

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКРЫТИЯ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ

А.П.Мельников¹⁾, Ю.А.Гурвич, Л.Н.Шестаков*, Е.М.Гершензон

Московский педагогический государственный университет
119891 Москва, Россия

*Поморский государственный университет
163006 Архангельск, Россия

Поступила в редакцию 25 ноября 1999 г.

Изучалась прыжковая проводимость σ_3 образцов слабо компенсированного кристаллического Si:B с концентрацией бора $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} < N < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и компенсацией $10^{-4} \leq K \leq 10^{-2}$. Обнаружено, что при $K \leq 10^{-3}$ энергия активации ϵ_3 оказывается не меньше (как это должно быть согласно классическим представлениям при конечном K), а больше величины $\epsilon_N = e^2 N^{1/3} / \kappa$, e – заряд электрона, κ – диэлектрическая проницаемость. С уменьшением N энергия ϵ_3 падает медленнее, а с уменьшением K растет быстрее, чем это следует из стандартной теории. При $K \leq 10^{-4}$ ϵ_3 превышает ϵ_N в 1.5–2 раза. Результат объясняется влиянием перекрытия волновых функций близких примесных центров на структуру примесной зоны.

PACS: 72.20.-i, 72.80.-r

1. Проводимость по примесям слабо легированных кристаллических полупроводников (σ) при низких температурах (T) осуществляется посредством прыжков электронов по основным состояниям примесных центров. При малой компенсации $K = N/N_K \ll 1$ (N и N_K – концентрации основной и компенсирующей примесей) удобно говорить о прыжках вакансий. (Мы будем вести изложение применительно к n -типу.) Зависимость $\sigma(T)$ является активационной. Энергию активации принято обозначать как ϵ_3 . Если принять за нуль энергию основного состояния изолированного донора, то при $T \rightarrow 0$ энергия ϵ_3 совпадает с энергией Ферми μ . В случае мелких доноров при $K \rightarrow 0$

$$\mu = \epsilon_3 \approx \epsilon_N \equiv e^2 N^{1/3} / \kappa, \quad (1)$$

где e – заряд электрона, κ – диэлектрическая проницаемость кристалла. С увеличением K величина ϵ_3 слабо падает: $\epsilon_3 = \epsilon_N(1 - 0.29 \cdot K^{1/4})$ [1]. Результаты измерений на образцах с $0.01 \leq K \ll 1$ согласуются с описанной картиной [1]. Отметим, что в стандартной теории прыжковой проводимости K является малым параметром. С уменьшением K совпадение теории с экспериментом должно улучшаться.

При изучении прыжковой проводимости на большом количестве образцов Si:B с $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} < N < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ мы обнаружили, что при $K \leq 10^{-2}$ возникает расхождение эксперимента с теорией, которое усугубляется с уменьшением K . Ниже мы ограничимся описанием результатов в малых электрических полях, где $\sigma_3(E) = \text{const}$. На рис.1 приведена зависимость $\epsilon_3(K)$ при $N = \text{const} = 3.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (серия образцов с трансмутационным легированием). Там же штриховой линией приведена

¹⁾ e-mail: melnikov@rpl.mpgu.msk.su

зависимость $\epsilon_3(K)$ согласно [1]. Видно, что совпадение с расчетом имеет место только при $K > 10^{-2}$. Отметим, что, согласно теории, отношение $\epsilon_3/\epsilon_N < 1$ и $\rightarrow 1$ при $K \rightarrow 0$ (см. выше). Результаты эксперимента показывают, что в образцах с $K < 3 \cdot 10^{-3}$ $\epsilon_3/\epsilon_N > 1$, а зависимость от K совершенно иная. На рис.2 приведена зависимость $\epsilon_3(N)$ для образцов с близкими значениями K ($K \approx 10^{-3}$). Штриховой линией показана зависимость (1). Расчетные значения для наших K не более чем на 5% отличаются от (1). Отметим, что зависимость $\epsilon_3(N)$ при $K \simeq \text{const}$ оказывается слабее, чем (1).

