

---

---

# ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

---

## SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

---

---

УДК 621.315.592.3

### ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

*Н. А. ПОКЛОНСКИЙ<sup>1)</sup>, С. А. ВЫРКО<sup>1)</sup>, А. Н. ДЕРЕВЯГО<sup>1)</sup>*

<sup>1)</sup>*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

В работе аналитически и численно исследуется зависимость термической энергии ионизации водородоподобных доноров и акцепторов от их концентрации в полупроводниках  $n$ - и  $p$ -типа. Рассматриваются такие концентрации примесей и температуры, при которых полупроводники находятся на изоляторной стороне концентрационно-фазового перехода изолятор – металл (перехода Мотта). Полагается, что примеси по кристаллу распределены случайно (по Пуассону), а их уровни энергии – нормально (по Гауссу). В квазиклассическом приближении впервые показано, что уменьшение энергии ионизации примесей в основном происходит вследствие совместного

---

#### Образец цитирования:

Поклонский НА, Вырко СА, Деревяго АН. Термическая энергия ионизации водородоподобных примесей в полупроводниковых материалах. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2:28–41. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-28-41>

#### For citation:

Poklonski NA, Vyrko SA, Dzeraviaha AN. Thermal ionization energy of hydrogen-like impurities in semiconductor materials. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2: 28–41. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-28-41>

---

#### Авторы:

**Николай Александрович Поклонский** – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

**Сергей Александрович Вырко** – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физики электронных материалов кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

**Александр Николаевич Деревяго** – аспирант кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета. Научный руководитель – Н. А. Поклонский.

#### Authors:

**Nikolai A. Poklonski**, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

[poklonski@bsu.by](mailto:poklonski@bsu.by)

<http://orcid.org/0000-0002-0799-6950>

**Sergey A. Vyrko**, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of physics of electronic materials, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

[vyrko@bsu.by](mailto:vyrko@bsu.by)

**Aliaksandr N. Dzeraviaha**, postgraduate student at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

[deralexn@list.ru](mailto:deralexn@list.ru)

проявления следующих двух причин. Во-первых, из возбужденных состояний электрически нейтральных примесей происходит формирование квазинепрерывной полосы разрешенных значений энергии для электронов  $c$ -зоны в кристалле  $n$ -типа (или для дырок  $v$ -зоны в кристалле  $p$ -типа). Это уменьшает энергию, необходимую для термически активированного перехода электрона с донора в  $c$ -зону (перехода дырки с акцептора в  $v$ -зону). Во-вторых, из основных (невозбужденных) состояний примесей формируется классическая примесная зона, ширина которой в области низких температур определяется только концентрацией ионов примесей. В умеренно компенсированных полупроводниках (когда отношение концентрации неосновных примесей к концентрации основных примесей меньше 50 %) уровень Ферми расположен ближе к краю зоны разрешенных значений энергии, чем середина примесной зоны, что уменьшает энергию термической ионизации примесей из состояний в окрестности уровня Ферми (переход электрона с донора в  $c$ -зону или дырки с акцептора в  $v$ -зону). Ранее эти две причины уменьшения термической энергии ионизации вследствие увеличения концентрации примесей рассматривались порознь. Результаты расчетов по предложенным формулам количественно согласуются с известными экспериментальными данными для ряда полупроводниковых материалов (германий, кремний, алмаз, арсенид и фосфид галлия, карбид кремния, селенид цинка) с умеренной степенью компенсации.

**Ключевые слова:** полупроводники  $n$ - и  $p$ -типа; водородоподобные доноры и акцепторы; термическая энергия ионизации; ограничение числа возбужденных состояний; примесная зона.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Физматтех», Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф19РМ-054), а также рамочной программы Европейского союза по развитию научных исследований и технологий «Horizon-2020» (грант № H2020-MSCA-RISE-2019-871284 SSHARE).

## THERMAL IONIZATION ENERGY OF HYDROGEN-LIKE IMPURITIES IN SEMICONDUCTOR MATERIALS

*N. A. POKLONSKI<sup>a</sup>, S. A. VYRKO<sup>a</sup>, A. N. DZERAVIAHA<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

*Corresponding author: N. A. Poklonski (poklonski@bsu.by)*

In the work the dependence of the thermal ionization energy of hydrogen-like donors and acceptors on their concentration in  $n$ - and  $p$ -type semiconductors is analyzed analytically and numerically. The impurity concentrations and temperatures at which the semiconductors are on the insulator side of the concentration insulator – metal phase transition (Mott transition) are considered. It is assumed that impurities in the crystal are distributed randomly (according to Poisson), and their energy levels are distributed normally (according to Gauss). In the quasi-classical approximation, it is shown, for the first time, that the decrease in the ionization energy of impurities mainly occurs due to the joint manifestation of two reasons. Firstly, from the excited states of electrically neutral impurities, a quasi-continuous band of allowed energy values is formed for  $c$ -band electrons in an  $n$ -type crystal (or for  $v$ -band holes in a  $p$ -type crystal). This reduces the energy required for the thermally activated transition of electron from the donor to the  $c$ -band (for the transition of the hole from the acceptor to the  $v$ -band). Secondly, from the ground (unexcited) states of impurities a classical impurity band is formed, the width of which at low temperatures is determined only by the concentration of impurity ions. In moderately compensated semiconductors (when the ratio of the concentration of minority impurities to the concentration of majority impurities is less than 50 %) the Fermi level is located closer to the edge of the band of allowed energy values than the middle of the impurity band, that issue reduces thermal ionization energy of impurities from states in the vicinity of the Fermi level (transition of electron from a donor to the  $c$ -band, or hole from an acceptor to the  $v$ -band). Previously, these two causes of decrease in the thermal ionization energy due to increase in the concentration of impurities were considered separately. The results of calculations according to the proposed formulas are quantitatively agree with the known experimental data for a number of semiconductor materials (germanium, silicon, diamond, gallium arsenide and phosphide, silicon carbide, zinc selenide) with a moderate compensation ratio.

**Keywords:** semiconductors of  $n$ - and  $p$ -type; hydrogen-like donors and acceptors; thermal ionization energy; restriction of the number of excited states; impurity band.

**Acknowledgements.** The work was supported by the Belarusian National Research Program «Fizmattekh», Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. F19RM-054), and by the European Union Framework Programme for Research and Innovation «Horizon-2020» (grant No. H2020-MSCA-RISE-2019-871284 SSHARE).

## Введение

Мотивацией к теоретическому и экспериментальному исследованию термической ионизации атомов примеси в трехмерных кристаллических полупроводниковых материалах является оценка качества этих материалов [1; 2], применяемых для создания приборов, работающих в достаточно широком диапазоне температур окружающей среды.

В литературе представлено много конкурирующих моделей, связывающих изменение энергии ионизации примесей с различными факторами: возникновением флуктуаций потенциальной энергии электронов  $c$ -зоны и дырок  $v$ -зоны вследствие легирования полупроводника, образованием акцепторной (донорной) зоны в запрещенной энергетической зоне кристалла из-за взаимодействия между акцепторами и донорами, наличием компенсирующих (неосновных) примесей, проявлением возбужденных состояний у электрически нейтральных легирующих (основных) примесей и др. (см., например, [3–5] и цитируемую там литературу). Однако на данный момент отсутствует модель, количественно (без применения подгоночных параметров) описывающая изменение термической энергии ионизации примесей при увеличении их концентрации для широкого круга материалов, используемых в современной микро- и оптоэлектронике [6; 7].

Цель работы – аналитическое и численное описание зависимости термической энергии ионизации водородоподобных примесей от их концентрации в полупроводниках  $n$ - и  $p$ -типа при умеренной степени компенсации. Ставится задача учета перекрытия возбужденных примесных состояний, которое сопровождается формированием квазинепрерывной полосы состояний, смыкающейся с краем  $c$ -зоны или  $v$ -зоны, и разброса уровней энергии примесей с последующим формированием примесной зоны.

Поясним используемые далее термины (см., например, [8; 9]). Атомы кристалла полупроводника подразделяют на собственные и примесные. Водородоподобный атом примеси обычно замещает собственный атом в кристаллической структуре. У него число валентных электронов либо на единицу больше (донор), либо на единицу меньше (акцептор), чем у замещенного им атома матрицы. Термическая энергия ионизации – энергия, необходимая для диссоциации связанного (локализованного) состояния оптического электрона на доноре (дырки на акцепторе) при данной температуре вследствие тепловых флуктуаций. Оптический электрон электрически нейтрального донора локализован кулоновским полем положительно заряженного ионного остова на боровской орбите [10], радиус которой много больше расстояния между атомами кристаллической матрицы. В некотором смысле оптический электрон донора подобен валентному (оптическому) электрону щелочных металлов [11].

