

Квазиклассическая модель щели Хаббарда в слабо компенсированных полупроводниках

© Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.И. Ковалев, А.Г. Забродский*

Белорусский государственный университет,
220030 Минск, Республика Беларусь

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: poklonski@bsu.by

(Получена 3 августа 2015 г. Принята к печати 8 сентября 2015 г.)

Предложен квазиклассический метод расчета сужения энергетической щели Хаббарда между акцепторными зонами A^0 и A^+ в дырочном полупроводнике (или донорными зонами D^0 и D^- в электронном полупроводнике), который определяет явление перехода полупроводника из изоляторного состояния в металлическое при увеличении уровня легирования. Основная (легирующая) примесь может находиться в одном из трех зарядовых состояний $(-1, 0, +1)$, а компенсирующая — в состояниях $(+1)$ или (-1) . Распределение примесей по кристаллу предполагается случайным, ширина зон (уровней) Хаббарда — много меньшей ширины щели между ними. Показано, что сужение щели Хаббарда происходит вследствие формирования из возбужденных состояний электрически нейтральных акцепторов (или доноров) квазинепрерывной зоны разрешенных значений энергии для дырок (или электронов). Эта квазинепрерывная зона сливается с потолком валентной зоны (v -зоны) для акцепторов (с дном зоны проводимости (c -зоны) для доноров), т.е. потолок v -зоны для полупроводника p -типа проводимости (дно c -зоны для полупроводника n -типа проводимости) „смещается“ в глубь запрещенной зоны. Величина этого смещения определяется максимальным радиусом боровской орбиты возбужденного состояния электрически нейтрального атома основной примеси, не превышающим половины среднего расстояния между ближайшими примесями. Увеличение концентрации легирующей примеси приводит к тому, что оба энергетических уровня Хаббарда становятся более „мелкими“, а щель между ними сужается. Выведены аналитические формулы, описывающие термически активированный прыжковый переход дырок (или электронов) между зонами Хаббарда. Выполненные на их основе расчеты сужения щели при увеличении уровня легирования, проявляющегося в уменьшении величины энергии активации ε_2 , согласуются с известными экспериментальными данными для слабо компенсированных кристаллов p -кремния, легированного бором, и n -германия, легированного сурьмой.

1. Введение

Распространенными модельными системами для теоретического и экспериментального исследования щели Хаббарда по особенностям низкотемпературной электропроводности являются ковалентные кристаллические полупроводники, легированные водородоподобными атомами примесей (см., например, [1–7]).

Согласующаяся со всей совокупностью известных экспериментальных данных удельная электропроводность σ трехмерных образцов таких систем на постоянном токе при низких температурах T имеет вид [8] (см. рис. 1)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = \sigma_{01} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right) + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right) + \sigma_{03} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где ρ — удельное электрическое сопротивление, $\sigma_{01} = 1/\rho_{01}$, $\sigma_{02} = 1/\rho_{02}$, $\sigma_{03} = 1/\rho_{03}$ — электропроводности, экстраполированные к нулю обратной температуры ($1/T \rightarrow 0$), слабо зависящие от температуры (по сравнению с соответствующими экспонентами); σ_1 обусловлена переходами дырок с акцепторов в валентную зону (v -зону) (электронов с доноров в зону проводимости (c -зону)), σ_2 определяется переходами дырок

(электронов) между зонами Хаббарда (дырок из A^0 - в A^+ -зону для акцепторов, электронов из D^0 - в D^- -зону для доноров — см. рис. 2), σ_3 связана с термически активированными туннельными переходами (прыжками) дырок между акцепторами в A^0 -зоне (электронов между донорами в D^0 -зоне); ε_1 , ε_2 и ε_3 — энергии термической активации электропроводности дырок или электронов в окрестности температур T_1 , T_2 и T_3 , где доминируют указанные выше механизмы электропроводности; k_B — постоянная Больцмана, $k_B T$ — тепловая энергия. Заметим, что σ_{01} и σ_{02} слабо (степенным образом) зависят от концентрации легирующих примесей, в то время как σ_{03} экспоненциально зависит от концентрации легирующей примеси, определяющей вероятность туннелирования между локализованными состояниями. Температурную зависимость σ_2 в эксперименте часто получают в соответствии с формулой (1) вычитанием из суммарной электрической проводимости σ зонной, σ_1 , и прыжковой, σ_3 , проводимостей, которые более надежно аппроксимируются прямыми линиями в аррениусовском масштабе ($\ln \sigma - 1/T$). При самых низких температурах режим прыжковой проводимости σ_3 по ближайшим соседям (nearest neighbor hopping, NNH) сменяется режимом прыжков с „переменной“ длиной (variable range hopping, VRH), который идентифицируется по уменьшающейся с понижением температуры энер-

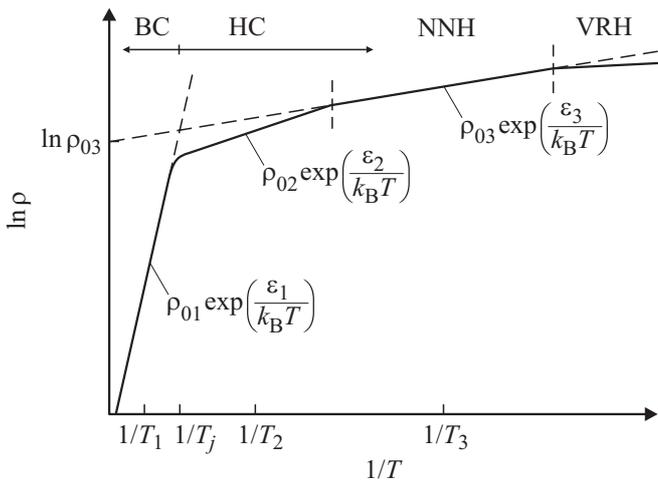


Рис. 1. Схема зависимости логарифма удельного сопротивления на постоянном токе, $\ln \rho$, кристаллического полупроводника p -типа проводимости от обратной температуры, $1/T$. Выделены участки преобладания различных режимов переноса дырок: BC — зонная проводимость, ионизация акцепторов с термическим забросом (энергия активации ϵ_1) дырок в зону разрешенных энергий (v -зону кристаллической матрицы); HC — прыжковая проводимость; NNH — прыжковая электропроводность (в окрестности температуры T_3) между ближайшими по расстоянию акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1), VRH — прыжковая электропроводность с переменной длиной прыжка и уменьшающейся с понижением температуры энергией активации.

гии активации как $\epsilon_3 \propto T^{3/4}$ по Мотту [5] и $\epsilon_3 \propto T^{1/2}$ по Эфросу—Шкловскому [4].

Предметом настоящей работы является исследование концентрационного поведения щели Хаббарда по определяемой ею термической энергии активации ϵ_2 перехода дырок (или электронов) между зонами Хаббарда. Рассматриваются слабо компенсированные полупроводники, в которых отношение концентрации неосновной (компенсирующей) примеси к концентрации основной (легирующей) примеси $K \ll 1$.

Основные эмпирические особенности проводимости σ_2 [2–6] состоят в следующем: 1) наблюдается лишь при малых и умеренных степенях компенсации немного выше $K \approx 0.5$; 2) имеет место лишь в ограниченном диапазоне изменения концентрации легирующей примеси (в пределах примерно одного порядка), непосредственно предшествующем критической концентрации для перехода изолятор—металл (перехода Мотта [1]); 3) характеризуется практически постоянной величиной предэкспоненты σ_{02} , близкой к моттовской минимальной металлической проводимости в c - или v -зоне; 4) принято считать, что энергия термической активации ϵ_t для миграции по верхней (t) зоне Хаббарда много меньше, чем энергия активации $\epsilon_b \equiv \epsilon_3$ для прыжков по нижней (b) зоне Хаббарда.¹

¹ Далее нижние зоны Хаббарда (A^0 для акцепторов, D^0 для доноров) называются также b -зонами, а верхние зоны (A^+ для акцепторов, D^- для доноров) — t -зонами.

