

Активационная проводимость и переход металл–диэлектрик в примесной зоне легированных кристаллов узкощелевого $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

© В.В. Богобаящий, С.Г. Гасан-заде*, Г.А. Шепельский*

Кременчугский государственный политехнический институт,
315024 Кременчуг, Украина

* Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Получена 8 февраля 1999 г. Принята к печати 22 октября 1999 г.)

Переход металл–диэлектрик и прыжковая проводимость исследованы в легированных медью кристаллах узкощелевого полупроводника $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ в широком диапазоне температур, составов x и концентраций примеси. Показано, что в отличие от широкозонных полупроводников характерный размер волновой функции мелкого акцептора, ответственный за прыжковый механизм проводимости, определяется эффективной массой тяжелой, а не легкой дырки. Установлено наличие низкотемпературной ε_2 -проводимости по делокализованным состояниям положительно заряженных акцепторов вблизи перехода металл–диэлектрик.

Введение

Низкотемпературная активационная проводимость в примесной зоне к настоящему времени исследована в целом ряде полупроводников и диэлектриков. Этой проблеме посвящено несколько монографий [1–3]. Однако некоторые важные вопросы до сих пор остаются не выясненными. В частности, не совсем понятна природа ε_2 -проводимости. Другой важный вопрос касается характерного размера волновой функции мелкого акцептора в случае вырождения валентной зоны. Как известно, в полупроводниках с кубической кристаллической структурой валентная зона вырождена в точке $k = 0$ и состоит из подзон легких и тяжелых дырок, которые характеризуются эффективными массами m_{lh} и m_{hh} соответственно. В результате зависимость волновой функции мелкого акцептора от расстояния r до его центра довольно сложная. Согласно современным представлениям, при $m_{lh}/m_{hh} \ll 1$ изменение амплитуды волновой функции связанного состояния непосредственно вблизи акцептора определяется главным образом массой тяжелой дырки m_{hh} . Характерным размером здесь является величина $a_h = \hbar/\sqrt{2m_{hh}E_A}$ (E_A — энергия акцепторного уровня) [4]. Напротив, на больших расстояниях ($r \gg a_h$) асимптотика волновой функции существенно зависит от m_{lh} , а характерный размер увеличивается до $a_l = \hbar/\sqrt{2m_{lh}E_A}$ [2]. Поэтому было бы естественным считать, что именно эта величина определяет вероятность перескока дырки между состояниями примесей [2].

Действительно, в работе [5] на примере легированного галлием $p\text{-Ge}$ показано, что в широком диапазоне концентраций акцепторов $N_A = 7.5 \cdot 10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ радиус акцепторного состояния, определяющий вероятность перескока носителей тока, постоянен и близок к величине a_l . Однако имеются данные и другого характера. В работе [6] на основании анализа результатов исследования проводимости сильно компенсированного $p\text{-InSb}$ [7,8]

делается вывод об уменьшении эффективного радиуса акцепторного состояния по мере роста N_A .

Возможная причина указанных выше противоречий заключается в том, что InSb является, по-видимому, не совсем удачным объектом для такого рода исследований, поскольку в данном контексте он занимает промежуточную позицию между узкощелевыми и широкозонными полупроводниками. В этом можно убедиться следующим образом.

Действительно, переход металл–диэлектрик в некомпенсированных полупроводниках p -типа представляет собой разновидность перехода Мотта. Он происходит в момент смыкания примесных зон — аналогов нижней и верхней зон Хаббарда, образованных соответственно состояниями нейтральных акцепторов и акцепторов, заряженных положительно в результате присоединения избыточной дырки [1]. Точка перехода определяется отношением интеграла перекрытия волновых функций соседних акцепторов и энергии отталкивания дырок, локализованных на родном центре (энергия Хаббарда U). Концентрация акцепторов в точке перехода удовлетворяет критерию Мотта [1]:

$$N^{1/2}a \simeq 0.25. \quad (1)$$

Интеграл перекрытия

$$J = \frac{2}{3} \frac{e^2}{\varepsilon a} \frac{r}{a} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \quad (2)$$

(здесь ε — диэлектрическая проницаемость, $a = \hbar \times (2m^*E_A)^{1/2}$ — для простой зоны с эффективной массой m^*), вычисленный для водородоподобного центра как функция межпримесного расстояния [2], имеет максимум при $r = a$. При этом легко убедиться, что отношение J/E_A в максимуме не зависит от a .