Отметим, что расчет термической энергии ионизации примесей в данной работе относится в равной степени к полупроводникам как  $n$ -типа (легированным донорами и компенсированным акцепторами), так и  $p$ -типа (легированным акцепторами и компенсированным донорами). Рассматриваются такие концентрации примесей и температуры, при которых полупроводники находятся на изоляторной стороне концентрационного фазового перехода изолятор – металл (т. е. перехода Мотта [12; 13]).

## Ионизационное равновесие в кристаллических полупроводниках

В литературе описаны модели, учитывающие порознь уменьшение энергии ионизации водородоподобных примесей из-за ограничения числа их возбужденных состояний [14; 15] и образование примесной зоны [16; 17] в запрещенной зоне (энергетической щели) кристалла. В данной работе эти два аспекта учитываются совместно и расчеты количественно сопоставляются с известными экспериментальными данными.

Рассмотрим трехмерный кристаллический полупроводник  $n$ -типа, легированный водородоподобными донорами и компенсированный водородоподобными акцепторами, распределенными по кристаллу случайным образом. Условие электрической нейтральности полупроводника  $n$ -типа имеет вид [9; 18]

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

где  $n$  – концентрация электронов  $c$ -зоны;  $K$  – степень компенсации доноров акцепторами,  $0 < K < 1$ ;  $N = N_0 + N_{+1}$  – суммарная концентрация доноров в зарядовых состояниях (0) и (+1) ( $N_0$  и  $N_{+1}$  соответственно);  $KN$  – концентрация акцепторов, полностью находящихся в зарядовом состоянии (–1); зарядовые состояния ( $\pm 1$ ) примесей выражаются в единицах элементарного заряда.

В работе [19] исходя из теоремы вириала определена характерная температура  $T_j$  перехода стационарной зонной электропроводности по состояниям  $c$ -зоны ( $\sigma_n$ ) к стационарной прыжковой электропроводности по донорам ( $\sigma_h$ ). Значение температуры  $T_j$ , при которой  $\sigma_n = \sigma_h$ , в пределе низкой концентрации электронов в  $c$ -зоне ( $n(T_j) \ll K(1 - K)N$ ) дается выражением

$$T_j \approx \frac{0,728}{k_B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon} (KN)^{1/3}, \quad (2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $e$  – элементарный заряд;  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость нелегированного кристалла;  $\epsilon_r$  – относительная диэлектрическая проницаемость без учета вклада в электрическую поляризуемость кристаллической матрицы от атомов примесей;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $KN = N_{+1}$  – концентрация акцепторов.

Согласно [20; 21] энергия термической ионизации  $E_1$  водородоподобных атомов примесей (как доноров в полупроводнике  $n$ -типа, так и акцепторов в полупроводнике  $p$ -типа) определяется в окрестности температуры  $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$ .

Средняя по объему  $V$  образца полупроводника  $n$ -типа концентрация электронов в  $c$ -зоне есть [22]

$$n = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} g_n f_n dE_n, \quad (3)$$

где  $g_n$  – энергетическая плотность состояний электронов в  $c$ -зоне;  $f_n = \left( 1 + \exp\left(\frac{E_n - E_F^{(c)}}{k_B T}\right) \right)^{-1}$  – функция Ферми – Дирака,  $E_n = E_{\text{kin}} + U_n$  – полная энергия электрона  $c$ -зоны,  $E_{\text{kin}}$  – кинетическая энергия поступательного движения электрона,  $U_n$  – потенциальная энергия взаимодействия электрона с атомами примесей и другими электронами,  $E_F^{(c)}$  – уровень Ферми (химический потенциал электронов  $c$ -зоны),  $k_B T$  – тепловая энергия,  $T$  – абсолютная температура.

За начало отсчета  $E_n$ ,  $E_F^{(c)}$  и  $I_d$  выбрано дно  $c$ -зоны ( $E_c = 0$ ) нелегированного кристалла (рис. 1). Электрон с энергией  $E_n > E_m^{(c)}$  «свободно» движется в кристаллической матрице между актом выброса в  $c$ -зону с донора в зарядовом состоянии (0) и актом захвата из  $c$ -зоны на донор в зарядовом состоянии (+1).

Согласно [16; 23] плотность распределения флуктуаций потенциальной энергии  $U_n$  электрона в  $c$ -зоне трехмерного кристалла принимается гауссовой:

$$G_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}W_n} \exp\left(-\frac{U_n^2}{2W_n^2}\right), \quad (4)$$

где  $W_n$  – среднеквадратичная флуктуация потенциальной энергии электрона относительно  $E_c = 0$ .

В квазиклассическом приближении энергетическая плотность состояний электронов в  $c$ -зоне (для плотности распределения флуктуаций  $G_n$  потенциальной энергии  $U_n$  по (4)) дается выражением [16; 24–26]

$$g_n = \frac{V(2m_n)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_{-\infty}^{E_n} (E_n - U_n)^{1/2} G_n dU_n, \quad (5)$$

где  $m_n$  – эффективная масса плотности состояний электрона  $c$ -зоны;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  – постоянная Планка;  $E_n - U_n = E_{\text{kin}}$  – кинетическая энергия электрона.

Отметим, что в «идеальном» полупроводниковом кристалле с невырожденным газом электронов, т. е. при отсутствии флуктуаций потенциальной энергии электронов  $c$ -зоны, когда  $G_n \rightarrow \delta(U_n)$  (здесь  $\delta(\cdot)$  – дельта-функция Дирака) и  $|E_F^{(c)}| > k_B T$  для  $E_F^{(c)} < 0$ , формулы (5) и (3) принимают стандартный вид [18; 27]:

$$g_n \rightarrow g_{ni} = \frac{V(2m_n)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_{\text{kin}}}; \quad n = n_c \exp\left(\frac{E_F^{(c)}}{k_B T}\right), \quad (6)$$

где  $E_{\text{kin}} = \frac{(\hbar k)^2}{2m_n} > 0$  – кинетическая энергия поступательного движения свободного электрона  $c$ -зоны

с модулем квазиволнового вектора  $|\mathbf{k}| = k$ ;  $n_c = \frac{2(2\pi m_n k_B T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}$ .

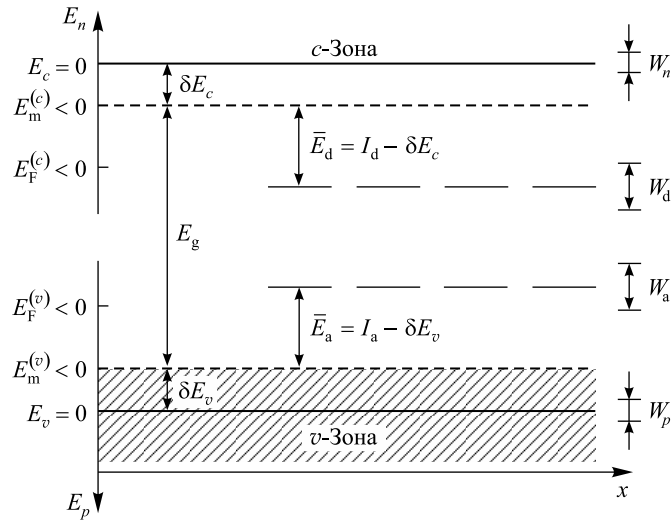


Рис. 1. Схема уровней энергии электронов, дырок, водородоподобных доноров и акцепторов в кристаллических полупроводниках  $n$ -типа (ось  $E_n$ ) и  $p$ -типа (ось  $E_p$ ):

$E_c - E_v = E_{gi}$  – ширина запрещенной энергетической зоны (щели) нелегированного (собственного) кристалла;  
 $E_g = E_{gi} - |E_m^{(c)}| - |E_m^{(v)}|$  – ширина энергетической щели легированного кристалла;  $E_n$  – энергия электрона  $c$ -зоны;