Цель настоящей работы — на основе учета возбужденных состояний электрически нейтральных основных (легирующих) примесей в квазиклассическом приближении и результатов, достигнутых в последние годы в области теоретического исследования ионизационного равновесия в исследуемых системах, провести аналитический и численный расчет уменьшения ширины энергетической щели Хаббарда (между A^0 - и A^+ -зонами для акцепторов или D^0 - и D^- -зонами для доноров) в слабо компенсированных кристаллических ковалентных полупроводниках при увеличении концентрации примесей.

Представления о возбужденных состояниях атомов примесей ранее привлекались для объяснения разнообразных проявлений эффекта уменьшения термической энергии ионизации примесей с увеличением уровня легирования. Так, в работе [9] расчетным путем впервые

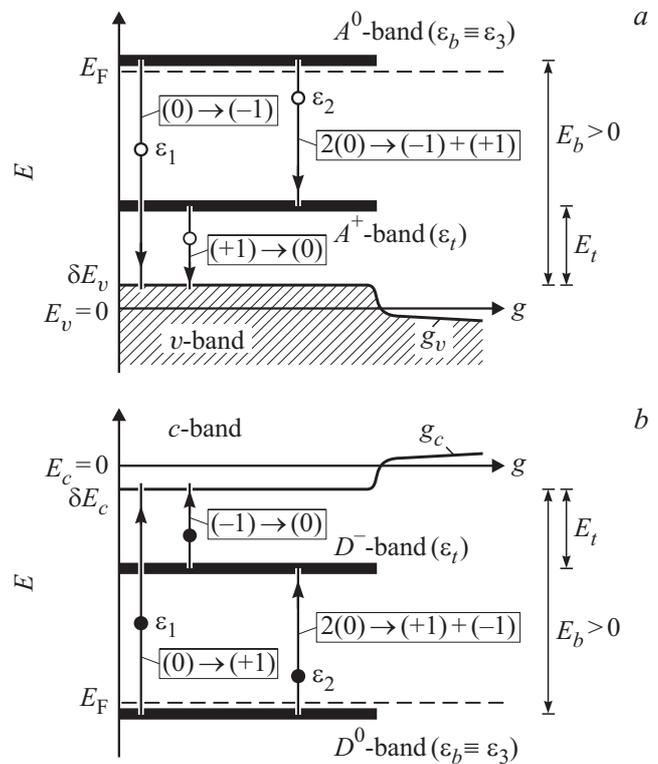


Рис. 2. A^0 -, A^+ -зоны акцепторов в запрещенной зоне полупроводника p -типа проводимости (а) и D^0 -, D^- -зоны доноров в полупроводнике n -типа проводимости (б) на зонной диаграмме (зависимости плотности состояний g_v , g_c для v - и c -зон от одноэлектронной энергии E). Стрелки показывают переходы дырок (светлые кружки) и электронов (темные кружки), приводящие к изменению зарядовых состояний акцепторов и доноров. Показаны „смещения“ потолка v -зоны $\delta E_v > 0$ и дна c -зоны $\delta E_c < 0$ из-за перекрытия возбужденных состояний электрически нейтральных примесей; E_F — уровень Ферми (химический потенциал), $E_b - E_t$ — энергетическая щель между нижней и верхней зонами примесей. Указаны энергии активации прыжковой электропроводности в примесных зонах: $\epsilon_b \equiv \epsilon_3$ для A^0 - и D^0 -зон, ϵ_t для A^+ - и D^- -зон. Заполненные электронами состояния v -зоны заштрихованы.

показано, что ограничение числа возбужденных состояний электрически нейтральных водородоподобных доноров (или акцепторов) при увеличении их концентрации в полупроводнике может приводить к убыванию термической энергии ионизации этих примесей. Впоследствии методами низкотемпературной фотолюминесценции наблюдалось уменьшение разности энергий возбужденного и основного состояний акцепторных атомов бора в p -Si при увеличении концентрации бора вплоть до перехода кремния из изоляторного состояния в металлическое [10]. Возбужденные состояния примесей использовались [11] для объяснения зависимости термической энергии ионизации водородоподобных доноров (S, Se) от уровня легирования в слабо компенсированных кристаллах n -GaAs (при ионизации доноры переходят из электрически нейтрального состояния в положительно заряженное). Однако возможность существования отрицательно заряженных доноров не обсуждалась. Наконец, учет возбужденных состояний простых водородоподобных примесей с одним локализованным электроном (или одной дыркой) при объяснении особенностей фотопроводимости слабо легированных полупроводниковых кристаллов применен в [12].

Для описания низкотемпературной электропроводности кристаллов n -Ge:Sb в работе [8] введено понятие электрической проводимости σ_2 с термической энергией активации ε_2 , которая была интерпретирована Моттом (см. [1,5] и цитируемую там литературу) как переход электрона между двумя электрически нейтральными донорами с образованием двух противоположно заряженных ионов (см. рис. 1). Именно в [8] было впервые описано экспериментально наблюдаемое уменьшение величины ε_2 при увеличении степени легирования. Впоследствии было развито много конкурирующих моделей объяснения этого эффекта (см., например, [1–5,13,14]), которые, однако, при количественном сопоставлении расчетов с экспериментальными данными требовали использования подгоночных параметров. Были также предложены модели уменьшения ε_2 за счет эффектов экранирования ионов примесей [15] и образования электрического диполя [16] при каждом акте перехода дырки (или электрона) между двумя электрически нейтральными примесями. Однако эти модели более обоснованы для полупроводников с умеренной степенью компенсации, $K \approx 0.5$, когда среднее расстояние между электрически нейтральными и заряженными примесями примерно одинаково, а радиус экранирования (по Дебаю–Хюккелю) кулоновского поля иона минимален [17].

Настоящая работа имеет следующую структуру. Сначала рассматривается полупроводник p -типа проводимости с прыжковой миграцией дырок в A^0 - и A^+ -зонах, а затем полупроводник n -типа с прыжковой миграцией электронов в D^0 - и D^- -зонах. При этом результаты исследований [9,11], выполненных для легирующих примесей с двумя возможными зарядовыми состояниями

((0, -1) или (0, +1) для акцепторов и доноров соответственно), обобщаются на случай, когда они могут находиться в трех зарядовых состояниях (-1, 0, +1). Следуя [18], считаем, что возбужденные состояния имеют только электрически нейтральные акцепторы (или доноры). С целью доведения результата до аналитического выражения далее проводится рассмотрение „узких“ A^0 - и A^+ -зон (или D^0 - и D^- -зон), ширина которых меньше тепловой энергии $k_B T_2$ и энергетической щели $E_b - E_t$ между нижней (b) и верхней (t) зонами Хаббарда.

2. Ионизационное равновесие между A^0 - и A^+ -зонами акцепторов

Рассмотрим кристаллический полупроводник p -типа проводимости, умеренно легированный акцепторами и слабо компенсированный донорами. Условие электрической нейтральности при наличии A^0 - и A^+ -зон имеет вид

$$N_{-1} = N_{+1} + KN_a, \quad (2)$$

где $N_a = N_{-1} + N_0 + N_{+1}$ — суммарная концентрация акцепторов в возможных зарядовых состояниях $Z = -1, 0, +1$, KN_a — концентрация компенсирующих доноров, которые находятся в зарядовом состоянии (+1), $0 < K < 1$ — степень компенсации.

Заметим: несмотря на то что полупроводники с трехзарядными примесями или собственными дефектами структуры давно используются с целью реализации на их основе элементов функциональной электроники [19–21], фундаментальная роль возбужденных состояний таких примесей в электрических и оптических свойствах полупроводников все еще остается слабо изученной (см., например, [22,23]).

