

Электростатическая модель энергетической щели между зонами Хаббарда атомов бора в кремнии

© Н.А. Поклонский, А.И. Сягло

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

(Получена 5 июня 1998 г. Принята к печати 25 августа 1998 г.)

Развита электростатическая модель сужения энергетической щели ε_2 между зонами Хаббарда (A^0 - и A^+ -зонами) с ростом концентрации акцепторов $N = N_0 + N_{-1} + N_{+1}$ и с ростом степени их компенсации K донорами при $N_{-1} \approx KN$. Учтено экранирование ионов примесей прыгающими по акцепторам дырками. Показано, что этот эффект приводит к сдвигу A^0 -зон к валентной зоне, A^+ -зон — к зоне проводимости. Концентрация прыгающих в A^+ -зоне дырок $N_{+1}N_0/N$ определяется энергией их термической генерации ε_2 из A^0 -зоны. Рассчитанные для Si:В значения ε_2 согласуются с экспериментальными данными.

1. Известно [1], что в сильно легированных слабо компенсированных кристаллах Si:В наряду с A^0 -центрами, т. е. атомами бора в зарядовых состояниях (-1) и (0) , существуют также A^+ -центры — атомы бора в зарядовом состоянии $(+1)$. Состояния присоединенных к нейтральным акцепторам дырок имеют статистический разброс по энергии и образуют A^+ -зону (верхнюю зону Хаббарда), которая расположена ближе к потолку валентной зоны, чем A^0 -зона (нижняя зона Хаббарда).

В модели [2] (см. также [3]) из решения уравнения Шредингера найдено расщепление симметричного и антисимметричного термов положительно заряженной молекулы, состоящей из двух акцепторов в зарядовых состояниях (0) и $(+1)$. Показано, что обменное взаимодействие этих молекул приводит к тому, что энергия активации перехода дырки из A^+ -зоны в валентную зону ε_x при температуре $T \rightarrow 0$ К увеличивается с ростом концентрации акцепторов N . Согласно [2,4], энергетическая щель ε_2 между зонами Хаббарда есть

$$\varepsilon_2 = I_a - I_d - 4\pi a_0^3 N V_0 \left[1 + \frac{16(4 + \alpha)}{(2 + \alpha)^3} \right] = I_a - \varepsilon_x, \quad (1)$$

где I_a, I_d — энергии перехода дырки от уединенного нейтрального (a) и положительно заряженного (d) акцепторов в валентную зону (v -зону); ε_x — энергетическая щель между A^+ - и v -зоной, $V_0 = e^2/8\pi\epsilon_0 a_0$; $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ — статическая диэлектрическая проницаемость нелегированного кристалла ($\epsilon_r = 11.47$ для Si [5]); $a_0 = \hbar/\sqrt{2mI_a}$ — боровский радиус локализации дырки на нейтральном акцепторе; $\alpha = a_0/a_{+1}$ — отношение a_0 к радиусу локализации дырки на положительно заряженном акцепторе $a_{+1} = \hbar/\sqrt{2mI_d}$; $m = 0.153m_0$ — эффективная масса легкой дырки в Si [1,6]. Для атомов бора в кремнии имеем: $I_a \approx 44.4$ мэВ [7], $I_d \approx 2$ мэВ [1]; $\alpha = a_0/a_{+1} \approx 0.212$.

Однако в [2,3] не учитывается сдвиг A^0 -зоны к v -зоне, который в значительной мере определяет вероятность теплового заброса дырок из A^0 - в A^+ -зону. К тому же зависимость ε_x от температуры T и степени компенсации K акцепторов донорами по моделям [2,3] не определена. (В экспериментах [1] ε_x возрастает при увеличении K и T).

В работе [8] рассчитана энергия ε_x , необходимая для переноса одной из двух дырок, связанных с A^+ -центром, на бесконечность. При этом учитывалось экранирование вырожденным газом дырок v -зоны кулоновского взаимодействия между зарядами A^+ -центра. Однако вывод [8] об уменьшении ε_x с ростом концентрации дырок в v -зоне не находит поддержку в эксперименте [4], где измерялась ε_x при термическом выбросе дырок из A^+ -зоны в v -зону для разных N (см. также [1]).