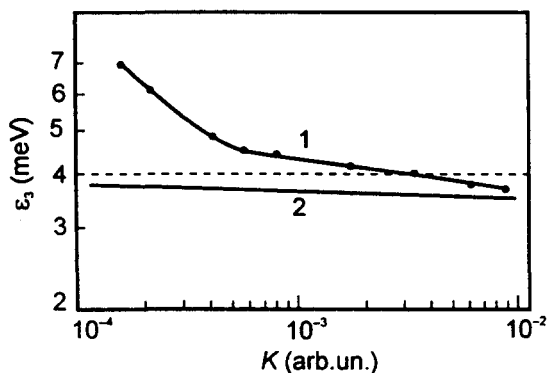


Рис.1. Зависимость $\epsilon_3(K)$ для образцов Si:B с $N = 3.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ - кривая 1. Расчетная зависимость $\epsilon_3(K)$ - кривая 2. Штриховая линия - значение $\epsilon_3 = \epsilon_N$

2. Обсудим полученные результаты для образцов с $K > 5 \cdot 10^{-4}$. В теории ϵ_3 -проводимости предполагается, что структура примесной зоны имеет чисто классическое происхождение: она определяется только флуктуациями кулоновского потенциала. При $K \ll 1$ и низких T все акцепторы заряжены отрицательно. Вблизи почти каждого акцептора находится одна вакансия. Это нейтральные 1-комплексы (концентрация $N_1 \sim N_K$). Вблизи некоторых акцепторов вакансии отсутствуют. Это отрицательные 0-комплексы (концентрация N_0). Существуют акцепторы, связывающие две вакансии - положительные 2-комплексы (концентрация N_2). Величина $\mu = \epsilon_3$ определяется из уравнения нейтральности

$$N_0(\mu) = N_2(\mu). \quad (2)$$

Характерным параметром задачи является отношение $r_\mu/\bar{r} \equiv z$. Здесь $r_\mu = e^2/\kappa\mu$ - расстояние, на котором кулоновская добавка к энергии нейтрального донора, возникающая в поле акцептора, равна μ ; $\bar{r} = (4\pi N/3)^{-1/3}$ - среднее расстояние между донорами. Формула для $N_0(\mu)$ имеет вид

$$N_0 = N_K \exp(-\nu), \quad (3)$$

где $\nu = z^3$ - среднее число доноров в сфере радиусом r_μ . Формулы для $N_2(\mu)$ приведены в [1]. Решением уравнения (2) является равенство (1). Оказывается, что $N_0 = N_2 \approx 0.02N_K$.

В этой теории полностью пренебрегается квантовыми эффектами - перекрытием волновых функций нейтральных центров. Однако при $K \rightarrow 0$ кулоновские флуктуации уменьшаются и влияние перекрытия становится существенным. Возникают комплексы из нескольких близких нейтральных центров. Энергия однократной

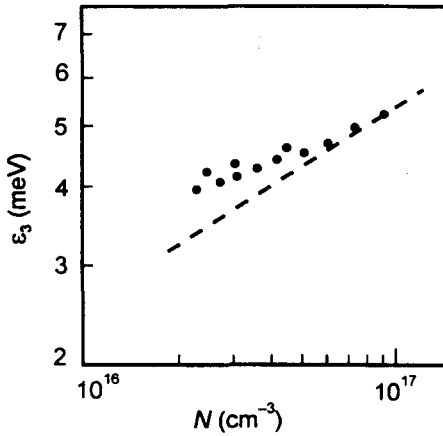


Рис.2. Зависимость $\epsilon_3(N)$ для образцов Si:B с $K \approx 10^{-3}$. Штриховая линия – расчетная зависимость $\epsilon_3(N)$ при $K \rightarrow 0$

ионизации (ЭОИ) таких комплексов может отличаться от ЭОИ изолированного донора. Это приведет к изменению вида плотности состояний примесной зоны $g(\epsilon)$ и к появлению заряженных образований другого рода. С уменьшением N_K или с ростом N необходимо, в первую очередь, учитывать наиболее вероятные комплексы из двух нейтральных доноров – D_2 -комплексы.