В случае же полупроводника с вырожденной валентной зоной ситуация иная. Здесь энергия ионизации однозарядного акцептора определяется главным образом

массой тяжелой дырки [4], причем $E_A = e^2/(3\epsilon a_h)$ в пределе $m_{lh}/m_{hh} \rightarrow 0$. В то же время при $r \gg a_h$ интеграл перекрытия J с точностью до числового множителя порядка 12 описывается выражением (2), если положить в нем $a = a_l$. Поэтому при $r \gg a_h$ отношение J/E_A мало и в максимуме своей величины достигает приблизительно лишь $0.7a_h/a_l$ (или $0.7\sqrt{m_{lh}/m_{hh}}$).

С другой стороны, без учета кулоновского взаимодействия заряженных примесей ширина примесной зоны B определяется исключительно величиной интеграла перекрытия J [1]. При этом, как будет показано далее, в точке перехода Мотта $B = (2/3)E_A$, а отношение $J/B \approx 0.22$, так что $J/E_A \approx 1/7$. Следовательно, для того чтобы перекрытие асимптотических хвостов волновых функций могло вызвать переход Мотта, необходимо выполнение условия: $0.7\sqrt{m_{lh}/m_{hh}} > 1/7$, т.е. $m_{lh}/m_{hh} > 0.04$.

В p -Ge, где $m_{lh} = 0.042m_0$ и $m_{hh} = 0.379m_0$ [9], отношение $m_{lh}/m_{hh} > 0.11$, поэтому он ведет себя как типично широкозонный полупроводник, и в нем $a = a_l$. В узкощелевых полупроводниках, например $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, где $m_{lh}/m_{hh} \ll 1$, перекрытие хвостов волновых функций связанных дырок мало, а зоны Хаббарда узкие. В результате они смыкаются только при сближении примесей на расстояния, сравнимые с радиусом локализации тяжелой дырки a_h . В InSb отношение m_{lh}/m_{hh} имеет промежуточное значение 0.04–0.08 [10–12], и по этой причине a зависит от среднего расстояния между акцепторами.

Исходя из приведенных выше аргументов можно заключить, что очень перспективным материалом для исследования общих закономерностей прыжковой проводимости в полупроводниках с вырожденной валентной зоной может оказаться $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Ширина запрещенной зоны этого полупроводника и эффективная масса легкой дырки сильно зависят от его состава x , в то время как m_{hh} остается практически постоянной. В результате отношение m_{lh}/m_{hh} может достигать очень малых значений (при $x = 0.2$ оно близко к 10^{-2}). Варьируя x , можно, таким образом, в широких пределах изменять величину m_{lh} , практически не изменяя при этом m_{hh} . Это должно обеспечить возможность надежного разграничения вкладов легких и тяжелых дырок в проводимость по примесной зоне. Еще одним преимуществом $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ является то, что активационная проводимость в этом материале наблюдается при очень высоких концентрациях акцепторов, намного превышающих 10^{-17} см^{-3} [13,14]. Поэтому с хорошей точностью реализуется условие слабой компенсации, что позволяет не учитывать уширение акцепторной зоны из-за влияния заряженных примесных центров.

Однако перечисленные выше преимущества $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ до настоящего времени не были реализованы, поскольку исследования низкотемпературной проводимости выполнялись лишь на кристаллах с собственными дефектами акцепторного типа — вакансиями ртути V_{Hg} . Низкотемпературная проводимость таких кристаллов имеет дополнительную специфику. Участки прыжковой проводимости с постоянной