Цель работы — дать описание изменения ε_2 с ростом концентрации акцепторов и степени их компенсации при прыжковом переносе в A^+ - и A^0 -зонах дырок и экранировании ими ионов примесей.

2. Уравнение электронейтральности для полупроводника с A^+ - и A^0 -зонами имеет вид

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

где $N = N_0 + N_{+1} + N_{-1}$ — суммарная концентрация акцепторов в зарядовых состояниях (0) , $(+1)$ и (-1) соответственно; KN — концентрация компенсирующих акцепторы доноров.

Средняя по кристаллу концентрация нейтральных N_0 , отрицательно N_{-1} и положительно заряженных N_{+1} акцепторов с учетом плотностей распределения g_a и g_d их энергетических уровней $E_d = E_{-1} - E_0$ и $E_a = E_0 - E_{+1}$ есть [9,10]

$$N_i = N \iint f_i g_a g_d dE_a dE_d, \quad (3)$$

где

$$f_i^{-1} = \sum_{s=-1}^{+1} \gamma_s \gamma_t^{-1} \exp \left[-[(s-t)E_F - E_t + E_s]/k_B T \right];$$

f_i — вероятность того, что акцептор с энергией E_t и числом квантовых состояний γ_t находится в одном из трех возможных зарядовых состояний $t = -1, 0, +1$; $E_F > 0$ — уровень Ферми; $k_B T$ — тепловая энергия. За начало отсчета энергии выбран потолок v -зоны нелегированного Si. В пренебрежении возбужденными состояниями локализованных на атоме бора в кремнии дырок имеем [1,10]: $\gamma_a = \gamma_0/\gamma_{-1} = 4$, $\gamma_d = \gamma_0/\gamma_{+1} = 1/4$.

Переход акцептора из нейтрального (0) в отрицательно заряженное (-1) состояние при тепловой эмиссии дырки из A^0 - в ν -зону сопровождается поглощением энергии $E_a = E_{-1} - E_0 > 0$. Переход акцептора из положительно заряженного (+1) в нейтральное (0) состояние сопровождается поглощением энергии $E_d = E_0 - E_{+1}$ (эмиссия дырки из A^{+} - в ν -зону). При "распаде" двух нейтральных акцепторов на отрицательно и положительно заряженные ионы поглощается энергия $E_a - E_d = E_{-1} + E_{+1} - 2E_0$.

Полагаем, что уровни акцепторов E_a и E_d имеют нормальные плотности распределения относительно энергий \overline{E}_a и \overline{E}_d , соответствующих серединам A^0 - и A^{+} -зон [9]

$$g_{a(d)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}W_{a(d)}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E_{a(d)} - \overline{E}_{a(d)}}{W_{a(d)}} \right)^2 \right], \quad (4)$$

где $W_{a(d)}$ при учете чисто кулоновского взаимодействия ближайших по расстоянию ионов есть [11]

$$W_a = W_d = W \approx 1.64 \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \left(\frac{8\pi}{3} N_{-1} \right)^{1/3}. \quad (5)$$

Суммарная концентрация ионизованных примесей составляет $N_{-1} + N_{+1} + KN = 2N_{-1}$.

Как показано в работах [11,12], экранирование ионов прыгающими по неподвижным акцепторам дырками приводит к сдвигу уровня \overline{E}_a к ν -зоне, а уровня \overline{E}_d — от ν -зоны. Сдвиг A^0 - и A^{+} -зон в противоположных направлениях объясняется уменьшением энергии отрицательно (E_{-1}) и положительно (E_{+1}) заряженных состояний акцепторов из-за их экранирования прыгающими по акцепторам дырками [12]:

$$\overline{E}_a = I_a - \frac{3e^2}{16\pi\epsilon(\lambda + l)}, \quad \overline{E}_d = I_d + \frac{3e^2}{16\pi\epsilon(\lambda + l)}, \quad (6)$$