$E_F^{(c)} < 0$  – уровень Ферми для электронов в полупроводнике  $n$ -типа;  $E_m^{(c)} < 0$  – порог подвижности для электронов  $c$ -зоны;  $E_p$  – энергия дырки  $v$ -зоны;  $E_F^{(v)} < 0$  – уровень Ферми для дырок в полупроводнике  $p$ -типа;  $E_m^{(v)} < 0$  – порог подвижности для дырок  $v$ -зоны;

$I_d$  – уровень энергии одиночного донора (относительно  $E_c = 0$ );  $I_a$  – уровень энергии одиночного акцептора (относительно  $E_v = 0$ );  $W_n, W_p$  – среднеквадратичные флуктуации потенциальной энергии электронов и дырок соответственно;

$W_d, W_a$  – среднеквадратичные флуктуации уровней энергии доноров и акцепторов соответственно

Fig. 1. Energy level diagram of electrons, holes, hydrogen-like donors and acceptors in  $n$ -type ( $E_n$  axis) and  $p$ -type ( $E_p$  axis) crystalline semiconductors:

$E_c - E_v = E_{gi}$  is the width of the energy gap of undoped (intrinsic) crystal;  $E_g = E_{gi} - |E_m^{(c)}| - |E_m^{(v)}|$  is the width

of the energy gap of doped crystal;  $E_n$  is the energy of  $c$ -band electron;  $E_F^{(c)} < 0$  is the Fermi level for electrons in  $n$ -type semiconductor;  $E_m^{(c)} < 0$  is the mobility edge for  $c$ -band electrons;  $E_p$  is the energy of  $v$ -band hole;  $E_F^{(v)} < 0$  is the Fermi level for holes in  $p$ -type semiconductor;  $E_m^{(v)} < 0$  is the mobility edge for  $v$ -band holes;

$I_d$  is the energy level of a single donor (relative to  $E_c = 0$ );  $I_a$  is the energy level of a single acceptor (relative to  $E_v = 0$ );  $W_n$  and  $W_p$  are the mean-square fluctuations of the potential energy of electrons ( $n$ ) and holes ( $p$ );  $W_d$  and  $W_a$  are the mean-square fluctuations of the energy levels of donors ( $d$ ) and acceptors ( $a$ )

Средняя по объему кристаллического образца концентрация доноров в зарядовом состоянии (+1), согласно [28], определяется так:

$$N_{+1} = N \int_{-\infty}^{+\infty} G_d f_{+1} d(E_d - I_d) = N \overline{f_{+1}} = N(1 - \overline{f_0}) = N - N_0, \quad (7)$$

где  $G_d$  – плотность распределения уровней энергии доноров  $E_d$  (относительно значения термической энергии ионизации  $I_d = \frac{e^2}{8\pi\epsilon a_H}$  уединенного (одиночного) донора с боровским радиусом  $a_H$  орбиты

электрона в предельно слабо легированном кристалле);  $f_{+1} = 1 - f_0 = \left(1 + \beta_d \exp\left(\frac{E_d + E_F^{(c)}}{k_B T}\right)\right)^{-1}$  – вероят-

ность того, что произвольный донор с уровнем энергии  $E_d > 0$  относительно дна  $c$ -зоны ( $E_c = 0$ ) ионизован, т. е. находится в зарядовом состоянии (+1),  $f_0$  – вероятность того, что этот же донор электрически нейтрален, т. е. находится в зарядовом состоянии (0);  $\beta_d = 2$  – фактор вырождения уровня энергии  $E_d$  с учетом спина оптического электрона донора, но без учета возбужденных состояний электрона на доноре в зарядовом состоянии (0) и спина (магнитного момента) ядра донора.

Принимая во внимание возбужденные состояния электрически нейтральных доноров [29; 30], в формуле (7) величину фактора вырождения уровня энергии донора  $\beta_d$ , входящего в выражение для функции  $f_0 = 1 - f_{+1}$ , следует по [15; 20] заменить на величину



$$\beta_{\text{dm}} \approx \beta_{\text{d}} \left( 1 + \int_1^{l_{\text{m}}} l^2 \exp\left(\frac{(1-l^2)I_{\text{d}}}{l^2 k_{\text{B}} T}\right) dl \right), \quad (8)$$

где  $l_{\text{m}}$  – наибольшее число возможных возбужденных состояний среднестатистического донора в зарядовом состоянии (0),  $l_{\text{m}} = \left(\frac{d_{\text{res}}}{2a_{\text{H}}}\right)^{1/2} \geq 1$ , здесь  $\frac{d_{\text{res}}}{2}$  – средний радиус сферической области, входящей на один атом примеси (включая и доноры, и акцепторы) в кристаллической матрице,  $\frac{d_{\text{res}}}{2} = 0,62((1+K)N)^{-1/3}$ ,  $a_{\text{H}}$  – боровский радиус.

Отметим, что при низких температурах ( $T_1 \approx \frac{3T_{\text{J}}}{2}$ ), когда  $n \ll K(1-K)N$ , из (1) и (7) следует  $\overline{f_{+1}} = K$ ,  $\overline{f_0} = 1 - K$ .

Входящую в формулу (7) плотность распределения  $G_{\text{d}}$  уровней энергии доноров  $E_{\text{d}}$  по кристаллу, следуя [22], считаем гауссовой:

$$G_{\text{d}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} W_{\text{d}}} \exp\left(\frac{-(E_{\text{d}} - I_{\text{d}})^2}{2W_{\text{d}}^2}\right), \quad (9)$$

где  $W_{\text{d}}^2$  – дисперсия уровней энергии доноров относительно  $I_{\text{d}}$  – центра донорной зоны, отсчитываемого от  $E_{\text{c}} = 0$  (см. рис. 1);  $I_{\text{d}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon a_{\text{H}}}$  – энергия ионизации уединенного донора,  $a_{\text{H}}$  – боровский радиус основного (невозбужденного) состояния локализованного на доноре электрона. Здесь под  $W_{\text{d}}$  имеется в виду ширина «классической примесной зоны», когда случайный сдвиг уровня энергии донора относительно дна  $c$ -зоны нелегированного кристалла считается равным случайной кулоновской энергии, созданной остальными ионами примесей, а также электронами  $c$ -зоны на данном доноре. Далее квантово-механическим уширением уровней энергии доноров из-за конечного времени локализации на них электронов пренебрегаем ( $\delta E_{0,+1} \ll W_{\text{d}}$ ). Соотношение  $W_{\text{d}} \approx \delta E_{0,+1}$  справедливо лишь непосредственно в окрестности перехода Мотта. (Расчет  $\delta E_{0,+1}$  для двух доноров в зарядовых состояниях (0) и (+1) приводится в [28], а расчет  $\delta E_{0,-1}$  для двух акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (–1) – в работе [31].)

Для вычисления концентрации электронов  $c$ -зоны по (3) и концентрации ионизованных доноров по (7) необходимо установить значения величин  $W_{\text{n}}$  и  $W_{\text{d}}$  в формулах (4) и (9).

Эффективная ширина донорной зоны  $W_{\text{d}}$ , согласно [23], при учете кулоновского взаимодействия только ближайших по расстоянию точечных зарядов (ионов примесей и электронов  $c$ -зоны) определяется так:

$$W_{\text{d}} \approx 2,64 \frac{e^2}{4\pi\epsilon} N_{\text{ch}}^{1/3}, \quad (10)$$

где  $N_{\text{ch}} = N_{+1} + KN + n = 2N_{+1}$  – концентрация случайно (пуассоновски) распределенных в кристалле всех точечных заряженных частиц, удовлетворяющая условию электронейтральности (1).

Амплитуда флуктуаций  $W_{\text{n}}$  потенциальной энергии среднестатистического электрона в  $c$ -зоне согласно [21]:

$$W_{\text{n}} \approx 0,29 \left(\frac{n}{N_{\text{ch}}}\right)^{1/2} W_{\text{d}}, \quad (11)$$

где  $W_{\text{d}}$  определяется формулой (10). (Так как  $n < N_{\text{ch}}$ , то из (11) следует, что  $W_{\text{n}} < W_{\text{d}}$ .)