энергией активации (участки ϵ_2 - и ϵ_3 -проводимости) не наблюдаются вовсе, проводимость с переменной энергией активации (проводимость по Мотту [15]) сменяет зонную ϵ_1 проводимость при необычно высоких температурах $T \approx 20\text{--}25 \text{ К}$ [13]. Наличие активационной примесной проводимости при столь высоких значениях N_A противоречит концепции об определяющем значении a_l при переходе к металлической проводимости по примесной зоне. Действительно, для кристаллов $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с $x \approx 0.2$ можно получить значение $a_l \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. Тогда проводимость по акцепторной зоне должна быть металлической уже при концентрациях вакансий около $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Противоречия могут быть устранены, если предположить, что в узкощелевом $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ переход металл–диэлектрик в акцепторной зоне определяется преимущественно радиусом локализации тяжелой дырки a_h . В самом деле, поскольку $a_h \approx 2 \text{ нм}$, переход Мотта в этом случае соответствовал бы $N_A \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Нелегированный $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, таким образом, является не вполне удобным объектом для определения параметров связанного состояния дырки. Более подходящими для этих целей могут оказаться легированные кристаллы, в которых, как будет показано далее, проводимость по акцепторным состояниям имеет постоянную энергию активации.

В данной работе были выполнены специальные исследования проводимости легированных медью некомпенсированных кристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ в широком диапазоне температур, составов x и концентраций примеси. Медь выбиралась в качестве основной примеси по ряду причин. Во-первых, она создает в запрещенной зоне $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ всего один мелкий акцепторный уровень, который хорошо описывается методом эффективной массы. Последнее позволяет исключить особенности, связанные с многозарядностью дефекта. Во-вторых, медь легко контролируется и в больших количествах вводится в кристаллы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ путем диффузии при сравнительно невысоких температурах ($T < 300^\circ\text{C}$ [16]), что особенно важно, так как позволяет избежать генерации вакансий Hg.

Методы изготовления образцов и измерений

Измерялась удельная электрическая проводимость кристаллов с составами $x = 0.19\text{--}0.30$. Концентрация меди варьировалась в пределах от 10^{16} до 10^{18} см^{-3} . Ширина запрещенной зоны при $T = 0$ изменялась приблизительно от 0.038 эВ для $x = 0.19$ и до 0.225 эВ для $x = 0.30$, а радиус локализации a_l — от 38 до 11.5 нм соответственно. В то же время величина a_h изменялась незначительно в силу независимости m_{hh} от x [17]. Это позволило идентифицировать ветвь валентной зоны, определяющую радиус состояния a в критерии Мотта (1), путем измерения зависимости критической концентрации акцепторов от состава кристаллов.

Для исследования отбирались однородные по составу x пластины $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, полученные методом вертикальной направленной кристаллизации из стехиометрических расплавов. Пластины подвергались гомогенизирующему отжигу при 550°C в течение недели в насыщенных парах Hg с целью снижения концентрации вакансий и улучшения структуры. После этого температура отжига поэтапно снижалась до 250°C . В результате все пластины имели n -тип проводимости с концентрацией электронов $n = (1-2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 77 K . Плотность дислокаций в таком материале не превышала $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Суммарная концентрация фоновый примесей оценивалась величиной около $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Состав пластин определялся с точностью не хуже $x = 0.001$ молярной доли. Прямоугольные образцы размером около $0.1 \times 0.3 \times 1.2 \text{ см}^3$ вырезались из центральной части пластины. После травления образцов в растворе Br_2 в HBr на их поверхность напылялась в вакууме медь в количестве от 10^{15} до 10^{17} см^{-2} . Затем образцы отжигались в атмосфере насыщенных паров Hg при 200°C в течение 3 сут., что позволяло получить однородно легированные кристаллы [16]. В итоге было получено пять серий образцов практически идентичного (в пределах каждой серии) состава, содержащих различное количество меди ($10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и практически одинаковое количество доноров $N_D \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Количество вакансий ртути в таких кристаллах было ничтожно малым.