Обратимся к зонной схеме умеренно легированного полупроводника p -типа проводимости. Уровни энергии акцепторов будем отсчитывать от потолка v -зоны ($E_v = 0$) нелегированного кристалла (рис. 2, а). Переход акцептора из нейтрального (0) в отрицательно заряженное (-1) состояние вследствие тепловой эмиссии дырки из A^0 - в v -зону сопровождается поглощением энергии $E_b > 0$. Переход акцептора из положительно заряженного (+1) в нейтральное (0) состояние сопровождается поглощением энергии $E_t > 0$ (эмиссия дырки из A^+ - в v -зону). Прыжковый переход дырки между двумя электрически нейтральными акцепторами с превращением их в пару отрицательно и положительно заряженных ионов сопровождается поглощением энергии $E_b - E_t > 0$. В силу принципа детального термодинамического равновесия энергия $E_b - E_t$ выделяется при „рекомбинации“ пары зарядовых состояний (+1) и (-1) акцепторов и превращении их в два электрически нейтральных состояния акцепторов.

Для узких A^0 - и A^+ -зон концентрация акцепторов в зарядовом состоянии $Z = -1, 0, +1$ есть [18,24]

$$N_Z = N_a f_Z, \quad (3)$$

где обратные функции распределения $1/f_Z$ акцепторов по зарядовым состояниям имеют вид

$$\begin{aligned} f_{-1}^{-1} &= 1 + \beta_b \exp\left[\frac{E_F^{(v)} + E_b}{k_B T}\right] \\ &\quad + \frac{\beta_b}{\beta_t} \exp\left[\frac{E_b + E_t + 2E_F^{(v)}}{k_B T}\right], \\ f_0^{-1} &= 1 + \frac{1}{\beta_b} \exp\left[\frac{-(E_F^{(v)} + E_b)}{k_B T}\right] + \frac{1}{\beta_t} \exp\left[\frac{E_F^{(v)} + E_t}{k_B T}\right], \\ f_{+1}^{-1} &= 1 + \beta_t \exp\left[\frac{-(E_F^{(v)} + E_t)}{k_B T}\right] \\ &\quad + \frac{\beta_t}{\beta_b} \exp\left[\frac{-(E_b + E_t + 2E_F^{(v)})}{k_B T}\right], \end{aligned} \quad (4)$$

$E_F^{(v)} = (\delta E_v - E_F) < 0$ — энергия уровня Ферми в запрещенной зоне, $\delta E_v > 0$ — „смещение“ потолка v -зоны в глубь запрещенной зоны из-за перекрытия орбиталей возбужденных состояний электрически нейтральных акцепторов, $E_F > 0$ — уровень Ферми (химический потенциал), отсчитанный от потолка v -зоны ($E_v = 0$) нелегированного полупроводника; $E_b > 0$, $E_t > 0$ — уровни акцепторов; $\beta_b = \beta_0/\beta_{-1}$, $\beta_t = \beta_0/\beta_{+1}$ — факторы вырождения уровней, в частности для атомов бора в системе Si:B, следуя [25], имеем: $\beta_b = 4$, $\beta_t = 1/4$.

При учете возбужденных состояний только электрически нейтральных акцепторов в (4) необходимо величину β_0 заменить на величину [18,26,27]

$$\beta_0(l_m) = \beta_0 \sum_{l=1}^{l_m} l^2 \exp\left[\frac{(1-l^2)E_b}{l^2 k_B T}\right], \quad (5)$$

где $l_m \geq 1$ — наибольшее число возможных возбужденных состояний среднестатистического акцептора в зарядовом состоянии (0).

Далее, при рассмотрении энергетической щели между зонами Хаббарда число возбужденных состояний l_m , которые еще можно отнести к дискретному спектру энергий электрически нейтрального акцептора, определяется из условия равенства радиуса орбиты дырки $l_m^2 a_H$ в возбужденном состоянии половине среднего расстояния между ближайшими примесными атомами $d/2$ и используется как непрерывная величина (см. также [9,27]):

$$l_m = [(d/2)/a_H]^{1/2} \geq 1. \quad (6)$$

В формуле (6) радиус a_H боровской орбиты (см., например, [28]) дырки водородоподобного акцептора

(электрона донора) определяется потенциалом ионизации $I_b = e^2/(8\pi\epsilon_r\epsilon_0 a_H)$ одиночного (уединенного) атома примеси в электрически нейтральном состоянии; e — элементарный заряд, ϵ_r — относительная статическая диэлектрическая проницаемость кристаллической матрицы, ϵ_0 — электрическая постоянная. (Сложная структура v -зоны и наличие в ней легких и тяжелых дырок [29], а также многодолинный характер c -зоны [4] в кремнии и германии в нашей модели не учитываются). Среднее расстояние между ближайшими примесными атомами при их случайном распределении в кристалле есть

$$d = \int_0^\infty r \mathcal{P}(r) dr \approx 0.554[(1+K)N_a]^{-1/3}, \quad (7)$$

где $\mathcal{P}(r) dr = 4\pi r^2(1+K)N_a \exp[-4\pi r^3(1+K)N_a/3] dr$ — пуассоновская вероятность [30] того, что ближайший к данному (выделенному) примесному атому другой примесный атом (акцептор или донор) расположен на расстоянии от r до $r + dr$, а в шаре объемом $4\pi r^3/3$ с центром на выделенном примесном атоме нет других примесных атомов.

Заметим, что, как следует из формул (6) и (7), максимальное число возбужденных состояний акцепторов $l_m = \{0.277[(1+K)N_a]^{-1/3}/a_H\}^{1/2} = 1$, т.е. ситуация, когда среднестатистический акцептор ионизован, достигается для $K = 0.01$ при $a_H N_a^{1/3} = 0.278$, что близко к экспериментальному критерию $a_H N^{1/3} \approx 0.25$ концентрационного фазового перехода изолятор–металл (перехода Мотта) (см., например, [1,5,31]).

Принципиальный момент нашей модели состоит в следующем: влияние возбужденных состояний электрически нейтральных акцепторов на положение двух энергетических уровней (зон) Хаббарда E_b и E_t сводится к тому, что уровни становятся более „мелкими“ при увеличении концентрации акцепторов из-за смещения потолка v -зоны $\delta E_v = I_b/l_m^2$ в глубь запрещенной зоны (ср. с работами [7,32,33]):

$$\begin{aligned} E_b &= I_b - \delta E_v = \left(1 - \frac{1}{l_m^2}\right) I_b, \\ E_t &= 0.055 E_b = \left(1 - \frac{1}{l_m^2}\right) I_t, \end{aligned} \quad (8)$$

где $I_b > 0$ и $I_t > 0$ — энергии, необходимые для перехода дырки с уединенного (одиночного) нейтрального (индекс b) и с уединенного положительно заряженного (индекс t) акцепторов в v -зону; $I_b \equiv I_H = e^2/(8\pi\epsilon_r\epsilon_0 a_H)$ — боровская энергия одиночного акцептора.

Тогда из (8) для энергетической щели между A^0 - и A^+ -зонами получаем:

$$(E_b - E_t)_a = \left(1 - \frac{1}{l_m^2}\right) I_2 \geq 0, \quad (9)$$

где, согласно [2,34,35], энергетическая щель между зонами (точнее, уровнями) Хаббарда для одиночного

(уединенного) акцептора $I_2 = I_b - I_t = 0.945I_b$, причем $I_t/I_b = 0.055$.

Отметим, что формула (8) предсказывает уменьшение как энергии перехода дырок E_b из A^0 -зоны, так и энергии перехода дырок E_t из A^+ -зоны в v -зону при увеличении N_a для $K \ll 1$, так что обе величины E_t и E_b обращаются в нуль при $a_H N_a^{1/3} = 0.278$, когда $l_m = 1$. При записи формул (8) и (9) принималось, что $E_t/E_b = I_t/I_b = 0.055$, т.е. как и для уединенного акцептора.

С учетом формул (6) и (7) в выражении (5) величину l_m считаем непрерывной. Тогда формула (5) может быть приближенно записана в виде

$$\frac{\beta_0(l_m)}{\beta_0} \approx 1 + \int_1^{l_m} l^2 \exp\left[\frac{(1-l^2)E_b}{l^2 k_B T}\right] dl, \quad (10)$$

где энергия ионизации электрически нейтрального акцептора E_b определяется формулой (8).

