр Мотта $a_H[(1 + K)N_M]^{1/3} \approx 0,23$.

Закключение. Развита квазиклассическая модель уменьшения термической энергии активации прыжковой ε_2 -электропроводности на постоянном токе между зонами Хаббарда (A^0 - и A^+ -зонами) основной легирующей акцепторной примеси – атомов бора в слабо компенсированном кремнии. Образование A^0 - и A^+ -зон обусловлено возможностью каждому атому бора (как примеси замещения в кристаллическом кремнии) пребывать в одном из трех зарядовых состояний $(-1, 0, +1)$. Рассматриваются концентрации бора вплоть до концентраций, соответствующих низкотемпературному фазовому переходу изолятор–металл (переходу Мотта). Принималось, что максимальный радиус орбитали дырки в возбужденном квантовом состоянии электрически нейтрального атома бора не превышает $d_{im} / 2$ – половины среднего расстояния между ближайшими атомами примесей (как легирующей, так и компенсирующей). Влияние возбужденных состояний электрически нейтральных акцепторов на положение A^0 - и A^+ -зон Хаббарда при увеличении уровня легирования сводится к тому, что потолок ν -зоны смещается в глубь запрещенной зоны и щель между ними сужается. Учтено также расщепление основных (невозбужденных) уровней энергии расположенных на расстоянии d_{im} атомов бора в зарядовых состояниях (0) на триплетное и синглетное состояния двух дырок. Считалось, что энергии прыжковой миграции дырок по атомам бора в A^+ -зоне (ε_4) и в A^0 -зоне (ε_3) примерно равны. Результаты расчетов термической энергии активации $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ по предложенной формуле без каких-либо подгоночных параметров количественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными по энергии активации $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ для слабо компенсированных кристаллов *p*-Si:B.

Acknowledgements. The work is supported by the Belarusian National Research Program “Mattekh”.

Список использованных источников

1. Поклонский, Н. А. Термическая активация туннельных переходов электронов и дырок в полупроводниках / Н. А. Поклонский // *Международ. зимняя школа по физике полупроводников 2018*. – СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2018. – С. 32–36.
2. Vanwell, C. T. *Fundamentals of molecular spectroscopy* / C. T. Vanwell, E. M. McCash. – London: McGraw-Hill, 1994. – xii+308 p.
3. Поклонский, Н. А. Электростатические модели концентрационных фазовых переходов изолятор–металл и металл–изолятор в кристаллах Ge и Si с водородоподобными примесями / Н. А. Поклонский, С. А. Вyrko, А. Г. Забродский // *ФТТ*. – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1071–1075.
4. Квазиклассическая модель щели Хаббарда в слабо компенсированных полупроводниках / Н. А. Поклонский [и др.] // *ФТП*. – 2016. – Т. 50, № 3. – С. 302–312.
5. Kajikawa, Y. Analysis of low-temperature data of Hall-effect measurements on Ga-doped *p*-Ge on the basis of an impurity-Hubbard-band model / Y. Kajikawa // *Phys. Status Solidi C*. – 2017. – Vol. 14, N 3–4. – P. 1700071 (9 pp.). <https://doi.org/10.1002/pssc.201700071>
6. Базаров, И. П. Термодинамика / И. П. Базаров. – М.: Высш. шк., 1991. – 376 с.
7. Гинзбург, Л. П. Влияние резонансов на ширину D^- -зоны / Л. П. Гинзбург // *ФТП*. – 1978. – Т. 12, № 3. – С. 564–567.
8. Роль электростатических флуктуаций при переходе от зонной электропроводности к прыжковой в легированных полупроводниках (на примере *p*-Ge:Ga) / Н. А. Поклонский [и др.] // *ФТП*. – 2016. – Т. 50, № 6. – С. 738–750.
9. Блюменфельд, Л. А. Курс квантовой химии / Л. А. Блюменфельд, А. К. Кукушкин. – М.: МГУ, 1980. – 136 с.
10. Давыдов, А. С. Квантовая механика / А. С. Давыдов. – М.: Наука, 1973. – 704 с.
11. Chen, J. C. Y. Interaction potential between the ground states of H and H⁻ / J. C. Y. Chen, J. L. Peacher // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 167, N 1. – P. 30–38. <https://doi.org/10.1103/physrev.167.30>
12. Влияние перекрытия волновых функций примесных центров на энергию активации прыжковой проводимости / А. П. Мельников [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. – 2000. – Т. 71, № 1. – С. 28–33.
13. Верхняя зона Хаббарда и проводимость по примесям некомпенсированного кремния / Е. М. Гершензон [и др.] // *ФТП*. – 1991. – Т. 25, № 1. – С. 160–163.
14. Chroboczek, J. A. Impurity conduction in silicon and effect of uniaxial compression on *p*-type Si / J. A. Chroboczek, F. H. Pollak, H. F. Staunton // *Phil. Mag. B*. – 1984. – Vol. 50, N 1. – P. 113–156. <https://doi.org/10.1080/13642818408238831>
15. Особенности отрицательного магнитосопротивления при проводимости по верхней зоне Хаббарда в *p*-Si(B) / Ф. М. Исмагилова [и др.] // *ФТП*. – 1991. – Т. 25, № 2. – С. 255–261.