где $I_a = I_{-1} - I_0$; $I_d = I_0 - I_{+1}$; $l = 0.554[(1+K)N]^{-1/3}$ — среднее расстояние между ближайшими примесными атомами, λ — длина (радиус) экранирования электростатического поля [9]:

$$\lambda^{-2} = \frac{e^2 N}{2\epsilon k_B T} \sum_{t=-1}^{+1} \sum_{s=-1}^{+1} (t-s)^2 \iint f_t f_s g_a g_d dE_a dE_d. \quad (7)$$

Отметим, что в соответствии с экспериментальными данными, собранными в работе [1], из формулы (6) с учетом (7) и (5) следует увеличение энергии перехода дырок из A^{+} -зоны в ν -зону (\overline{E}_d) с ростом N .

3. Согласно [13], прыжковая электропроводность дырок по акцепторам складывается из электропроводности A^0 -зоны $\sigma_{h1} = eN_{h1}M_{0,-1}$ и электропроводности A^{+} -зоны $\sigma_{h2} = eN_{h2}M_{+1,0}$, где $N_{h1} = N_0N_{-1}/N$ — концентрация и подвижность $M_{0,-1}$ прыгающих в A^0 -зоне дырок, $N_{h2} = N_{+1}N_0/N$ — концентрация и подвижность $M_{+1,0}$ прыгающих в A^{+} -зоне дырок. Максимальное значение концентрации прыгающих в A^0 - и A^{+} -зонах дырок при $N_{+1} = N_{-1} \gg KN$ есть $N_{h1} = N_{h2} = N/8$.

По оценкам [1,4,14,15], прыжковая подвижность дырок в A^{+} -зоне ($M_{+1,0}$) много больше, чем в A^0 -зоне ($M_{0,-1}$). Следовательно, в диапазоне температур, степеней компенсации и концентраций акцепторов, когда $\sigma_{h2} \gg \sigma_{h1}$, температурная зависимость прыжковой электропроводности [13]

$$\sigma_{h1} + \sigma_{h2} \approx \sigma_{h2} \propto \exp \left(-\frac{\epsilon_2}{k_B T} \right), \quad (8)$$

где ϵ_2 — энергия термической генерации дырок из A^0 - в A^{+} -зону.

Температурная зависимость σ_{h2} определяется изменением концентрации прыгающих в A^{+} -зоне дырок $N_{h2} = N_{+1}N_0/N$, а зависимость $M_{+1,0}$ от T дает энергию активации переноса дырок в A^{+} -зоне, величина которой по крайней мере меньше или равна W . Тогда при $\epsilon_2 \gg W$ из (8) имеем

$$\begin{aligned} \epsilon_2 &= -k_B \frac{d \ln \sigma_{h2}}{d(1/T)} \approx -k_B \frac{d \ln N_{h2}}{d(1/T)} \\ &= -k_B \left[N_0^{-1} \frac{dN_0}{d(1/T)} + N_{+1}^{-1} \frac{dN_{+1}}{d(1/T)} \right], \quad (9) \end{aligned}$$

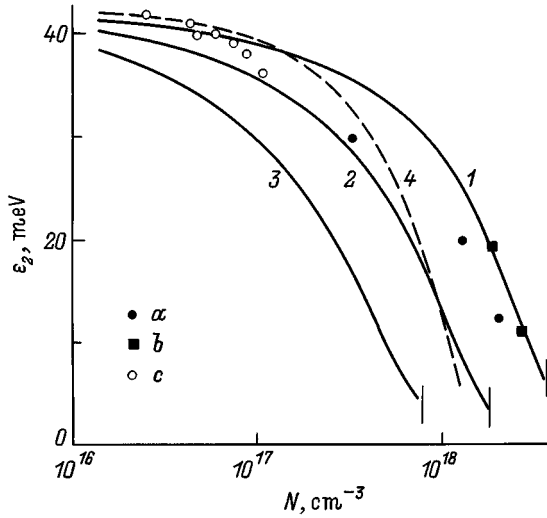
где производные по температуре определяются из уравнения электронейтральности (2) с учетом (3); зависимость W и λ от T можно пренебречь.