Согласно формуле (8) с учетом (6) и (7), смещение $\delta E_v > 0$ потолка v -зоны в глубь запрещенной зоны (рис. 2) из-за перекрытия орбиталей возбужденных состояний электрически нейтральных водородоподобных акцепторов есть

$$\frac{\delta E_v}{I_b} = \frac{1}{l_m^2} = \frac{2a_H}{d} \approx 3.61(1+K)^{1/3} a_H N_a^{1/3}. \quad (11)$$

Отметим, что оценка δE_v по (11) качественно согласуется с расчетом [36], выполненным в приближении Хартри–Фока. Согласно [36,37], смещение δE_v (относительно „уровня вакуума“) потолка v -зоны в глубь запрещенной зоны слабо компенсированного полупроводника обусловлено снижением потенциального барьера между находящимися в основном (невозбужденном) состоянии электрически нейтральными водородоподобными акцепторами при увеличении их концентрации. При этом величина δE_v оказывается много больше смещения самих уровней акцепторов относительно уровня вакуума (см. также [38]).

3. Дифференциальная энергия активации электропроводности при прыжковых переходах дырок из A^0 - в A^+ -зону

Согласно [39,40], плотность прыжкового тока J_{ab} дырок в b -зоне (прыжки одиночных дырок с акцепторов в зарядовых состояниях (0) на акцепторы в зарядовых состояниях (-1)) и плотность прыжкового тока J_{at} дырок в t -зоне (прыжки одиночных дырок с акцепторов в зарядовых состояниях (+1) на акцепторы в зарядовых

состояниях (0)) есть

$$J_{ab} = e \frac{N_0 N_{-1}}{N_a} \left[M_{ab} \mathcal{E} - D_{ab} \frac{d}{dx} \ln \left(\frac{N_0}{N_{-1}} \right) \right],$$

$$J_{at} = e \frac{N_{+1} N_0}{N_a} \left[M_{at} \mathcal{E} - D_{at} \frac{d}{dx} \ln \left(\frac{N_{+1}}{N_0} \right) \right], \quad (12)$$

где $e > 0$ — заряд дырки, $N_0 N_{-1}/N_a = N_{ab}$ — эффективная концентрация прыгающих в b -зоне (A^0 -зоне) дырок, $N_{+1} N_0/N_a = N_{at}$ — эффективная концентрация прыгающих в t -зоне (A^+ -зоне) дырок, M_{ab}, M_{at} — дрейфовые прыжковые подвижности дырок, \mathcal{E} — напряженность внешнего электрического поля вдоль оси x декартовой системы координат, $\sigma_{ab} = e N_{ab} M_{ab}$ и $\sigma_{at} = e N_{at} M_{at}$ — удельные электропроводности, обусловленные дрейфовой составляющей прыжкового тока дырок в b - и t -зонах акцепторов, D_{ab} и D_{at} — коэффициенты прыжковой диффузии дырок в b - и t -зонах, $N_a = N_{-1} + N_0 + N_{+1}$ — концентрация акцепторов.

Дифференциальная энергия активации прыжковой электропроводности дырок $\sigma_{at} = e N_{at} M_{at}$ определяется как $\varepsilon_2 = -k_B d(\ln \sigma_{at})/d(1/T)$ и может быть записана в виде

$$(\varepsilon_2 - \varepsilon_t)_a = -k_B \left(\frac{1}{N_0} \frac{dN_0}{d(1/T)} + \frac{1}{N_{+1}} \frac{dN_{+1}}{d(1/T)} \right) \geq 0, \quad (13)$$

где $\varepsilon_t = -k_B d(\ln M_{at})/d(1/T)$ — энергия термической активации прыжковой миграции дырок (с подвижностью $M_{at} \propto \exp(-\varepsilon_t/k_B T)$) в A^+ -зоне; $\varepsilon_t \ll \varepsilon_3$ (см. рис. 2, а).

Для вычисления производных от N_0 и N_{+1} по обратной температуре $1/T$ в выражении (13) необходимо учесть, что в функциях f_Z , описываемых (4), уровень Ферми $E_F^{(v)}$ и факторы вырождения уровней β_b и β_t , согласно (5), зависят от температуры. Далее учтем соотношение $d(N_{-1} + N_0 + N_{+1})/d(1/T) = 0$, которое следует из независимости полной концентрации акцепторов N_a от T , а также соотношение $dN_{+1}/d(1/T) = dN_{-1}/d(1/T)$, которое следует из условия электрической нейтральности (2). В итоге из формулы (13) получаем выражение для разности между энергией активации ε_2 перехода дырок из A^0 -зоны в A^+ -зону акцепторов и энергией активации ε_t миграции дырок в A^+ -зоне:

$$\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_t}{I_2} \right)_a = \left(1 - \frac{1}{l_m^2} \right) \times \left[\frac{f_{-1}(f_0 - 2f_{+1})}{f_0 f_{-1} + f_0 f_{+1} + 4f_{-1} f_{+1}} - \frac{\Delta_a}{I_2} \right] \geq 0, \quad (14)$$

где $I_2 = I_b - I_t = 0.995I_b = 0.995e^2/(8\pi\epsilon_r\epsilon_0 a_H)$, функции f_Z для $Z = -1, 0, +1$ даются формулами (4) при учете (10), число l_m определяется формулой (6); величина Δ_a обусловлена зависимостью от температуры фактора вырождения $\beta_0(T)$ для уровней возбужденных

состояний электрически нейтрального акцептора и имеет вид

$$\Delta_a = \frac{B_1}{B_2} (2f_0 - 1)I_b,$$

$$B_1 \approx \int_1^{l_m} (l^2 - 1) \exp\left[\frac{(1 - l^2)E_b}{l^2 k_B T}\right] dl \geq 0,$$

$$B_2 \approx 1 + \int_1^{l_m} l^2 \exp\left[\frac{(1 - l^2)E_b}{l^2 k_B T}\right] dl \geq 1,$$

где значение l_m определяется формулой (6).

4. Ионизационное равновесие и дифференциальная энергия активации прыжковой электропроводности при прыжковых переходах электронов из D^0 - в D^- -зону

В полупроводнике n -типа проводимости (рис. 2, b) условие электронейтральности при наличии D^0 - и D^- -зон имеет вид

$$N_{+1} = N_{-1} + KN_d, \quad (15)$$

где $N_d = N_{-1} + N_0 + N_{+1}$ — суммарная концентрация доноров в зарядовых состояниях $Z = -1, 0, +1$, KN_d — концентрация компенсирующих доноров акцепторов (все акцепторы находятся в зарядовом состоянии (-1)), $0 < K < 1$ — степень компенсации доноров акцепторами.

Для узких D^0 - и D^- -зон концентрация доноров в зарядовом состоянии $Z = +1, 0, -1$ есть [18,24]

$$N_Z = N_d f_Z, \quad (16)$$

где по аналогии с (4) обратные функции распределения $1/f_Z$ доноров по зарядовым состояниям $Z = +1, 0, -1$ имеют вид

$$f_{+1}^{-1} = 1 + \beta_b \exp\left(\frac{E_F^{(c)} + E_b}{k_B T}\right) + \frac{\beta_b}{\beta_t} \exp\left(\frac{E_b + E_t + 2E_F^{(c)}}{k_B T}\right),$$

$$f_0^{-1} = 1 + \frac{1}{\beta_b} \exp\left(\frac{-(E_F^{(c)} + E_b)}{k_B T}\right) + \frac{1}{\beta_t} \exp\left(\frac{E_F^{(c)} + E_t}{k_B T}\right),$$

$$f_{-1}^{-1} = 1 + \beta_t \exp\left(\frac{-(E_F^{(c)} + E_t)}{k_B T}\right) + \frac{\beta_t}{\beta_b} \exp\left(\frac{-(E_b + E_t + 2E_F^{(c)})}{k_B T}\right), \quad (17)$$

$E_F^{(c)} = (E_F - \delta E_c) < 0$ — уровень Ферми в запрещенной зоне, $E_F < 0$ — уровень Ферми (химический потенциал), отсчитанный от дна c -зоны ($E_c = 0$) нелегированного

кристалла, $\delta E_c < 0$ — „смещение“ дна c -зоны в глубину запрещенной зоны из-за перекрытия орбиталей возбужденных состояний электрически нейтральных доноров; $E_b > 0, E_t > 0$ — соответствующие энергетические уровни доноров; $\beta_b = \beta_0/\beta_{+1}, \beta_t = \beta_0/\beta_{-1}$ — факторы вырождения, в частности для атомов Sb в системе Ge:Sb [25] $\beta_b = 2, \beta_t = 1/2$.