References

1. Poklonski N. A. Thermal activation of tunneling transitions of electrons and holes in semiconductors. *Mezhdunarodnaya zimnyaya shkola po fizike poluprovodnikov 2018 [Proceedings of the International Winter School on Semiconductor Physics 2018]*. Saint-Petersburg, Ioffe Institute, 2018, pp. 32–36 (in Russian).
2. Banwell C. T., McCash E. M. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. London, McGraw-Hill, 1994. xii+308 p.
3. Poklonski N. A., Vyrko S. A., Zabrodskii A. G. Electrostatic models of insulator–metal and metal–insulator concentration phase transitions in Ge and Si crystals doped by hydrogen-like impurities. *Physics of the Solid State*, 2004, vol. 46, no. 6, pp. 1101–1106. <https://doi.org/10.1134/1.1767252>
4. Poklonski N. A., Vyrko S. A., Kovalev A. I., Zabrodskii A. G. A quasi-classical model of the Hubbard gap in lightly compensated semiconductors. *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 3, pp. 299–308. <https://doi.org/10.1134/s1063782616030192>
5. Kajikawa Y. Analysis of low-temperature data of Hall-effect measurements on Ga-doped *p*-Ge on the basis of an impurity-Hubbard-band model. *Physica Status Solidi C*, 2017, vol. 14, no. 3–4, pp. 1700071 (9 pp.). <https://doi.org/10.1002/pssc.201700071>
6. Bazarov I. P. *Thermodynamics*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1991. 376 p. (in Russian).
7. Ginzburg L. P. Influence of resonances on the width of a D^- band. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov [Physics and technology of semiconductors]*, 1978, vol. 12, no. 3, pp. 326–327 (in Russian).
8. Poklonski N. A., Vyrko S. A., Poklonskaya O. N., Zabrodskii A. G. Role of electrostatic fluctuations in doped semiconductors upon the transition from band to hopping conduction (by the example of *p*-Ge:Ga). *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 6, pp. 722–734. <https://doi.org/10.1134/s1063782616060191>
9. Blyumenfel'd L. A., Kukushkin A. K. *Course of Quantum Chemistry*. Moscow, Moscow State University Publ., 1980. 136 p. (in Russian).
10. Davydov A. S. *Quantum Mechanics*. Oxford, Pergamon Press, 1976. xiv+636 p.
11. Chen J. C. Y., Peacher J. L. Interaction potential between the ground states of H and H⁻. *Physical Review*, 1968, vol. 167, no. 1, pp. 30–38. <https://doi.org/10.1103/physrev.167.30>
12. Mel'nikov A. P., Gurvich Yu. A., Shestakov L. N., Gershenzon E. M. Effects of the overlap between wave functions of impurity centers on the activation energy of hopping conduction. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2000, vol. 71, no. 1, pp. 17–20. <https://doi.org/10.1134/1.568267>
13. Gershenzon E. M., Gurvich Yu. A., Mel'nikov A. P., Shestakov L. N. Upper Hubbard band and conduction involving impurities in uncompensated silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov [Physics and technology of semiconductors]*, 1991, vol. 25, no. 1, pp. 95–97 (in Russian).

14. Chroboczek J. A., Pollak F. H., Staunton H. F. Impurity conduction in silicon and effect of uniaxial compression on p -type Si. *Philosophical Magazine B*, 1984, vol. 50, no. 1, pp. 113–156. <https://doi.org/10.1080/13642818408238831>

15. Ismagilova F. M., Litvak-Gorskaya L. B., Lugovaya G. Ya., Trofimov I. E. Characteristics of a negative magnetoresistance due to conduction in the upper Hubbard band of p -type Si:B. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov [Physics and technology of semiconductors]*, 1991, vol. 25, no. 2, pp. 154–157 (in Russian).

Информация об авторах

Поклонский Николай Александрович – д-р физ.-мат. наук, профессор. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: poklonski@bsu.by.

Вырко Сергей Александрович – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vyrko@bsu.by.

Ковалев Александр Игоревич – аспирант. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kovalev.aleksand@gmail.com.

Information about the authors

Poklonski Nikolai Alexandrovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: poklonski@bsu.by.

Vyrko Sergey Alexandrovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vyrko@bsu.by.

Kovalev Alexander Igorevich – Postgraduate student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kovalev.aleksand@gmail.com.