ЭОИ D_2 -комплекса зависит от расстояния ρ между донорами. Разность ЭОИ изолированного донора и D_2 -комплекса $\Delta(\rho)$ имеет максимум при $\rho = \rho_m \approx 4a_0$, равный $\Delta(\rho_m) \equiv \Delta_m \approx 0.065\epsilon_1$, что составляет ≈ 3 мэВ для Si:B. Здесь a_0 – эффективный боровский радиус, $\epsilon_1 = e^2/2\kappa a_0$ – эффективный Ридберг. Зависимость $\Delta(\rho)$ приведена на рис.3 [2,3]. Ниже D_2 -комплексы, у которых $\Delta(\rho)$ сравнимо с Δ_m , мы будем называть молекулами. Обозначим их концентрацию как M .

Обсудим влияния молекул на плотность состояний примесной зоны $g(\epsilon)$. Мысленно “выключим” перекрытие. При этом мы будем иметь совокупность невзаимодействующих нейтральных центров, к которой можно применить стандартную теорию ϵ_3 -проводимости. Плотность состояний примесной зоны имеет в этом случае резкий пик при $\epsilon = 0$. Снова “включаем” перекрытие. Возникнут молекулы, ЭОИ которых будет меньше, чем у нейтрального центра. Это уменьшение означает, что часть состояний (порядка M на единицу объема) из основного пика переходит в область $\epsilon \leq \Delta_m$. В этой области сформируется дополнительный пик $g(\epsilon)$ [3].

Влияние молекул на μ удобно рассматривать отдельно для случаев $\epsilon_N < \Delta_m$ и $\epsilon_N > \Delta_m$. В первом случае при “включении” перекрытия происходит переход части состояний из области $\epsilon < \mu = \epsilon_N$ в область $\epsilon \approx \Delta_m > \mu$. Очевидно, что это должно привести при постоянных N и N_K к росту μ . При больших M/N_K уровень $\mu \rightarrow \Delta_m$. Мы не будем подробно останавливаться на этом случае, ибо неравенство $\epsilon_N < \Delta_m$ выполняется для Si:B ($a_0 = 23 \cdot 10^{-8}$ см) при $N < 2 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$. При столь малых N прыжковая проводимость в Si:B не поддается измерению.

Рассмотрим случай $\epsilon_N > \Delta_m$. При этом условии почти все молекулы нейтральны. Исключение составляют молекулы, расположенные на расстоянии, меньше чем $r_{\mu-\Delta} = e^2/\kappa(\mu - \Delta(\rho))$, от акцептора. Почти все такие молекулы будут ионизованы. Акцептор может связать: две вакансии, вакансию и ионизованную молекулу, две ионизованных молекулы. Таким образом, при “включении” перекрытия концентрация положительных комплексов возрастает. В то же время, перекрытие уменьшает

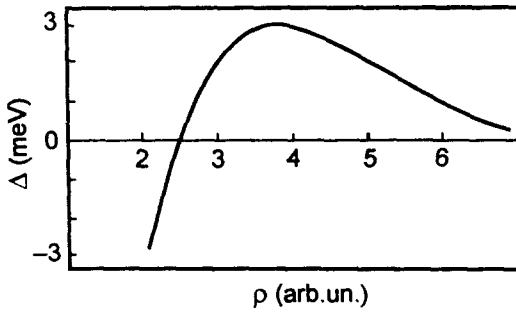


Рис.3. Зависимость изменения энергии однократной ионизации примесной молекулы от межцентровых расстояний

концентрацию отрицательных комплексов N_0 . В самом деле: экспонента в формуле (3) есть вероятность отсутствия донора в сфере с радиусом r_μ . Но вблизи акцептора в шаровом слое между r_μ и $r_{\mu-\Delta_m}$ может находиться молекула, которая будет ионизована и вместо 0-комплекса возникнет 1-комплекс – отрицательно заряженный акцептор плюс ионизованная молекула. Концентрация N_0 тем самым окажется меньше, чем в отсутствие перекрытия.