При учете возбужденных состояний только электрически нейтральных доноров в (17) необходимо β_0 заменить на величину $\beta_0(l_m)$ (см. формулы(5)–(10) для акцепторов):

$$\frac{\beta_0(l_m)}{\beta_0} = \sum_{l=1}^{l_m} l^2 \exp\left[\frac{(1 - l^2)E_b}{l^2 k_B T}\right] \approx 1 + \int_1^{l_m} l^2 \exp\left[\frac{(1 - l^2)E_b}{l^2 k_B T}\right] dl, \quad (18)$$

где $l_m = \{0.277[(1 + K)N_d]^{-1/3}/a_H\}^{1/2} \geq 1$ — наибольшее число возможных возбужденных состояний донора (l_m рассматривается как непрерывная величина), $a_H = e^2/(8\pi\epsilon_r\epsilon_0 I_b)$ — боровский радиус донора в зарядовом состоянии (0).

Плотность стационарного тока J_{db} электронов в b -зоне (прыжки одиночных электронов с доноров в зарядовых состояниях (0) на доноры в зарядовых состояниях (+1)) и плотность тока J_{dt} электронов в t -зоне (прыжки одиночных электронов с доноров в зарядовых состояниях (-1) на доноры в зарядовых состояниях (0)) есть [21,41]

$$J_{db} = e \frac{N_0 N_{+1}}{N_d} \left[M_{db} \mathcal{E} + D_{db} \frac{d}{dx} \ln\left(\frac{N_0}{N_{+1}}\right) \right],$$

$$J_{dt} = e \frac{N_{-1} N_0}{N_d} \left[M_{dt} \mathcal{E} + D_{dt} \frac{d}{dx} \ln\left(\frac{N_{-1}}{N_0}\right) \right], \quad (19)$$

где $N_0 N_{+1}/N_d = N_{db}$ — эффективная концентрация прыгающих в b -зоне (иначе, D^0 -зоне) электронов, $N_{-1} N_0/N_d = N_{dt}$ — эффективная концентрации прыгающих в t -зоне (D^- -зоне) электронов, M_{db}, M_{dt} — дрейфовые прыжковые подвижности электронов, \mathcal{E} — напряженность внешнего электрического поля (вдоль оси x), $\sigma_{db} = e N_{db} M_{db}$ и $\sigma_{dt} = e N_{dt} M_{dt}$ — удельные электропроводности, обусловленные дрейфовой составляющей прыжкового тока электронов в b - и t -зонах доноров, D_{db} и D_{dt} — коэффициенты прыжковой диффузии электронов в b - и t -зонах; концентрации N_{-1}, N_0 и N_{+1} определяются формулой (16) при учете (17) и (18).

Разность энергетических уровней E_b и E_t доноров (см. формулы (8) и (9))

$$(E_b - E_t)_d = \left(1 - \frac{1}{l_m^2}\right) I_2 \geq 0, \quad (20)$$

где $I_2 = 0.945 I_b$ — энергетическая щель между уровнями (зонами) Хаббарда для одиночного (уединенного) донора [2,34], $E_b = I_b + \delta E_c, E_t = I_t + \delta E_c$,

$\delta E_c = -I_b/l_m^2$ — смещение дна c -зоны в глyбь запрещенной зоны.

Для полупроводника n -типа проводимости при термической активации электронов из b -зоны в t -зону доноров по аналогии с выражением (14) дифференциальную энергию активации $\varepsilon_2 = -k_B d(\ln \sigma_{dt})/d(1/T)$ электропроводности σ_{dt} можно представить в виде

$$\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_t}{I_2}\right)_d = \left(1 - \frac{1}{l_m^2}\right) \times \left[\frac{f_{+1}(f_0 - 2f_{-1})}{f_0 f_{-1} + f_0 f_{+1} + 4f_{-1} f_{+1}} - \frac{\Delta_d}{I_2}\right] \geq 0, \quad (21)$$

где ε_t — энергия термической активации прыжковой миграции электронов (с подвижностью $M_{dt} \propto \exp(-\varepsilon_t/k_B T)$) в D^- -зоне ($\varepsilon_t \ll \varepsilon_3$, см. рис. 2, b), функции f_Z для $Z = -1, 0, +1$ даются формулами (17) при учете (18), $l_m \geq 1$ — непрерывная величина, определяемая формулами (6) и (7) при замене N_a на N_d . Величина Δ_d обусловлена зависимостью от температуры фактора вырождения $\beta_0(T)$ для уровней возбужденных состояний нейтрального донора и определяется соотношением

$$\Delta_d = \frac{B_1}{B_2} (2f_0 - 1) I_b,$$

$$B_1 \approx \int_1^{l_m} (l^2 - 1) \exp\left[\frac{(1 - l^2)E_b}{l^2 k_B T}\right] dl \geq 0,$$

$$B_2 \approx 1 + \int_1^{l_m} l^2 \exp\left[\frac{(1 - l^2)E_b}{l^2 k_B T}\right] dl \geq 1,$$

где $E_b = (1 - l_m^{-2})I_b$ — энергия ионизации донора в зарядовом состоянии (0).

5. Вычисление концентрации дырок (электронов), участвующих в прыжковой миграции по зонам Хаббарда

Согласно [21,24], суммарная концентрация прыгающих по акцепторам одиночных дырок $N_{ab} + N_{at}$ для полупроводника p -типа проводимости (прыгающих по донорам одиночных электронов $N_{db} + N_{dt}$ для полупроводника n -типа проводимости) входит в длину экранирования (по Дебаю–Хюккелю) внешнего электростатического поля. Длину экранирования можно измерить при прыжковом механизме миграции электронов (дырок) по дефектам [21,42,43]. По значениям длины экранирования можно оценить концентрацию электронов (или дырок), участвующих в прыжковом токе.² Далее даны расчеты

² Величина эффекта Холла при прыжковой проводимости (см., например, [44,45]) по примесной зоне акцепторных (или донорных) уровней (НС на рис. 1) гораздо меньше, чем при зонной проводимости [46] по состояниям v - или c -зоны (ВС на рис. 1).

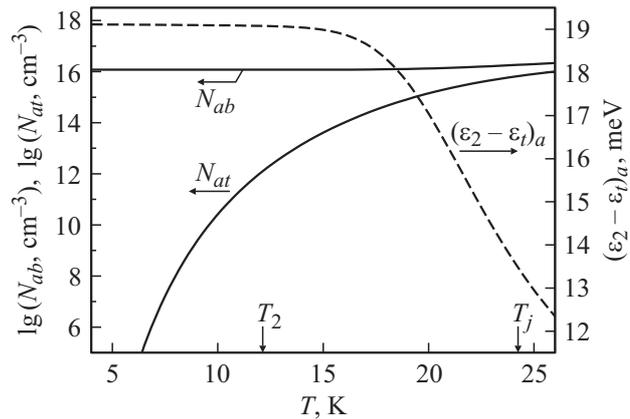


Рис. 3. Температурные зависимости концентраций прыгающих в A^0 - и A^+ -зонах p -Si:B дырок $N_{ab} = N_0 N_{-1}/N_a$ и $N_{at} = N_{+1} N_0/N_a$, рассчитанные по (3) и (4) при учете (8) и (9), а также зависимость дифференциальной энергии активации $(\varepsilon_2 - \varepsilon_t)_a$, рассчитанная по (14), в p -Si:B при степени компенсации $K = 0.01$ для $N_a = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($a_H N_a^{1/3} \approx 0.15$).