Середина донорной зоны  $\overline{E_{\text{d}}}$  относительно границы  $E_{\text{m}}^{(c)} < 0$ , выше которой состояния электронов  $c$ -зоны делокализованы в легированном полупроводниковом кристалле  $n$ -типа (см. рис. 1), задается соотношением [20; 22]

$$\overline{E_{\text{d}}} = I_{\text{d}} - \delta E_{\text{c}} = I_{\text{d}} + E_{\text{per}} + E_{\text{exc}} + E_{\text{res}}, \quad (12)$$

где  $I_{\text{d}}$  – уровень энергии уединенного донора относительно  $E_{\text{c}} = 0$ ;  $\delta E_{\text{c}} > 0$  – сдвиг дна  $c$ -зоны в глубь запрещенной зоны (энергетической щели) полупроводника вследствие легирования кристалла примесями;  $E_{\text{per}} < 0$  – порог (уровень энергии) диффузионного протекания электронов  $c$ -зоны;  $E_{\text{exc}} < 0$  – сдвиг дна  $c$ -зоны в глубь запрещенной зоны за счет обменного взаимодействия делокализованных электронов  $c$ -зоны между собой;  $E_{\text{res}} < 0$  – уменьшение энергии термической ионизации донора из-за ограничения максимального радиуса орбиты его оптического электрона вследствие наличия в кристалле других примесей.

Установим далее зависимость входящих в формулу (12) величин  $E_{\text{per}}$ ,  $E_{\text{exc}}$  и  $E_{\text{res}}$  от концентрации примесей и температуры.

Уровень энергии (порог) диффузионного протекания электронов  $c$ -зоны в трехмерном кристаллическом образце [32] в квазиклассическом приближении (см., например, [16; 22]) есть

$$E_{\text{per}} \approx -0,955W_n < 0. \quad (13)$$

При увеличении концентрации электронов  $c$ -зоны становится существенным их обменное взаимодействие [33]. В результате этого взаимодействия дно  $c$ -зоны ( $E_c = 0$  для нелегированного кристалла) сдвигается в глубь запрещенной зоны, понижая уровень энергии  $E_{\text{per}}$  для протекания электронов (см. формулу (13)) на величину  $E_{\text{exc}}$  обменной энергии для одного электрона  $c$ -зоны. Это эквивалентно приближению дна  $c$ -зоны к центру донорной зоны  $I_d$  и учтено в формуле (12). Энергия обменного взаимодействия электронов  $c$ -зоны  $E_{\text{exc}} < 0$  обусловлена симметрией волновой функции электронов относительно их перестановок в пространстве координат. В квазиклассическом приближении блоховские волновые функции электронов  $c$ -зоны в кристалле заменяются плоскими электронными волнами (приближение эффективной массы). В пренебрежении проявлением флуктуаций потенциальной энергии электронов (при  $W_n \ll k_B T$ ) энергия электрона с величиной квазиволнового вектора  $k$  и эффективной массой  $m_n$  равна  $\frac{(\hbar k)^2}{2m_n} + E_{\text{exc}}$ . При этих условиях одночастичная обменная энергия имеет вид [22; 33]

$$E_{\text{exc}} = -\frac{e^2}{2\pi^{5/2}\epsilon} k_t \frac{H(y_F)}{F_{1/2}(y_F)} < 0, \quad (14)$$

где величина  $k_t = \frac{\sqrt{2m_n k_B T}}{\hbar}$  определяется из равенства  $\frac{(\hbar k_t)^2}{2m_n} = k_B T$ ;

$$H(y_F) = \int_0^\infty q L^2(q) dq, \quad L(q) = \int_0^\infty \cos(qt) \ln(\exp(y_F - t^2) + 1) dt;$$

$$F_{1/2}(y_F) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{q} dq}{1 + \exp(q - y_F)}; \quad y_F = \frac{E_F^{(c)}}{k_B T}.$$

Если газ электронов  $c$ -зоны (при  $E_F^{(c)} < 0$ ) невырожденный, то из (14) следует

$$E_{\text{exc}} = -\frac{e^2 k_t}{8\pi^{3/2}\epsilon} \exp\left(\frac{E_F^{(c)}}{k_B T}\right).$$

Для вырожденного газа электронов  $c$ -зоны (при  $E_F^{(c)} > 0$ ) в пределе нулевой температуры ( $T \rightarrow 0$ ) формула (14) переходит в формулу Слэтера [33–35]:  $E_{\text{exc}} = -\frac{3e^2 k_F}{8\pi^2 \epsilon}$ , где величина  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$  определяется из равенства  $\frac{(\hbar k_F)^2}{2m_n} = E_F^{(c)} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m_n}$ .

Рассчитаем теперь величину  $E_{\text{res}}$ . В квазиклассическом приближении уменьшение энергии термической ионизации водородоподобного донора за счет ограничения максимального борковского радиуса орбиты «оптического» электрона донора, согласно [15], равно

$$E_{\text{res}} = -I_d \frac{2a_H}{d_{\text{res}}} < 0, \quad (15)$$

где  $a_H = \frac{e^2}{8\pi\epsilon I_d}$  – радиус борковской орбиты оптического электрона на уединенном доноре с энергией термической ионизации  $I_d$  из основного (невозбужденного) состояния в  $c$ -зону (на уровень энергии  $E_c = 0$ ) за счет тепловых флуктуаций при данной температуре;  $d_{\text{res}} = 2\left(\frac{4\pi(1+K)N}{3}\right)^{-1/3} = 1,24((1+K)N)^{-1/3}$  – диаметр

сферической области, приходящейся на один атом примеси (и донор, и акцептор) в кристаллической матрице. Отметим, что величина  $d_{\text{res}}$  практически совпадает со средним расстоянием  $1,28((1+K)N)^{-1/3}$  между данным донором в зарядовом состоянии (0) и первыми ближайшими к этому донору атомами примесей, определенным по методу полиэдров Вороного – Дирихле [36].

Дадим некоторые пояснения к выводу формулы (15). Донор может связать один «оптический» электрон на орбите в основном или возбужденном состояниях. Если эта орбита занята электроном, донор электрически нейтрален. Локализованным на доноре остается электрон с радиусом орбиты меньше  $\frac{d_{\text{res}}}{2}$ . В среднем на один атом примеси в кристалле приходится объем  $\frac{\pi d_{\text{res}}^3}{6} = \frac{1}{(1+K)N}$ .

Модель ограничения максимального числа возбужденных состояний доноров в полупроводниках из-за взаимодействия между ними впервые схематично представлена в [14] и впоследствии развита в работе [15]. Отметим, что ограничение числа возбужденных состояний атомов в газе используется при расчете их статистической суммы (см., например, [37, гл. 2]).

При увеличении концентрации доноров  $N = N_0 + N_{+1}$  и акцепторов  $KN$  среднее расстояние  $d_{\text{res}}$  между примесями уменьшается. Кулоновские потенциальные энергии ионных остовов  $U_C(x)$  двух доноров в зарядовых состояниях (0) и (+1) перекрываются, что приводит к понижению энергетического потенциального барьера для перехода оптического электрона между донорами (рис. 2). Пусть энергия термической ионизации среднестатистического донора, необходимая для перехода из основного в максимально возможное возбужденное состояние, равна  $E_2 - E_1 < I_d$ , где  $I_d = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_1\epsilon_0 a_H}$  – уровень энергии

одиночного донора относительно  $E_c = 0$  (см. рис. 1). Если соседний донор находится в зарядовом состоянии (+1), то электрон может совершить переход с уровня энергии  $E_2$  обратно на уровень энергии  $E_1$ , но уже соседнего донора. В окрестности этих доноров локализован компенсирующий заряд (среднестатистический акцептор в зарядовом состоянии (-1)). При температуре  $T_1$ , когда определяется энергия ионизации доноров, для концентрации электронов в  $c$ -зоне справедливо  $n \ll K(1-K)N$ , так что условие электронейтральности имеет вид  $N_{+1} = KN$ .