Итак, включение перекрытия нарушает условие нейтральности (2): левая часть уменьшается, правая – увеличивается. Равенство будет восстановлено за счет увеличения μ . (Из физических соображений ясно, что с ростом μ количество отрицательных комплексов возрастает, а положительных уменьшается.)

3. Легко оценить значение μ сверху. Для этого заменим все нейтральные центры молекулами и предположим, что у всех молекул $\Delta(\rho) = \Delta_m$. Тогда можно применить теорию примесной зоны для малых K к невзаимодействующим молекулам. В результате вместо равенства $\mu = \epsilon_N$ получим $\mu - \Delta_m = \epsilon_N$. Таким образом, $\mu < \epsilon_N + \Delta_m$.

4. Оценим грубо значения N и N_K , при которых молекулы оказывают влияние на μ , ориентируясь на Si:B (p -тип). Начнем с определения нижней границы по $N - N_{min}$. Прежде всего найдем N_0 с учетом молекул. Для простоты будем считать что у всех молекул $\Delta(\rho) = \Delta_m$, а межцентровое расстояние лежит в интервале $(\bar{\rho} \pm 0.5 \cdot \delta\rho)$, где $\bar{\rho} = 4a_0$, $\delta\rho = 2a_0$. При таком выборе произведение $\Delta_m \delta\rho$ примерно равно площади под кривой (рис.3). Некоторым обоснованием такого выбора является то обстоятельство, что при $\delta\rho < \bar{\rho}$ и $\Delta_m \ll \mu$ число молекул в слое (см. ниже) определяется именно площадью под кривой. Легко видеть, что $\bar{\rho} \ll r_\mu$. Поэтому, будем считать молекулы точечными.

При $(\bar{\rho})^3 \ll (\bar{r})^3$ концентрация молекул есть

$$M = (1/2) \cdot 4\pi N^2 (\bar{\rho})^2 \delta\rho. \quad (4)$$

Заметим, что в наших образцах имеют место неравенства $N_K \ll M \ll N$. Число пар в слое $(r_\mu, r_{\mu-\Delta_m})$ есть $\nu' = (4\pi/3)M(r_{\mu-\Delta_m}^3 - r_\mu^3)$. Для вычисления N_0 при наличии молекул выражение (3) следует умножить на $\exp(-\nu')$ – вероятность отсутствия молекулы в слое:

$$N_0 = N_K \exp(-\nu - \nu'). \quad (5)$$

В правую часть равенства (2) следует добавить концентрации 2-комплексов, содержащих одну и две молекулы, – слагаемые, имеющие порядок ν'/ν и $(\nu'/\nu)^2$, соответственно. При $N = N_{min}$ отношение ν'/ν мало и эти слагаемые можно опус-

тить. Однако, в показателе (2) величину ν' , вообще говоря, опустить нельзя. Таким образом, с ростом N вклад молекул следует учесть прежде всего при вычислении N_0 ($M \sim N^2$). Полагая, что при $N = N_{min}$ величина $\nu' \sim 1$, получим $N_{min} \simeq 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При оценке следует положить $\mu = \epsilon_N$ и учесть, что при этом условии $(4\pi N/3)r_\mu^3 = z^3$, а величина $z = (1.63)^3$ [1].

Флуктуации потенциала экранируют поле акцептора на расстоянии [1]

$$r_s = 0.58 N_K^{-1/2} N^{1/6} \approx (N/N_K)^{1/2} \bar{r}. \quad (6)$$

Молекула, находящаяся в слое $(r_\mu, r_{\mu-\Delta_m})$, может быть ионизована, если $r_s \gg r_{\mu-\Delta_m}$. Положив для оценки $r_s \geq 10r_{\mu-\Delta_m}$, получим, что в наших образцах влияние пар должно стать заметным при $N_K/N = K \leq K_{max} \leq 10^{-2}$, что неплохо соответствует эксперименту (см. рис.1).