Для устранения поверхностных эффектов образцы непосредственно перед измерениями обрабатывались в растворе Br_2 в HBr и промывались в очищенной воде. Удельное сопротивление измерялось в диапазоне температур от 4.2 до 125 K . В некоторых случаях температура измерений достигала 2.5 K . Концентрация Cu в образцах определялась в ходе отдельных измерений коэффициента Холла в магнитном поле до 3 Tл при 77 K .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты измерений ρ для нескольких образцов из серии с составом $x = 0.210 \pm 0.002$, содержащих разное количество примеси, показаны на рис. 1. Общий вид полученных зависимостей $\rho(T)$ и тенденции их изменения с ростом N_A характерны для слабо компенсированных полупроводников. При сравнительно слабом легировании ($N_A < 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) хорошо различаются как участки ε_1 -проводимости по валентной зоне, так и участки примесной проводимости по акцепторным состояниям. Температура, при которой происходит смена механизма переноса заряда, почти не зависит от N_A в этом диапазоне концентраций и равна $7-8 \text{ K}$. Энергия активации примесной проводимости здесь увеличивается с ростом N_A , тогда как на участке ε_1 -проводимости величина E_A падает.

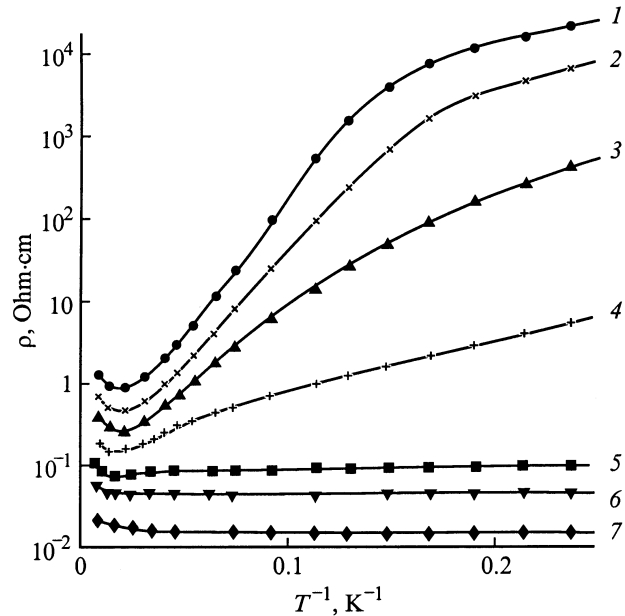


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ легированных кристаллов $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21$) с N_A , см^{-3} : 1 — $2.2 \cdot 10^{16}$, 2 — $3.2 \cdot 10^{16}$, 3 — $6.7 \cdot 10^{16}$, 4 — $1.4 \cdot 10^{17}$, 5 — $3.5 \cdot 10^{17}$, 6 — $6.5 \cdot 10^{17}$, 7 — $2.0 \cdot 10^{18}$.

При $N_A > 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ картина изменяется. Точка перехода к другому механизму проводимости быстро смещается в область высоких температур, так что при $N_{\text{Cu}} > 1.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ она лежит выше 50 K . Температурный участок ε_1 -проводимости резко сокращается и становится слабо выраженным, а при $N_A > (2-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ практически исчезает. Энергия активации проводимости по примесной зоне с ростом N_A уменьшается и при $N_A = 3.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ обращается в 0 (переход Мотта). Если предполагать вклады различных механизмов проводимости аддитивными и разделить их в области смешанной электропроводности, то можно показать, что в исследованной области температур и концентраций Cu энергия активации проводимости по примесной зоне не зависит от температуры. Особенно хорошо это видно на примере образцов с промежуточной концентрацией примеси $N_A \approx (1-2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1).

Таким образом, низкотемпературная проводимость по примесной зоне легированного $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ качественно отличается от проводимости специально не легированных кристаллов с вакансиями ртути [13,14]. Следовательно, отсутствие участков ε_2 - и ε_3 -проводимости является специфической особенностью последних. Очевидная причина такого различия в том, что вакансия ртути в отличие от примесного атома Cu — двухзарядный акцептор. В результате уровни Cu и V_{Hg} в различной степени подвержены влиянию флуктуаций состава. В самом деле, согласно [18], флуктуации состава твердого раствора вызывают уширение полосы акцепторных состояний, которое описывается расщепленным гауссовым

распределением с дисперсией:

$$D[E_A] = \frac{1}{2}\gamma_1^2 + \frac{5}{2}\gamma_2^2, \quad (3)$$

где $\gamma_1 = 0.55$, $\gamma_2 = 0.13$,

$$\gamma = 0.5 \left| \frac{\partial E_V}{\partial x} \right| \sqrt{\frac{x}{\pi N a^3}},$$