Теперь найдем положение каждого из уровней энергии  $E_1$  и  $E_2$  на шкале энергии электрона  $c$ -зоны  $E_n$ . Положение уровня  $E_1$  связано с величиной энергии ионизации уединенного донора  $I_d$  в зарядовом состоянии (0) и кулоновским взаимодействием электрона с расположенным на расстоянии  $d_{\text{res}}$  от него донором в зарядовом состоянии (+1) так:

$$E_1 = -I_d - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_1\epsilon_0 d_{\text{res}}}. \quad (16)$$

Положение уровня  $E_2$  определяется энергией кулоновского взаимодействия  $U_C$  электрона, равноудаленного от двух доноров в зарядовых состояниях (+1), а также кинетической энергией электрона  $E_{\text{kin}}$  (что не учтено в работе [38]). Значение  $E_{\text{kin}}$  для электрона между двумя ионами доноров, согласно

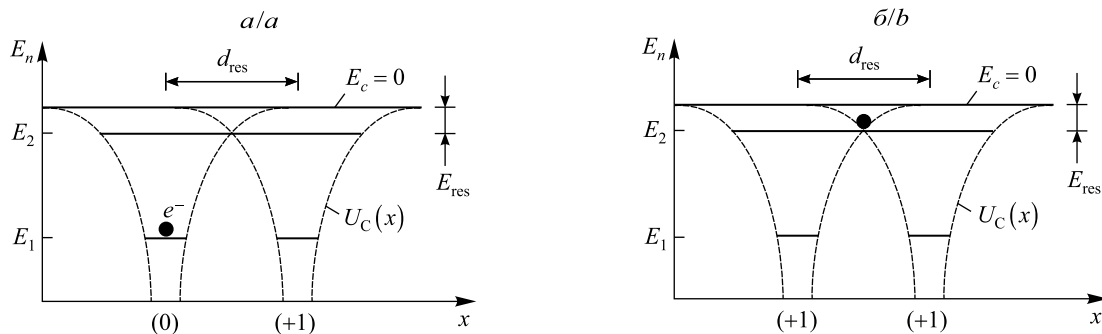


Рис. 2. Электрон на одном доноре (а) и электрон между двумя донорами (б).  
 $U_C(x)$  – кулоновская потенциальная энергия взаимодействия электрона ( $e^-$ ) с положительно заряженным остовом донора

Fig. 2. Electron on one donor (a) and electron between two donors (b).  
 $U_C(x)$  is the Coulomb potential energy of the interaction of electron ( $e^-$ ) with a positively charged donor core



теореме вириала [39], равно половине абсолютного значения потенциальной энергии ( $E_{\text{kin}} = 0,5|U_c|$ ). В итоге имеем

$$E_2 = -2 \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}} = -2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}}. \quad (17)$$

Из выражений (16) и (17) находим, что разность энергий между максимально возможным возбужденным  $E_2$  и основным  $E_1$  состояниями электрона на водородоподобном доноре в зарядовом состоянии (0) равна

$$E_2 - E_1 = -2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}} + I_d + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}} = I_d - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}} = I_d \left(1 - 2 \frac{a_H}{d_{\text{res}}}\right) > 0,$$

откуда при  $d_{\text{res}} > 2a_H$  сдвиг дна  $c$ -зоны полупроводника  $n$ -типа (в глубь запрещенной энергетической зоны)  $E_{\text{res}} = \frac{-2a_H I_d}{d_{\text{res}}}$ , что совпадает с формулой (15).

Итак, формулы (13) – (15) дают величину сдвига дна  $c$ -зоны (нижнего края зоны проводимости) в глубь запрещенной зоны кристалла:  $\delta E_c = -(E_{\text{per}} + E_{\text{exc}} + E_{\text{res}}) > 0$ .

### Термическая энергия ионизации примесей в области низких температур

Зависимость холловской концентрации  $n_H$  электронов  $c$ -зоны от температуры  $T \geq T_j$ , где  $T_j$  дается формулой (2), обычно определяют из измерений коэффициента Холла  $R_H$  в магнитном поле с индукцией  $B$ . Для трехмерного газа электронов  $c$ -зоны с концентрацией  $n$  и дрейфовой подвижностью  $\mu_n$  при  $\mu_n B > 1$  и температуре  $T_1 = \frac{3T_j}{2}$  справедливо соотношение [9; 29]

$$\frac{1}{n_H} = eR_H \left(1 + \frac{\sigma_h}{\sigma_n}\right)^2, \quad (18)$$

где  $\sigma_h = eN_h M_h$  – прыжковая электропроводность,  $N_h = \frac{f_0}{f_{+1}} N$  – эффективная концентрация прыгающих между донорами электронов,  $M_h$  – дрейфовая прыжковая подвижность электронов по донорам;  $\sigma_n = e n \mu_n$  – электропроводность электронов  $c$ -зоны. В формуле (18) вклад прыгающих электронов в измеряемое значение  $R_H$  не учитывается, так как  $M_h \ll \mu_n$  (см., например, [22]).

Для невырожденного газа электронов  $c$ -зоны при  $n \ll K(1-K)N$  и  $\delta E_c = 0$  имеют место соотношения пропорциональности [9; 29; 40]:

$$n_H T^{-3/2} \propto n T^{-3/2} = \frac{(1-K)n_c}{K\beta_{\text{dm}} T^{3/2}} \exp\left(\frac{-\langle I_{1d} \rangle}{k_B T}\right), \quad (19)$$

где  $\langle I_{1d} \rangle$  – зависящая от температуры интегральная термическая энергия ионизации среднестатистического электрически нейтрального донора относительно дна  $c$ -зоны ( $E_c = 0$ ); величины  $n_c$  и  $\beta_{\text{dm}}$  даются формулами (6) и (8).

Для концентрации  $n$  электронов  $c$ -зоны,  $n = N_{+1} - KN$ , исходя из (19) определяем дифференциальную термическую энергию ионизации доноров  $I_{1d}$  относительно дна  $c$ -зоны [17; 23]:

$$I_{1d} = \frac{-k_B d \ln(n T^{-3/2})}{d(1/T)} = \frac{I_d + \Delta_d + \Delta_n}{(1 + n \xi_h / (N_h \xi_n)) \xi_n} - \frac{3}{2} k_B T, \quad (20)$$

где величины  $\Delta_d$ ,  $\Delta_n$ ,  $\xi_h$  и  $\xi_n$  вычисляются по формулам

$$\Delta_d = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (E_d - I_d) G_d f_0 f_{+1} d(E_d - I_d)}{\int_{-\infty}^{+\infty} G_d f_0 f_{+1} d(E_d - I_d)}; \quad \Delta_n = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E_n g_n f_n (1 - f_n) dE_n}{\int_{-\infty}^{+\infty} g_n f_n (1 - f_n) dE_n};$$

$$\xi_h = \frac{\overline{f_0 f_{+1}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} G_d f_0 f_{+1} d(E_d - I_d)} \geq 1; \quad \xi_n = \frac{nV}{\int_{-\infty}^{+\infty} g_n f_n (1 - f_n) dE_n} \geq 1. \quad (21)$$

В формулах (21) функция заполнения электронами состояний в донорной зоне  $f_0(E_F^{(c)}) = 1 - f_{+1}(E_F^{(c)})$  и числа  $\overline{f_0}$ ,  $\overline{f_{+1}}$  определяются формулой (7), а функция заполнения электронами состояний в  $c$ -зоне  $f_n(E_F^{(c)})$  – формулой (3), уровень Ферми  $E_F^{(c)}$  – из уравнения электронейтральности (1);  $nV$  – число электронов  $c$ -зоны в кристаллическом образце объемом  $V$ .

Итак, при получении формул (20) и (21) учтена зависимость от температуры  $T$  вероятностей заполнения электронами и состояний  $c$ -зоны  $f_n$ , и доноров  $f_0 = 1 - f_{+1}$ , а также уровни Ферми  $E_F^{(c)}$ . При этом слабой температурной зависимостью параметров  $\beta_{dm}$ ,  $W_n$  и  $W_d$  пренебрегалось.

В области низких температур (при  $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$ , когда из зависимости  $n(T)$  обычно и определяется термическая энергия ионизации доноров) по (3) и (21) выполняется условие  $n \ll \frac{N_h \xi_n}{\xi_h}$ . С учетом этого условия выражение (20) принимает вид

$$I_{1d} = \frac{1}{\xi_n} (I_d + \Delta_d + \Delta_n) - \frac{3}{2} k_B T_1. \quad (22)$$

К тому же при температуре  $T_1$  концентрация электронов  $c$ -зоны  $n(T_1) \ll K(1-K)N$ , а концентрация ионов примесей  $N_{ch} = 2KN$ . При этом  $W_n \ll k_B T_1$ , так что  $\xi_n = 1$  и  $\Delta_n = \frac{3k_B T_1}{2}$ . Тогда из (22) получаем

$$I_{1d} = I_d + \Delta_d. \quad (23)$$

Введем, наконец, среднюю дифференциальную термическую энергию ионизации донора относительно сдвига дна  $c$ -зоны в глубь запрещенной зоны на величину  $\delta E_c > 0$  так:

$$E_{1d} = I_{1d} - \delta E_c = I_d + \Delta_d - \delta E_c, \quad (24)$$

где  $I_{1d}$  определяется по (23), а  $\delta E_c = -(E_{per} + E_{exc} + E_{res})$  – соотношениями (13) – (15).