При $N_{+1} \ll N_{-1} \approx KN \ll N$ в соответствии с (7) основной вклад в экранирование дают дырки A^0 -зоны, так как $N_{h1} \gg N_{h2}$. Тогда при $k_B T \geq W$ для ϵ_2 из (9) с учетом (2)–(7) имеем

$$\epsilon_2 \approx I_a - I_d - \frac{3e^2}{8\pi\epsilon(\lambda + l)} - 2 \frac{W^2}{k_B T}. \quad (10)$$

С ростом концентрации акцепторов N условия применимости формулы (10) для низких температур и низких степеней компенсации выполняются, пока уровень Ферми расположен ближе к A^0 -, чем к A^{+} -зоне, т.е. когда $E_F > (\overline{E}_d + \overline{E}_a)/2$. При увеличении заполнения A^{+} -зоны дырками нарушается условие $N_{+1} \ll N_{-1} \approx KN$, A^{+} - и A^0 -зоны резко уширяются и сдвигаются навстречу друг другу. При $\overline{E}_d - \overline{E}_a \approx W$ активационный характер прыжковой электропроводности связан не только с зависимостью от температуры заполнения дырками A^{+} -зоны из A^0 -зоны, но определяется и энергией активации переноса дырок по A^{+} - и A^0 -зонам. Поэтому при $N_{+1} \gg KN$ формулы (9) и (10) для ϵ_2 не применимы.

4. На рисунке приведены экспериментальные [13,14], а также рассчитанные по (9) и по модели [2] энергии активации ϵ_2 прыжковой электропроводности, стимулированной тепловым забросом дырок из A^0 -зоны в A^{+} -зону для Si:B в зависимости от концентрации бора. При расчете полагалось $T = 20$ К, так как в окрестности этой температуры наблюдалась термически активированная электропроводность по A^{+} -зоне [14]. Для расчета использовались три значения степени компенсации ($K = 3 \cdot 10^{-4}$; 10^{-3} ; $3 \cdot 10^{-3}$), которые близки к



Зависимости термической энергии активации перехода дырок из A^0 - в A^+ -зону от концентрации атомов бора в Si. Расчет по соотношению (9) при $T = 20$ К, при степенях компенсации K : 1 — $3 \cdot 10^{-4}$, 2 — 10^{-3} , 3 — $3 \cdot 10^{-3}$; 4 — расчет [2] по соотношению (1). Экспериментальные значения: a — результаты работы [14], b — данные из работы [15], c — пересчитанные в соответствии с $\varepsilon_2 = I_a + I_d - \varepsilon_x$ данные ε_x из работы [4].

данным эксперимента [14,15]; для больших N величина K меньше. Видно, что в соответствии с экспериментом [1,4] энергия ε_2 уменьшается с ростом компенсации. Расчетные кривые 1–3 при $T = 20$ К ограничены теми величинами N , пока $N_{+1} \ll N_{-1} \approx KN$; граничные значения N отмечены вертикальными рисками. По данным [14,16], энергия активации прыжковой проводимости в A^0 -зоне Si:В составляет $\varepsilon_2 \approx 5$ мэВ при $N \approx 10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $K < 10^{-2}$ и $T < 10$ К.

В работе [4] измерялась энергия активации ε_x электропроводности в ν -зоне при фотовозбуждении дырок из A^0 - в A^+ -зону с последующей термоэмиссией их в ν -зону для концентрации акцепторов $N < 10^{17} \text{ см}^{-3}$, когда прыжковая электропроводность по A^+ -зоне без подсветки не проявляется. При этом энергия активации ε_x соответствует средней энергии $\overline{E_d}$ перехода дырок из A^+ -зоны в ν -зону (см. [12]). Чтобы сопоставить ε_x из работы [4] с расчетами ε_2 , следует учесть, что при низких концентрациях акцепторов $\varepsilon_2 \approx \overline{E_a} - \overline{E_d}$; $\varepsilon_x \approx \overline{E_d}$. Из формулы (6) следует, что величина $\overline{E_d}$ с ростом N увеличивается на столько же, на сколько при этом уменьшается величина $\overline{E_a}$ (т.е. $\overline{E_d} - I_d = I_a - \overline{E_a}$). Тогда энергия термической активации перехода дырок из A^0 - в A^+ -зону $\varepsilon_2 \approx I_a + I_d - 2\varepsilon_x$. Величина ε_2 по данным для ε_x [4] приведена на рисунке (светлые кружки).