N — концентрация узлов в подрешетке металла. Соответственно, без учета кулоновского взаимодействия среднеквадратичная разность уровней энергии двух акцепторов равна

$$\langle E_A \rangle = \sqrt{2D[E_A]} \approx 0.31 \left| \frac{\partial E_V}{\partial x} \right| \sqrt{\frac{x}{\pi N a^3}}. \quad (4)$$

В случае простого акцептора в приближении эффективной массы радиусом локализации a следует считать a_h [18]. Поэтому, принимая для $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ $|\partial E_V/\partial x| = 0.35 \text{ мэВ}$ [19], $\varepsilon = 17.5$ [20], $m_{hh} \approx 0.4m_0$ [17], $N = 1.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, найдем, что примеси Cu ($E_A \approx 8 \text{ мэВ}$) энергия размытия составляет $\langle E_A \rangle \approx 1.1 \text{ мэВ}$. Эта величина всего в 2–3 раза превышает $k_B T$ в исследованном диапазоне температур, поэтому флуктуации состава мало влияют на энергию активации прыжковой проводимости в легированных медью кристаллах.

Сложнее оценить уширение уровней, создаваемых вакансиями Hg. Для этого сначала надо вычислить радиус соответствующего состояния. С этой целью удобно воспользоваться вариационным методом, который применяется для расчетов энергии ионизации атома гелия [21]. Пренебрежем обменными эффектами и вычислим среднее значение гамильтониана системы двух дырок, связанных на одном акцепторе с зарядом ядра Ze , в состоянии с волновой функцией вида $\Psi(x_1, x_2) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)$. Здесь $\varphi(x)$ — волновая функция основного состояния дырки, связанной на акцепторе с эффективным зарядом ядра Z^*e . Результат минимизируем затем по параметру Z^* .

Используя в качестве $\varphi(x)$ волновые функции, найденные в [18] в пределе $m_{lh}/m_{hh} \rightarrow 0$, и полагая $a = a_h/Z^*$ [21], для энергии основного состояния получим

$$\varepsilon_{AZ} \approx -1.95(Z^*)^2 E_{A1}, \quad (5)$$

$$Z^* \approx 1.01Z - 0.27, \quad (6)$$

где $E_{A1} = Zm_{hh}e^4/9\varepsilon^2\hbar^2$ — энергия ионизации простого акцептора.

В случае нейтральной вакансии, когда $Z = 2$, из соотношения (6) получаем $Z^* = 1.75$. Тогда радиус акцепторного состояния в выражении (4) следует считать равным $a \approx 6\varepsilon\hbar^2/7m_{hh}e^2$, что дает 2.7 мэВ для энергии размытия нижнего уровня V_{Hg} . Это уже в 4–8 раз превышает энергию $k_B T$, поэтому флуктуации состава подавляют прыжки между соседними вакансиями. В итоге в кристаллах $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с вакансиями Hg проводимость по Мотту может превосходить ε_3 -проводимость даже при достаточно высоких температурах.