Концентрация N , при которой справедливо приближение изолированных молекул, ограничена сверху: $N < N_{max}$. В самом деле, при достаточно больших N следует учесть влияние ближайшего третьего нейтрального центра, находящегося на расстоянии $r \gg \bar{r}$ от молекулы. Взаимодействием центра с нейтральной молекулой можно пренебречь. Для энергии взаимодействия $\delta\epsilon$ третьего центра с электроном ионизованной молекулы оценка [4] дает $\delta\epsilon(r) = e^2 a_0^3 / (2\kappa^2 r^4)$ (поляризуемость нейтрального центра $\approx a_0^3$). Влиянием третьего центра можно пренебречь, если $\delta\epsilon(r) \ll \Delta_m$. Определим критическое значение $r = r_c$ условием $\delta\epsilon(r_c) = 0.1\Delta_m$. Модель изолированных молекул применима, если вероятность отсутствия центра в сфере радиуса r_c вокруг молекулы $\exp(-4\pi/3 N r_c^3)$ близка к единице. Отсюда, используя определенное выше значение r_c , получим $N < N_{max} \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Экспериментально верхняя граница, как было сказано вначале, близка к этому значению.

5. Таким образом, модель, учитывающая влияние взаимодействия нейтральных центров на распределение состояний по энергии, качественно полностью объясняет результаты эксперимента и позволяет оценить N_{min} , N_{max} и K_{max} . N_{max} и K_{max} наблюдаются экспериментально. Что касается нижней границы - N_{min} , то проверить ее существование не представляется возможным: при столь малых N проводимость слишком мала.

Подчеркнем еще раз, что наши оценки являются весьма приближенными. В связи с этим заметим, что правомерность использования во всех случаях радиуса легкой дырки $a_0 = 23 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, определяющего перекрытие волновых функций, далеко не очевидна. Тем не менее, оценки N_{max} и K_{max} неплохо соответствуют опытным значениям.

В заключение сделаем два замечания. Расхождение классической теории с экспериментом для обсуждаемых образцов касается не только значений ϵ_3 - кардинально отличаются зависимости от E и магнитного поля H . Так, с увеличением E наблюдается уменьшение σ_3 с E не только при высоких T (в области истощения σ_3 [5]), а во всем диапазоне T ; в зависимости от T и E магнитное поле H даже при ничтожных для кремния значениях ($H \simeq 15 \text{ кЭ}$) приводит либо к гигантскому возрастанию σ_3 (в 2-2.5 раза [6]), либо к значительному падению (в 2-3 раза). Эти результаты требуют отдельного рассмотрения.

При еще меньшей компенсации - $K \leq 5 \cdot 10^{-4}$ - наблюдаются еще большие значения ϵ_3 (см. рис.1), причем эти значения превышают верхнюю границу ϵ_3 , полученную выше в приближении двухцентровых молекул. Мы полагаем, что это связано

с "молекулами" из трех и более центров. Вероятность образования таких молекул мала. Поэтому влияние их сказывается при меньших N_K . Заметим в этой связи, что ЭОИ трех атомов водорода, расположенных на расстояниях порядка нескольких боровских радиусов в различных конфигурациях, оказывается существенно меньше ЭОИ изолированного атома водорода: до $0.4 R_u$ при $R/a_0 \simeq 1.5$ [7].

Авторы выражают признательность Я.Е. Покровскому за предоставленную возможность проведения экспериментов на сериях образцов с трансмутационным легированием.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-02-116903).

-
1. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
 2. Дж.Слэттер, *Электронная структура молекул*, М.: Мир, 1965.
 3. Е.М.Гершензон, Ю.А.Гурвич, А.П.Мельников и др., Письма в ЖЭТФ **51**, 204 (1990).
 4. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Квантовая механика*, М.: Наука, 1974.
 5. Д.И.Аладашвили, З.А.Адамия, К.Г.Лавдовский и др., Письма в ЖЭТФ **47**, 390 (1988).
 6. Е.М.Гершензон, Ю.А.Гурвич, А.П.Мельников и др., Письма в ЖЭТФ **54**, 639 (1991).
 7. H.Conroy and V.Bruner, J. Chem. Phys. **40**, 603 (1964); *ibid*, **47**, 921 (1967).