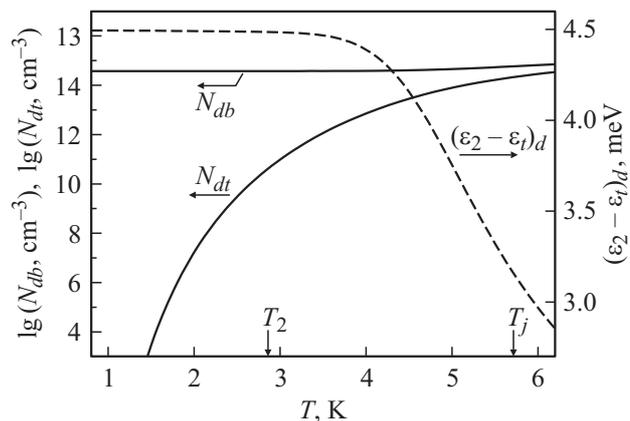


Рис. 4. Температурные зависимости концентраций прыгающих в D^0 - и D^- -зонах n -Ge:Sb электронов $N_{db} = N_0 N_{+1}/N_d$ и $N_{dt} = N_{-1} N_0/N_d$, рассчитанные по (16) и (17) при учете (20), а также зависимость дифференциальной энергии активации $(\varepsilon_2 - \varepsilon_t)_d$, рассчитанная по (21), в n -Ge:Sb при степени компенсации $K = 0.01$ для $N_d = 3.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($a_H N_d^{1/3} \approx 0.15$).

эффективной концентрации прыгающих между атомами бора дырок в p -Si:B и прыгающих между атомами сурьмы электронов в n -Ge:Sb при значении параметра Мотта $a_H N_a^{1/3} = a_H N_d^{1/3} \approx 0.15$, когда концентрации легирующих примесей в несколько раз меньше их критической концентрации для перехода Мотта.

Для одиночного атома бора в узле кристаллической решетки кремния $I_b = 44.39 \text{ мэВ}$, $a_H = 1.41 \text{ нм}$ [47,48] и, согласно модели отрицательно заряженного иона водорода [34,35], получаем $I_t = 0.055 I_b \approx 2.44 \text{ мэВ}$, $a_{+1} = 1.45 a_H = 2.05 \text{ нм}$ [2]. На рис. 3 показаны рассчитанные по (3) и (4) температурные зависимости концентраций прыгающих в A^+ - и A^0 -зонах p -Si:B дырок $N_{ab} = N_0 N_{-1}/N_a$ и $N_{at} = N_{+1} N_0/N_a$, а так-

же зависимость дифференциальной энергии активации $(\varepsilon_2 - \varepsilon_t)_a$, рассчитанная по (14), при степени компенсации $K = 0.01$ для $N_a = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При этом принималось, что концентрация дырок в v -зоне $p \ll K(1 - K)N_a$ и выполняется условие электронейтральности (2), а также $(E_b - E_t)_a = I_2(1 - I_m^{-2})$. Для одиночного атома сурьмы в узле кристаллической решетки германия [34,35,47,48]: $I_b = 10.45 \text{ мэВ}$, $a_H = 4.47 \text{ нм}$ и $I_t = 0.055I_b \approx 0.57 \text{ мэВ}$, $a_{-1} = 1.45a_H = 6.49 \text{ нм}$. На рис. 4 показаны рассчитанные по (16) и (17) температурные зависимости эффективных концентраций прыгающих в D^- - и D^0 -зонах $n\text{-Ge:Sb}$ электронов $N_{db} = N_0N_{+1}/N_d$ и $N_{dt} = N_{-1}N_0/N_d$, а также зависимость дифференциальной энергии активации $(\varepsilon_2 - \varepsilon_t)_d$, рассчитанная по (21), при степени компенсации $K = 0.01$ для $N_d = 3.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При этом принималось, что концентрация электронов в c -зоне $n \ll K(1 - K)N_d$ и выполняется условие электронейтральности (15), а также $(E_b - E_t)_d = (1 - I_m^{-2})I_2$.

Из расчетов (рис. 3, 4) следует: чтобы при температуре $T \approx T_2$ прыжковая электропроводность по верхней (t) зоне Хаббарда σ_2 заметно превышала электропроводность по нижней (b) зоне σ_3 , необходимо иметь подвижность дырок в A^+ -зоне бора в кремнии (электронов в D^- -зоне сурьмы в германии) примерно на 5 порядков больше, чем в A^0 -зоне (или D^0 -зоне). Обратим внимание на то, что это соответствует принятой картине [1,5] формирования в верхней зоне Хаббарда порога подвижности в области уровней легирования, при которых наблюдается проводимость σ_2 . Заметим также, что в окрестности температуры T_2 , где осуществляется определение (измерение) ε_2 , концентрация ионизованных атомов примесей при нагревании увеличивается незначительно по сравнению с их концентрацией $2KN$ при $T \rightarrow 0$. Следовательно, можно пренебречь уширением b - и t -зон примесей, по меньшей мере для концентраций примеси, не слишком близких к переходу Мотта.

6. Сравнение расчетов термической энергии активации переходов дырок (электронов) между зонами Хаббарда с экспериментальными данными

Для использования слабо компенсированных полупроводников на практике часто важно знать характерную температуру T_j , при которой зонная электропроводность (BC) сравнивается с экстраполированной в эту область температур прыжковой электропроводностью (HC) на постоянном токе (см. рис. 1). Так, при создании фотодетекторов (в диапазоне длин волн от микро- до миллиметровых) на основе кристаллических полупроводников необходимо блокировать прыжковую электропроводность по атомам примесей (см., например, [49]). Для уменьшения величины прыжковой проводимости в

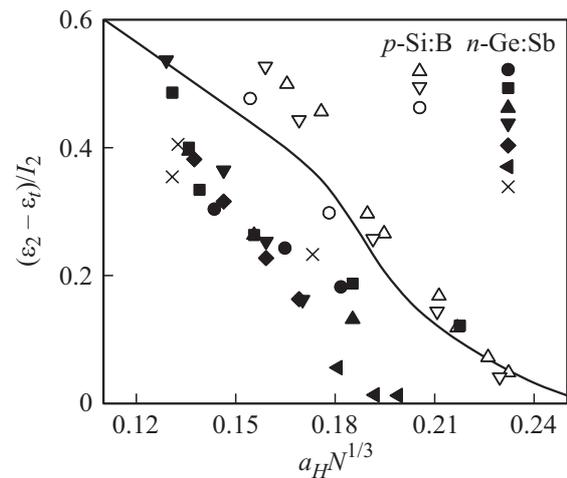


Рис. 5. Зависимость дифференциальной термической энергии активации $\varepsilon_2 - \varepsilon_t$ от параметра Мотта $a_H N^{1/3}$ для акцепторов и доноров. Точки — экспериментальные значения ε_2 для $p\text{-Si:B}$ [50-52] и $n\text{-Ge:Sb}$ [53-60], сплошная кривая — расчет по (14), (21) при $K = 0.01$ и температуре $T_2 = T_j/2$.

полупроводниковую приборную структуру „включают“ области с низкой концентрацией атомов примеси, что создает энергетический барьер для миграции электронов или дырок по примесям.