5. Итак, в работе развита электростатическая модель сужения энергетической щели между зонами Хаббарда ε_2 атомов бора в Si с ростом их концентрации $N = N_0 + N_{-1} + N_{+1}$ и степени компенсации донорами K при $N_{-1} = N_{+1} + KN \approx KN$. Учтено экранирование ионов примесей прыгающими по акцепторам дырками в A^0 - и A^+ -зонах. Исходя из представления прыжко-

вой электропроводности в A^+ -зоне в виде произведения концентрации прыгающих дырок $N_{+1}N_0/N$ на их подвижности и заряд получено выражение для ε_2 . На примере Si:В показано, что рассчитанные значения ε_2 согласуются с экспериментальными данными [4,14,15]. Отметим, что предложенная электростатическая модель для расчета ε_2 качественно согласуется с моделью [2,3], но не подтверждает вывод из работы [8] о сдвиге A^+ -зоны к ν -зоне с ростом концентрации акцепторов.

Список литературы

- [1] Е.М. Гершензон, А.П. Мельников, Р.И. Рабинович, Н.А. Се-ребрякова. УФН, **132**, 353 (1980).
- [2] Н. Nushimura. Phys. Rev., **138**, A815 (1965).
- [3] Л.П. Гинзбург. ФТП, **12**, 564 (1978).
- [4] Е.М. Гершензон, Ф.М. Исмагилова, Л.Б. Литвак-Горская. ФТП, **28**, 671 (1994).
- [5] J. Bethin, T.G. Castner, N.K. Lee. Sol. St. Commun., **14**, 1321 (1974).
- [6] *Semiconductors: group IV elements and III-V compounds*, ed. O. Madelung (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1991) p. 164.
- [7] Т.М. Лифшиц. ПТЭ, № 1, 10 (1993).
- [8] D.E. Phelps, K.K. Bajaj. Phys. Rev. B, **26**, 912 (1982).
- [9] N.A. Poklonski, V.F. Stelmakh, V.D. Tkachev, S.V. Voitkov. Phys. St. Sol. (b), **88**, K165 (1978).
- [10] В.С. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1990) гл. 5, с. 189.
- [11] Н.А. Поклонский, А.И. Сягло. ФТТ, **40**, 147 (1998).
- [12] Н.А. Поклонский, А.И. Сягло. *Тез. докл. III Всерос. конф. по физике полупроводников* (М., ФИАН, 1997) с. 117.
- [13] N.A. Poklonski, V.F. Stelmakh. Phys. St. Sol. (b), **117**, 93 (1983).
- [14] Ф.М. Исмагилова, Л.Б. Литвак-Горская, Г.Я. Луговая, И.Е. Трофимов. ФТП, **25**, 225 (1991).
- [15] Е.М. Гершензон, Ю.А. Гурвич, А.П. Мельников, Л.Н. Шестаков. ФТП, **25**, 160 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

The electrostatic model of an energy gap between Hubbard bands for boron atoms in silicon

N.A. Poklonski, A.I. Siaglo

Belorussian State University,
220050 Minsk, Belarus

Abstract The electrostatic model of narrowing of the energy gap ε_2 between Hubbard bands (A^0 - and A^+ -zones) with increasing of the acceptors concentration $N = N_0 + N_{-1} + N_{+1}$ and degree of compensation K by the donors is advanced at $N_{-1} \approx KN$. Screening of impurity ions by hopping holes over the acceptors is taken into account. It is shown, that A^0 -zone is shifted to the ν -band, A^+ -zone — to the c -band. The concentration of hopping holes $N_{+1}N_0/N$ into A^+ -zone by the determined of energy by their thermal generation ε_2 from A^0 -zone. Designed the values of ε_2 are coincided with experimental data for Si:В.

E-mail: poklonski@phys.bsu.unibel.by (Poklonski)