Величина и знак  $\Delta_d$  из (21) зависят от положения уровня Ферми  $E_F^{(c)} < 0$  относительно центра  $I_d > 0$  донорной зоны ( $E_c = 0$  – начало отсчета и для  $E_F^{(c)}$ , и для  $I_d$ ). Для разных степеней компенсации имеем:  $\Delta_d < 0$  при  $K \ll 1$ ,  $\Delta_d > 0$  при  $1 - K \ll 1$ ,  $\Delta_d \approx 0$  при  $K \approx 0,5$ .

При температуре определения термической энергии ионизации водородоподобной примеси ( $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$ ) из соотношений (13) – (15) следует, что  $|E_{per}| + |E_{exc}| \ll |E_{res}|$ , и (24) принимает вид

$$E_{1d} = I_d + \Delta_d + E_{res}, \quad (25)$$

где  $T_j$ ,  $\Delta_d$ ,  $E_{res}$  задаются формулами (2), (21), (15) соответственно.

Здесь отметим, что из (2) и (10) при  $n(T_1) \ll K(1-K)N$ , когда  $N_{ch} = 2KN$ , следует, что отношение ширины донорной зоны  $W_d$  к тепловой энергии  $k_B T_1$  при температуре  $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$  приблизительно равно трем и не зависит от суммарной концентрации водородоподобных доноров и акцепторов  $(1+K)N$ . При  $W_d \approx 3k_B T_1$  исходя из (21) и уравнения электронейтральности  $N_{+1} = KN$  величины  $\Delta_d$  и  $\xi_h$  можно по [28; 31] оценить из соотношений

$$2K \approx 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\Delta_d}{\sqrt{2}W_d}\right); \quad \xi_h \approx 7,6K(1-K) \exp\left(\left(\frac{\Delta_d}{\sqrt{2}W_d}\right)^2\right).$$

Зависимость дифференциальной термической энергии ионизации  $E_{1d}$  и  $E_{1a}$  доноров или акцепторов от их концентрации  $N$  и степени компенсации  $K$ , рассчитанная по формуле (25), в сравнении с экспериментальными данными, определенными из измерений эффекта Холла и электропроводности на

постоянном токе для полупроводников  $n$ -типа [41–50] и  $p$ -типа [41; 46; 51–55], показана на рис. 3. Для построения экспериментальных и теоретических зависимостей использовались параметры полупроводниковых материалов и водородоподобных примесей, указанные в таблице (см. также [2; 56]). Уровень Ферми  $E_F^{(c)}$  находился из решения уравнения электрической нейтральности  $N_{+1} = KN$ , где  $N_{+1}$  вычисляется по формуле (7) с учетом  $G_d$  по (9) и  $W_d$  по (10).

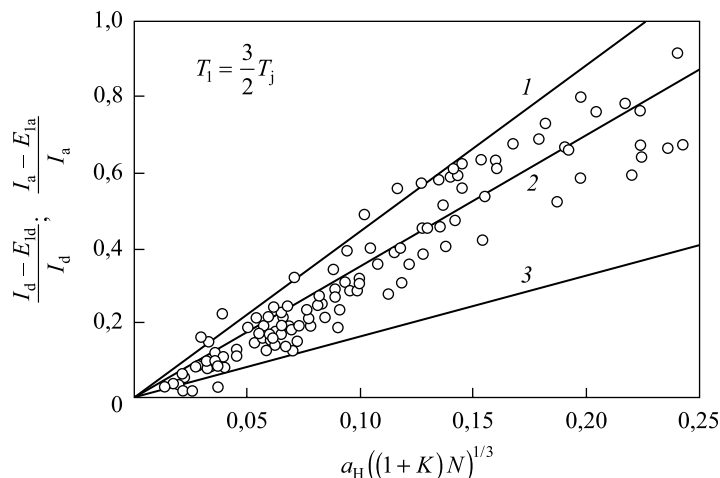


Рис. 3. Зависимость дифференциальной термической энергии ионизации водородоподобных доноров  $E_{id}$  или акцепторов  $E_{ia}$  от их концентрации  $N$  и степени компенсации  $K$ :

линии – расчет по формуле (25) для температуры  $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$  и степеней компенсации  $K = 0,01$  (кривая 1),  $K = 0,3$  (кривая 2),  $K = 0,5$  (кривая 3); точки – экспериментальные данные для полупроводников  $n$ - и  $p$ -типа [41–55]

Fig. 3. Dependence of the differential thermal ionization energy of hydrogen-like donors  $E_{id}$  or acceptors  $E_{ia}$  on their concentration  $N$  and compensation ratio  $K$ :

lines are the calculation by equation (25) for temperature  $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$  and compensation ratios  $K = 0.01$  (curve 1),  $K = 0.3$  (curve 2), and  $K = 0.5$  (curve 3); points are the experimental data for  $n$ -type and  $p$ -type semiconductors [41–55]

Из рис. 3 видно, что при повышении концентрации легирующей примеси  $N$  (при фиксированной степени ее компенсации  $K$  и росте температуры  $T_j \propto \epsilon_r^{-1} (KN)^{1/3}$ ) происходит уменьшение ее энергии термической ионизации и, как следствие, перераспределение зарядовых состояний примеси в сторону увеличения степени ионизации.

**Параметры полупроводников  $n$ - и  $p$ -типа  
Parameters of  $n$ - and  $p$ -type semiconductors**

| Полупроводник  | $\epsilon_r$ | $I_d (I_a)$ , мэВ | $K$                        | $N$ , см <sup>-3</sup>   | Источник     |
|----------------|--------------|-------------------|----------------------------|--|--------------|
| $n$ -Si : Sb   | 11,47        | 42,74             | 0,02–0,05                  | $5,9 \cdot 10^{16}$ – $3,2 \cdot 10^{17}$  | [41]         |
| $n$ -Si : As   | 11,47        | 53,76             | 0,04, 0,06                 | $6,5 \cdot 10^{16}$ , $1,5 \cdot 10^{17}$  | [41]         |
| $n$ -Ge : Sb   | 15,4         | 10,32             | 0,05–0,30                  | $1,6 \cdot 10^{16}$ – $1,3 \cdot 10^{17}$  | [42]         |
| $n$ -Dia : P   | 5,7          | 600               | 0,11–0,40                  | $6,0 \cdot 10^{17}$ – $1,4 \cdot 10^{18}$  | [43]         |
| $n$ -SiC : N   | 9,85         | 96                | $\approx 0,2$<br>0,08–0,53 | $4,3 \cdot 10^{16}$ – $5,5 \cdot 10^{19}$<br>$2,5 \cdot 10^{17}$ – $7,0 \cdot 10^{18}$ | [44]         |
| $n$ -GaAs      | 12,4         | 6                 | 0,20–0,44                  | $4,8 \cdot 10^{13}$ – $4,7 \cdot 10^{15}$  | [45]         |
| $n$ -GaP : Te  | 10,86        | 92,6              | 0,05–0,18<br>0,11–0,52     | $8,4 \cdot 10^{16}$ – $3,8 \cdot 10^{18}$<br>$4,9 \cdot 10^{16}$ – $7,5 \cdot 10^{17}$ | [46]<br>[47] |
| $n$ -GaP : S   | 10,86        | 107               | 0,08, 0,21                 | $1,9 \cdot 10^{16}$ , $6,9 \cdot 10^{16}$  | [46]         |
| $n$ -InP       | 12,22        | 7,3               | 0,13–0,35<br>0,32–0,53     | $3,4 \cdot 10^{14}$ – $1,8 \cdot 10^{16}$<br>$4,8 \cdot 10^{13}$ – $4,7 \cdot 10^{15}$ | [48]<br>[49] |
| $n$ -ZnSe : Al | 8,6          | 26,3              | 0,38–0,56                  | $2,2 \cdot 10^{16}$ – $2,7 \cdot 10^{17}$  | [50]         |
| $p$ -Si : B    | 11,47        | 44,39             | 0,12–0,27                  | $8,9 \cdot 10^{16}$ – $4,5 \cdot 10^{17}$  | [41]         |