Заметим, что при температуре T_j удельное электрическое сопротивление $1/\sigma_1$ в режиме зонной проводимости (по состояниям v -зоны или c -зоны) приблизительно равно удельному электрическому сопротивлению $1/\sigma_3$ в режиме прыжковой проводимости по атомам примесей (см. формулу (1) и рис. 1). Температура T_j , ниже которой в среднем завершается массовый захват дырок на отрицательно заряженные акцепторы (или электронов на положительно заряженные доноры), определяется, как показано в [17], с использованием теоремы вириала следующим выражением:

$$k_B T_j \approx 0.728 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} (KN)^{1/3}, \quad (22)$$

N — концентрация основной (легирующей) примеси, KN — концентрация неосновной (компенсирующей) примеси, $0 < K < 1$. Отметим, что при температуре T_j для полупроводника p -типа проводимости концентрация дырок в v -зоне много меньше эффективной концентрации прыгающих между акцепторами дырок (для полупроводника n -типа проводимости концентрация электронов в c -зоне много меньше концентрации прыгающих между донорами электронов) вследствие противоположного неравенства для соответствующих подвижностей.

На рис. 5 приведена дифференциальная энергия активации $\varepsilon_2 - \varepsilon_t$, рассчитанная по формулам (14), (21) при $K = 0.01$ и температуре $T_2 = T_j/2$, определенной по формуле (22), в сравнении с экспериментальными

данными ϵ_2 для слабо компенсированных полупроводников: $p\text{-Si:B}$ [50–52] и $n\text{-Ge:Sb}$ [53–60]. Энергия на рисунке нормирована на величину $I_2 = I_b - I_t = 41.95$ мэВ для $p\text{-Si:B}$ и $I_2 = 9.88$ мэВ для $n\text{-Ge:Sb}$. По горизонтальной оси отложен параметр Мотта $a_H N^{1/3}$, где $a_H = e^2 / (8\pi\epsilon_r\epsilon_0 I_b)$ — боровский радиус. С учетом диэлектрической проницаемости $\epsilon_r = 11.47$ для Si [61] и $\epsilon_r = 15.4$ для Ge [62] имеем $a_H = 1.41$ нм для $p\text{-Si:B}$ и $a_H = 4.47$ нм для $n\text{-Ge:Sb}$. Экспериментальные значения критических концентраций для перехода Мотта, собранные в [31] для случая слабой компенсации ($K < 0.01$), составляют: для атомов В как водородоподобных акцепторов в кристаллическом кремнии $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и атомов Sb как водородоподобных доноров в кристаллическом германии $1.68 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Отметим, что энергия активации ϵ_1 определяется при температуре $T_1 \approx 3T_j/2$, в окрестности которой реализуется термически активированный переход дырок из A^0 -зоны в v -зону (электронов из D^0 -зоны в c -зону). Энергия активации ϵ_2 определяется при температуре $T_2 \approx T_j/2$, в окрестности которой реализуются массовый заброс дырок из A^0 - в A^+ -зону (электронов из D^0 - в D^- -зону) и прыжковая миграция дырок в A^+ -зону (электронов в D^- -зону). Из анализа экспериментальных данных, собранных в [17], следует, что для полупроводников с умеренными степенями компенсации ($0.1 < K < 0.9$) при температуре $T_3 \approx T_j/3$, где T_j дается формулой (22), доминирует прыжковая электропроводность между ближайшими по расстоянию атомами примеси (NNH-режим), т. е. при T_3 определяется энергия активации ϵ_3 .

Заметим также, что попутно выполненный по формуле (8) расчет энергии термической ионизации электрически нейтральных водородоподобных примесей $E_1 = E_b = (1 - l_m^{-2})I_b$, где $I_b = e^2 / (8\pi\epsilon_r\epsilon_0 a_H)$, $l_m = [(d/2)/a_H]^{1/2}$, количественно согласуется с экспериментальными данными для $p\text{-Si:B}$ [52,63] и $n\text{-Ge:Sb}$ [54,60,64] по энергии активации ϵ_1 зонной электропроводности σ_1 для слабо компенсированных кристаллов. Следует принимать во внимание, что энергия активации ϵ_1 , определенная по зонной электропроводности (ВС, рис. 1), и энергия ионизации E_1 примесей, определенная по эффекту Холла, связаны соотношением (см., например, [65,66]): $\epsilon_1 \approx E_1 + [(3/2) + s]k_B T_1$, где s — показатель степени в зависимости подвижности дырок (электронов) от температуры $\mu_{p(n)} \propto T^s$ в области определения ϵ_1 при $T_1 \approx 3T_j/2$. При рассеянии носителей тока на ионизованных и нейтральных примесях $s \approx 0.5$ [67].

7. Заключение

Предложена квазиклассическая электростатическая модель щели Хаббарда (образование которой обусловлено возможностью легирующей примеси пребывать в

одном из трех зарядовых состояний $(-1, 0, +1)$) в слабо компенсированных полупроводниках на диэлектрической стороне концентрационного фазового перехода изолятор–металл (перехода Мотта). Приведены аналитический вывод и численный расчет дифференциальной энергии активации прыжковой электропроводности между зонами Хаббарда на постоянном токе.

Ширина зон Хаббарда предполагалась много меньшей энергетической щели между ними, что соответствует концентрациям примесей, не слишком близким к переходу Мотта. Принималось, что максимальный боровский радиус возбужденного состояния электрически нейтральных атомов легирующей примеси не превышает половины среднего расстояния между ближайшими атомами примесей (как легирующей, так и компенсирующей). Влияние возбужденных состояний электрически нейтральных примесей на положение двух энергетических уровней (зон) Хаббарда при увеличении уровня легирования сводится к тому, что край зоны разрешенных энергий смещается в глубь запрещенной зоны полупроводника, уровни становятся более „мелкими“, а щель между ними сужается. Получена формула, связывающая ширину энергетической щели $E_b - E_t$ между b - и t -зонами Хаббарда с концентрацией легирующей примеси и степенью ее компенсации. Это позволило описать зависимость термической энергии активации ϵ_2 прыжкового перехода дырок из нижней A^0 -зоны в верхнюю A^+ -зону Хаббарда для акцепторов (электронов из D^0 - в D^- -зону для доноров) от концентрации примеси в ковалентных слабо компенсированных кристаллических полупроводниках. Результаты расчетов энергии активации ($\epsilon_2 - \epsilon_t$) по выведенным формулам количественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными по энергии активации ϵ_2 для слабо компенсированных кристаллов кремния p -типа и германия n -типа проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы „MatTex“ Республики Беларусь и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант президента РФ НЦ-347.2014.2).

Список литературы

- [1] N.F. Mott. *Metal-Insulator Transitions* (London, Taylor and Francis, 1990).
- [2] Е.М. Гершензон, А.П. Мельников, Р.И. Рабинович, Н.А. Серебрякова. УФН, **132** (2), 353 (1980).
- [3] E.A. Schiff. *Phil. Mag. B*, **45** (1), 69 (1982).
- [4] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Berlin, Springer, 1984).
- [5] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford, Oxford University Press, 2012).
- [6] A.G. Zabrodskii. *Phil. Mag. B*, **81** (9), 1131 (2001).
- [7] G.F. Neumark. *Phys. Rev. B*, **20** (4), 1519 (1979).
- [8] H. Fritzsche. *Phys. Rev.*, **99** (2), 406 (1955).

- [9] К.С. Шифрин. ЖТФ, **14** (1–2), 43 (1944).
- [10] П.Д. Алтухов, К.Н. Ельцов, А.А. Рогачев. ФТТ, **23** (2), 643 (1981).
- [11] G.E. Stillman, C.M. Wolfe. Thin Solid Films, **31** (1–2), 69 (1976).
- [12] Л.В. Берман, Ш.М. Коган. ФТП, **21** (9), 1537 (1987).
- [13] H. Fritzsche. Phil. Mag. B, **42** (6), 835 (1980).
- [14] Л.П. Гинзбург. ФТП, **27** (1), 30 (1993).
- [15] Н.А. Поклонский, А.И. Сягло. ФТП, **33** (4), 402 (1999).
- [16] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский. ФТП, **40** (4), 400 (2006).
- [17] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, O.N. Poklonskaya, A.G. Zabrodskii. J. Appl. Phys., **110** (12), 123 702 (2011).
- [18] J.S. Blakemore. *Semiconductor Statistics* (N.Y., Dover, 2002).
- [19] В.А. Кульбачинский, В.Г. Кыгин, В.В. Абрамов, А.Б. Тимофеев, А.Г. Ульяшин, Н.В. Шлопак. ФТП, **26** (10), 1801 (1992).
- [20] Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. ФТП, **46** (5), 577 (2012).
- [21] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский. ФТП, **42** (12), 1420 (2008).
- [22] Ю.А. Астров, S.A. Lynch, В.Б. Шуман, Л.М. Порцель, А.А. Махова, А.Н. Лодыгин. ФТП, **47** (2), 211 (2013).
- [23] В.Н. Александров, Е.М. Гершензон, А.П. Мельников, Н.А. Серебрякова. ФТП, **11** (3), 532 (1977).
- [24] N.A. Poklonskii, V.F. Stelmakh, V.D. Tkachev, S.V. Voitkov. Phys. Status Solidi B, **88** (2), K165 (1978).
- [25] К.Я. Штивельман. ФТП, **8** (4), 817 (1974).
- [26] D.C. Look. Phys. Rev. B, **24** (10), 5852 (1981).
- [27] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский, С.В. Егоров. ФТТ, **45** (11), 1954 (2003).
- [28] В.Е. Оглуздин. УФН, **176** (4), 415 (2006).
- [29] Б.Л. Гельмонт, А.В. Родина. ФТП, **25** (12), 2189 (1991).
- [30] Б.В. Гнеденко. *Курс теории вероятностей* (М., Едиториал УРСС, 2005).
- [31] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский. ФТТ, **46** (6), 1071 (2004).
- [32] Л.П. Гинзбург. ФТП, **12** (3), 564 (1978).
- [33] В.М. Михеев. ФТТ, **39** (11), 1985 (1997).
- [34] Г. Бете, Э. Солпитер. *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами* (М., ГИФМЛ, 1961).
- [35] Б.М. Смирнов. *Физика атома и иона* (М., Энергоатомиздат, 1986) гл. 3.
- [36] Б.А. Волков, В.В. Матвеев. ФТТ, **8** (3), 721 (1966).
- [37] О.И. Лойко. ФТП, **21** (7), 1312 (1987).
- [38] В.Л. Бонч-Бруевич. Изв. вузов. Физика, **28** (9), 98 (1985).
- [39] Н.А. Поклонский, С.Ю. Лопатин. ФТТ, **43** (12), 2126 (2001).
- [40] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.G. Zabrodskii. Solid State Commun., **149** (31–32), 1248 (2009).
- [41] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.G. Zabrodskii. Semicond. Sci. Technol., **25**, 085 006 (2010).
- [42] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский. ФТП, **41** (1), 31 (2007).
- [43] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский. ФТП, **41** (11), 1317 (2007).
- [44] А.Г. Андреев, В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, А.Г. Забродский, Е.А. Петрова. ФТП, **29** (12), 2218 (1995).
- [45] Ю.М. Гальперин, Е.П. Герман, В.Г. Карпов. ЖЭТФ, **99** (1), 343 (1991).
- [46] А.Ф. Барабанов, Ю.М. Каган, Л.А. Максимов, А.В. Михенков, Т.В. Хабарова. УФН, **185** (5), 479 (2015).
- [47] Т.М. Лифшиц. ПТЭ, № 1, 10 (1993).
- [48] *Semiconductors: Data Handbook*, ed. by O. Madelung (Berlin, Springer, 2004).
- [49] A. Rogalski. Progr. Quant. Electron., **36** (2–3), 342 (2012).
- [50] Е.М. Гершензон, Ю.А. Гурвич, А.П. Мельников, Л.Н. Шестаков. ФТП, **25** (1), 160 (1991).
- [51] J.A. Chroboczek, F.H. Pollak, H.F. Staunton. Phil. Mag. B, **50** (1), 113 (1984).
- [52] Ф.М. Исмаилова, Л.Б. Литвак-Горская, Г.Я. Луговая, И.Е. Трофимов. ФТП, **25** (2), 255 (1991).
- [53] Е.М. Гершензон, Ф.М. Исмаилова, Л.Б. Литвак-Горская, А.П. Мельников. ЖЭТФ, **100** (3(9)), 1029 (1991).
- [54] Е.М. Гершензон, Л.Б. Литвак-Горская, Г.Я. Луговая. ФТП, **15** (7), 1284 (1981).
- [55] Е.М. Гершензон, Л.Б. Литвак-Горская, Г.Я. Луговая, Е.З. Шапиро. ФТП, **20** (1), 99 (1986).
- [56] H. Fritzsche. J. Phys. Chem. Solids, **6** (1), 69 (1962).
- [57] H. Fritzsche. Phys. Rev., **125** (5), 1552 (1962).
- [58] E.A. Davis, W.D. Compton. Phys. Rev., **140** (6A), A2183 (1965).
- [59] Н.В. Агринская, В.И. Козуб, Т.А. Полянская, А.С. Саидов. ФТП, **33** (2), 161 (1999).
- [60] M. Kobayashi, Y. Sakaida, M. Taniguchi, Sh. Narita. J. Phys. Soc. Jpn., **47** (1), 138 (1979).
- [61] J. Bethin, T.G. Castner, N.K. Lee. Sol. State Commun., **14** (12), 1321 (1974).
- [62] T.G. Castner, N.K. Lee, H.S. Tan, L. Moberly, O. Symko. J. Low Temp. Phys., **38** (3–4), 447 (1980).
- [63] R.K. Ray, H.Y. Fan. Phys. Rev., **121** (3), 768 (1961).
- [64] H. Fritzsche. J. Phys. Chem. Solids, **6** (1), 69 (1958).
- [65] K. Somogyi. Phys. Status Solidi A, **35** (2), 659 (1976).
- [66] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, O.N. Poklonskaya, A.G. Zabrodskii. Phys. Status Solidi B, **246** (1), 158 (2009).
- [67] Т.Т. Мнацаканов, М.Е. Левинштейн, Л.И. Поморцева, С.Н. Юрков. ФТП, **38** (1), 56 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Quasiclassical model of the Hubbard gap in weakly compensated semiconductors

N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.I. Kovalev,
A.G. Zabrodskii*

Belarusian State University,
220030 Minsk, Belarus

* Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The quasiclassical method of calculation of the Hubbard gap between A^0 and A^+ acceptor bands in a hole semiconductor (or D^0 and D^- donor bands in an electron semiconductor) which determines the phenomenon of semiconductor transition from the insulator state to the metallic one with the doping level increase is proposed. The majority (doping) impurity can be in one of the three charge states $(-1, 0, +1)$, and the compensating impurity can be in the charge states $(+1)$ or (-1) . It is assumed that the impurities are randomly distributed over a crystal, while the width of the Hubbard bands is assumed to be much less than the band gap between them. It is shown that the Hubbard gap narrowing occurs due to formation from the excited states of electrically neutral acceptors (or donors) a quasicontinuous band of allowed energy for holes (or electrons). This quasicontinuous band merges with the top of valance band (v -band) for acceptors (with the bottom of conductivity band (c -band) for donors), i. e. the top of v -band for p -type semiconductor (the bottom of c -band for n -type semiconductor) is shifted towards the band gap. The magnitude of this shift is determined by the maximal radius of Bohr orbit of excited state of electrically neutral atom of majority impurity which is confined by a half of the average distance between nearest impurities. The doping impurity concentration increase results in the both Hubbard energy levels become more „shallow“ and the gap between them becomes more narrow. The analytical formulas which describe a thermally activated hopping transition of holes (or electrons) between Hubbard bands are derived. The performed by the formulas calculations of gap narrowing with doping level increase (which manifests itself in the activation energy ε_2 decrease) agree with the known experimental data for weakly compensated p -silicon crystals doped with boron and for n -germanium doped with antimony.