Окончание таблицы  
Ending table

| Полупроводник | $\epsilon_r$ | $I_d (I_a)$ , мэВ | $K$            | $N$ , см <sup>-3</sup>                    | Источник |
|---------------|--------------|-------------------|----------------|---|----------|
| $p$ -Si : Ga  | 11,47        | 72,73             | 0,4, 0,5       | $4,0 \cdot 10^{17}$ , $8,7 \cdot 10^{17}$ | [41]     |
| $p$ -Ge : Ga  | 15,4         | 11,32             | 0,35           | $5,5 \cdot 10^{13}$ – $6,3 \cdot 10^{15}$ | [51]     |
|               |              |                   | 0,4            | $2,1 \cdot 10^{14}$ – $3,1 \cdot 10^{16}$ | [52]     |
|               |              |                   | 0,27–0,43      | $1,1 \cdot 10^{15}$ – $8,0 \cdot 10^{15}$ | [53]     |
| $p$ -Dia : B  | 5,7          | 370               | $\approx 0,15$ | $1,1 \cdot 10^{18}$ – $4,5 \cdot 10^{19}$ | [54]     |
|               |              |                   | $\approx 0,01$ | $6,4 \cdot 10^{16}$ – $7,5 \cdot 10^{18}$ | [55]     |
| $p$ -GaP : Zn | 10,86        | 69,7              | 0,06–0,33      | $1,4 \cdot 10^{17}$ – $2,6 \cdot 10^{18}$ | [46]     |

Отметим, что в работе [57] приводится аналитическое описание экранирования внешнего электростатического поля в условиях прыжковой миграции электронов по точечным дефектам одного сорта ( $t$ -дефектам), которые могут находиться в зарядовых состояниях  $(-1)$ ,  $(0)$ ,  $(+1)$ . При увеличении компенсации  $t$ -дефектов водородоподобными акцепторами концентрация  $t$ -дефектов в зарядовом состоянии  $(-1)$  уменьшается. Тогда возможна реализация прыжков одиночных электронов только между  $t$ -дефектами в зарядовых состояниях  $(0)$  и  $(+1)$ . При этих условиях формула (25) дает оценку энергии термически активированного надбарьерного перехода электронов между  $t$ -дефектами, что важно для расчета температурного диапазона реализации таких одноэлектронных прыжков.

### Заключение

В квазиклассическом приближении предложены формулы для расчета уменьшения термической энергии ионизации водородоподобных доноров  $E_{1d}$  и акцепторов  $E_{1a}$  при увеличении их концентрации  $N$ . Рассматриваются невысокие степени легирования (до концентрационного фазового перехода изолятор – металл в полупроводниках  $n$ - и  $p$ -типа) при умеренных степенях компенсации (до 50 %). Показано, что указанное уменьшение происходит из-за совместного проявления двух факторов: 1) формирования из возбужденных состояний электрически нейтральных примесей дополнительной полосы разрешенных значений энергии для электронов  $s$ -зоны (или дырок  $v$ -зоны); 2) сдвига уровня Ферми (относительно центра примесной зоны, образованной смещенными друг относительно друга уровнями энергии примесей в основном (невозбужденном) состоянии) к краю разрешенных для свободных электронов (дырок) значений энергии. Величина смещения дна  $s$ -зоны (потолка  $v$ -зоны) энергии в глубь запрещенной зоны определяется отношением боровского радиуса электрона на доноре (дырки на акцепторе) к радиусу сферической области кристаллической матрицы, приходящейся на один атом примеси. Сдвиг уровня Ферми относительно центра примесной зоны к дну  $s$ -зоны в кристаллах  $n$ -типа (к потолку  $v$ -зоны в кристаллах  $p$ -типа) при степени компенсации  $K < 0,5$  неосновными примесями основных (легирующих) пропорционален ширине примесной зоны.

Расчет энергии ионизации примесей, определяемой из измерений эффекта Холла, проводился для температуры  $\frac{3T_j}{2}$ , где  $T_j \propto \epsilon_r^{-1} (KN)^{1/3}$  – температура, при которой зонная электропроводность на постоянном токе равна прыжковой электропроводности по примесям. Результаты вычислений количественно согласуются с известными экспериментальными данными для различных кристаллических полупроводников (германий, кремний, алмаз, арсенид и фосфид галлия, карбид кремния, селенид цинка).

### Библиографические ссылки / References

1. Berman LV, Kogan ShM. Applications of photoelectric spectroscopy in quality control of semiconductor materials. *Soviet Physics Semiconductors*. 1987;21(9):933–944.
2. Lifshits TM. Photothermal ionization spectroscopy of impurities in semiconductors. *Instruments and Experimental Techniques*. 1993;36(1):1–39.
3. Fontaine F. Holes in boron-doped diamond: comparison between experiment and an improved model. *Diamond and Related Materials*. 2000;9(3–6):1076–1080. DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00368-4.
4. Zabrodskii AG, Timofeev MP. Influence of a random field on the thermal ionization energy impurities in lightly doped semiconductors. *Soviet Physics Semiconductors*. 1987;21(12):1344–1345.
5. Lee TF, McGill TC. Variation of impurity-to-band activation energies with impurity density. *Journal of Applied Physics*. 1975; 46(1):373–380. DOI: 10.1063/1.321346.
6. Mil'vidskii MG, Ufimtsev VB. Semiconductor materials for present-day solid-state electronics. *Inorganic Materials*. 2000;36(3): 287–292. DOI: 10.1007/BF02757934.

7. Rogalski A. Progress in focal plane array technologies. *Progress in Quantum Electronics*. 2012;36(2–3):342–473. DOI: 10.1016/j.pquantelec.2012.07.001.
8. Yu PY, Cardona M. *Fundamentals of semiconductors. Physics and materials properties*. Berlin: Springer; 2010. xx + 776 p. (Graduate texts in physics). DOI: 10.1007/978-3-642-00710-1.
9. Böer KW, Pohl UW. *Semiconductor physics*. Berlin: Springer; 2018. xiv + 1300 p. DOI: 10.1007/978-3-319-06540-3.
10. Ogluzdin VE. Role of Bohr frequencies in scattering, luminescence and radiation generation in various media. *Physics – Uspekhi*. 2006;49(4):401–405. DOI: 10.1070/PU2006v049n04ABEH005803.
11. El'yashevich MA. The Mendeleev periodic law, atomic spectra, and atomic structure (on the history of the physical interpretation of the periodic table of the elements). *Soviet Physics Uspekhi*. 1970;13(1):1–23. DOI: 10.1070/PU1970v013n01ABEH004195.
12. Edwards PP, Lodge MTJ, Hensel F, Redmer R. ‘...a metal conducts and a non-metal doesn’t’. *Philosophical Transaction of the Royal Society A*. 2010;368(1914):941–965. DOI: 10.1098/rsta.2009.0282.
13. Poklonski NA, Vyrko SA, Zabrodskii AG. Electrostatic models of insulator – metal and meta – insulator concentration phase transitions in Ge and Si crystals doped by hydrogen-like impurities. *Physics of Solid State*. 2004;46(6):1101–1106. DOI: 10.1134/1.1767252.
14. Shifrin KS. On the theory of electric properties of good conducting semi-conductors. *Journal of Physics (USSR)*. 1944;8(1–6):242–252.
15. Poklonski NA, Vyrko SA, Kovalev AI, Zabrodskii AG. A quasi-classical model of the Hubbard gap in lightly compensated semiconductors. *Semiconductors*. 2016;50(3):299–308. DOI: 10.1134/S1063782616030192.
16. Shklovskii BI, Efros AL. *Electronic properties of doped semiconductors*. Berlin: Springer; 1984. xii + 386 p.
17. Poklonskii NA, Syaglo AI, Biskupski G. A model of how the thermal ionization energy of impurities in semiconductors depends on their concentration and compensation. *Semiconductors*. 1999;33(4):402–406. DOI: 10.1134/1.1187702.
18. Grundmann M. *The physics of semiconductors. An introduction including nanophysics and applications*. Berlin: Springer; 2016. xxxix + 989 p. DOI: 10.1007/978-3-319-23880-7.
19. Poklonski NA, Vyrko SA, Poklonskaya ON, Zabrodskii AG. Transition temperature from band to hopping direct current conduction in crystalline semiconductors with hydrogen-like impurities: Heat versus Coulomb attraction. *Journal of Applied Physics*. 2011;110(12):123702. DOI: 10.1063/1.3667287.
20. Poklonski NA, Vyrko SA, Poklonskaya ON, Kovalev AI, Zabrodskii AG. Ionization equilibrium at the transition from valence-band to acceptor-band migration of holes in boron-doped diamond. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(24):245701. DOI: 10.1063/1.4954281.
21. Poklonski NA, Vyrko SA, Poklonskaya ON, Zabrodskii AG. Role of electrostatic fluctuations in doped semiconductors upon the transition from band to hopping conduction (by the example of  $p$ -Ge : Ga). *Semiconductors*. 2016;50(6):722–734. DOI: 10.1134/S1063782616060191.
22. Poklonski NA, Vyrko SA, Kovalev AI, Dzeraviah AN. Drift-diffusion model of hole migration in diamond crystals via states of valence and acceptor bands. *Journal of Physics Communications*. 2018;2:015013. DOI: 10.1088/2399-6528/aa8e26.
23. Poklonski NA, Vyrko SA, Poklonskaya ON, Zabrodskii AG. A model of ionization equilibrium and Mott transition in boron doped crystalline diamond. *Physica Status Solidi B*. 2009;246(1):158–163. DOI: 10.1002/pssb.200844285.
24. Kane EO. Band tails in semiconductors. *Solid-State Electronics*. 1985;28(1/2):3–10. DOI: 10.1016/0038-1101(85)90203-5.
25. Ziman JM. *Models of disorder. The theoretical physics of homogeneously disordered systems*. Cambridge: Cambridge University Press; 1979. xiv + 526 p.
26. Sen AK, Bardhan KK, Chakrabarti BK, editors. *Quantum and semi-classical percolation and breakdown in disordered solids*. Berlin: Springer; 2009. xiv + 326 p. DOI: 10.1007/978-3-540-85428-9.
27. Seeger K. *Semiconductor physics. An introduction*. Berlin: Springer; 2004. x + 538 p. DOI: 10.1007/978-3-662-09855-4.
28. Poklonski NA, Vyrko SA, Zabrodskii AG. Quasiclassical description of the nearest-neighbor hopping dc conduction via hydrogen-like donors in intermediately compensated GaAs crystals. *Semiconductor Science and Technology*. 2010;25:085006. DOI: 10.1088/0268-1242/25/8/085006.
29. Blakemore JS. *Semiconductor statistics*. New York: Dover; 2002. xviii + 382 p.
30. Blood P, Orton JW. The electrical characterization of semiconductors. *Reports on Progress in Physics*. 1978;41(2):157–257. DOI: 10.1088/0034-4885/41/2/001.
31. Poklonski NA, Vyrko SA, Zabrodskii AG. Model of hopping dc conductivity via nearest neighbor boron atoms in moderately compensated diamond crystals. *Solid State Communication*. 2009;149(31–32):1248–1253. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.05.031.
32. Mott N. The mobility edge since 1967. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1987;20(21):3075–3102. DOI: 10.1088/0022-3719/20/21/008.
33. Konstantinov OV, Obolenskii OI, Tsarenkov BV. Exchange energy of a free electron in a semiconductor. *Semiconductors*. 1997;31(5):484–488. DOI: 10.1134/1.1187200.
34. Slater JC. *Quantum theory of molecules and solids. Volume 3. Insulators, semiconductors and metals*. New York: McGraw-Hill; 1967. xiv + 550 p.
35. Ashcroft NW, Mermin ND. *Solid state physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston; 1976. xxii + 826 p.
36. Lavrik NL, Voloshin VP. Calculation of mean distances between the randomly distributed particles in the model of points and hard spheres (the method of Voronoi polyhedra). *Journal of Chemical Physics*. 2001;114(21):9489–9491. DOI: 10.1063/1.1350657.
37. Ebeling W, Kraeft WD, Kremp D. *Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids*. Berlin: Akademie-Verlag; 1976. viii + 164 p.
38. Mycielski J. Mechanism of impurity conduction in semiconductors. *Physical Review*. 1961;123(1):99–103. DOI: 10.1103/PhysRev.123.99.
39. Vasil'ev BV, Lyuboshits VL. Virial theorem and some properties of the electron gas in metals. *Physics – Uspekhi*. 1994;37(4):345–351. DOI: 10.1070/PU1994v037n04ABEH000018.
40. Shik AY. Percolation Hall-effect in a strong magnetic-field. *Soviet Physics Semiconductors*. 1983;17(12):1422.
41. Ray RK, Fan HY. Impurity conduction in silicon. *Physical Review*. 1961;121(3):768–779. DOI: 10.1103/PhysRev.121.768.
42. Gershenson EM, Litvak-Gorskaya LB, Lugovaya GYa. Influence of compensation on the impurity-band conduction in moderately doped  $n$ -type Ge. *Soviet Physics Semiconductors*. 1981;15(7):742–746.
43. Stenger I, Pinault-Thaury M-A, Kociniewski T, Lusson A, Chikoidze E, Jomard F, et al. Impurity-to-band activation energy in phosphorus doped diamond. *Journal of Applied Physics*. 2013;114:073711. DOI: 10.1063/1.4818946.



44. Alekseenko MV, Zabrodskii AG, Timofeev MP. Influence of the degree of doping and of compensation on the activation energy of  $\epsilon_1$  conduction in 6H-SiC : N. *Soviet Physics Semiconductors*. 1987;21(5):494–500.
45. Stillman GE, Wolfe CM. Electrical characterization of epitaxial layers. *Thin Solid Films*. 1976;31(1–2):69–88. DOI: 10.1016/0040-6090(76)90355-2.
46. van der Does de Bye JAW, Peters RC. Preparation and properties of epitaxial gallium phosphide grown by HCl-gas transport. *Philips Research Reports*. 1969;24(1):210–230.
47. Monecke J, Siegel W, Ziegler E, Kühnel G. On the concentration dependence of the thermal impurity-to-band activation energies in semiconductors. *Physica Status Solidi B*. 1981;103(1):269–279. DOI: 10.1002/pssb.2221030130.
48. Anderson DA, Apsley N. The Hall effect in III–V semiconductor assessment. *Semiconductor Science and Technology*. 1986;1(3):187–202. DOI: 10.1088/0268-1242/1/3/006.
49. Benzaquen M, Mazuruk K, Walsh D, Blaauw C, Puetz N. Electrical characteristics of III–V compounds grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*. 1986;77(1–3):430–436. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90334-9.
50. Kasiyan VA, Nedeoglo DD, Simashkevich AV, Timchenko IN. Metal – dielectric transition in *n*-ZnSe obtained by doping with shallow donor impurity. *Physica Status Solidi B*. 1990;157(1):341–349. DOI: 10.1002/pssb.2221570135.
51. Andreev AG, Voronkov VV, Voronkova GI, Zabrodskii AG, Petrova EA. Effect of the Coulomb interaction on the thermal ionization energy of the dominant impurity in compensated Ge : Ga. *Semiconductors*. 1995;29(12):1162–1169.
52. Govor LV, Dobrego VP, Poklonskii NA. Impurity-concentration dependence of the thermal ionization energy of gallium atoms in germanium crystals. *Soviet Physics Semiconductors*. 1984;18(11):1292–1293.
53. Beda AG, Vorobkalo FM, Vainberg VV, Zarubin LI, Lazebnik IM, Ovcharov VV. Influence of resonance neutrons on the characteristics of transmutation-doped germanium. *Soviet Physics Semiconductors*. 1988;22(11):1308–1310.
54. Borst TH, Weis O. Boron-doped homoepitaxial diamond layers: Fabrication, characterization, and electronic applications. *Physica Status Solidi A*. 1996;154(1):423–444. DOI: 10.1002/pssa.2211540130.
55. Teraji T, Wada H, Yamamoto M, Arima K, Ito T. Highly efficient doping of boron into high-quality homoepitaxial diamond films. *Diamond and Related Materials*. 2006;15(4–8):602–606. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.01.011.
56. Madelung O. *Semiconductors: data handbook*. Berlin: Springer; 2004. xiv + 692 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18865-7.
57. Poklonski NA, Dzeraviaha AN, Vyrko SA, Kavaleu AI. Migration of electrons via triple-charged defects of crystal matrix. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2020;(1):41–53. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2020-1-41-53.

Статья поступила в редколлегию 01.04.2020.  
Received by editorial board 01.04.2020.