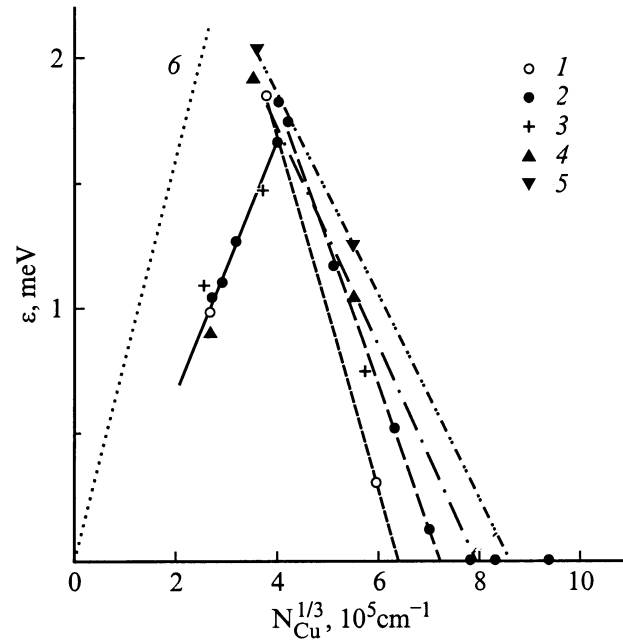


Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости по примесной зоне ε от концентрации примеси N_{Cu} в кристаллах $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ состава x : 1 — 0.19, 2 — 0.21, 3 — 0.226, 4 — 0.26, 5 — 0.30. 6 — зависимость $\varepsilon_3(N_A)$, рассчитанная по данным [2] при $K \rightarrow 0$. $T = 4.2 \text{ К}$.

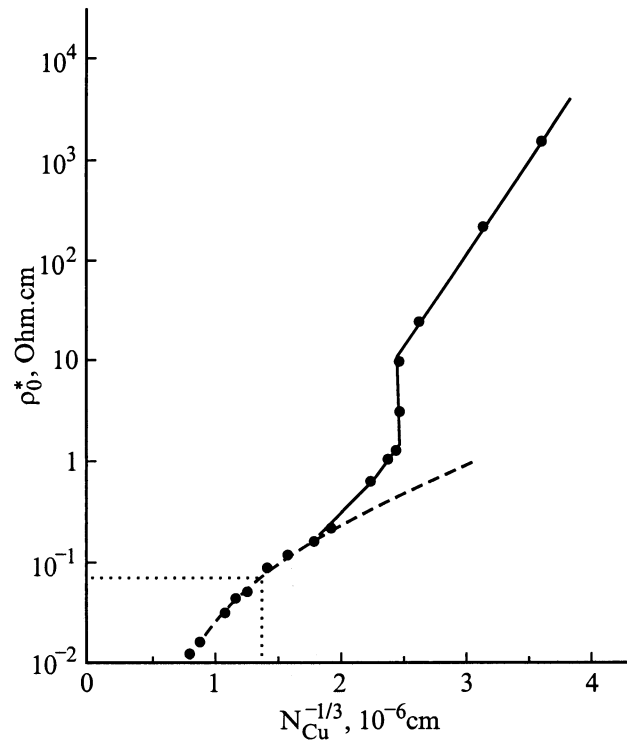


Рис. 3. Зависимость предэкспоненциального множителя ρ_0^* от концентрации примеси N_{Cu} в кристаллах $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($T = 4.2 \text{ К}$, $x = 0.21$). Точки — эксперимент, штриховая линия — зависимость $\rho_0^* \propto 1/N_{\text{Cu}}$, пунктиром показана точка перехода Мотта.

Рассмотрим подробнее особенности электропереноса по примесным акцепторным состояниям в легированном медью $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. На рис. 2 и 3 показана зависимость параметров ε и ρ_0 активационного закона

$$\rho = \rho_0^* \exp(\varepsilon/k_B T) \quad (7)$$

от концентрации примеси в образцах разного состава x . Видно, что зависимость ε от обратного межпримесного расстояния $r^{-1} = N_{\text{Cu}}^{1/3}$ имеет не одну, как у других полупроводников, а две точки излома. Одна из них это обычная точка перехода Мотта, где ε обращается в 0. В другой точке (при более низких концентрациях Cu) монотонный рост ε с ростом $N_{\text{Cu}}^{1/3}$ скачком сменяется монотонным ее убыванием. Предэкспоненциальный множитель ρ_0^* в этой точке (при $r = N_{\text{Cu}}^{-1/3} \approx 2.5 \cdot 10^{-6}$) также скачкообразно уменьшается практически на порядок (рис. 3), тогда как в точке перехода Мотта зависимость величины ρ_0^* от N_{Cu} не испытывает никаких особенностей.

Пороговая концентрация примеси зависит от состава твердого раствора, увеличиваясь с ростом x (рис. 2). Считая зависимость ε от $N_{\text{Cu}}^{1/3}$ ниже перехода линейной, находим, что переход Мотта происходит при N_{Cu} равном $2.6 \cdot 10^{17}$, $3.8 \cdot 10^{17}$, $4.9 \cdot 10^{17}$ и $6.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для $x = 0.19$, 0.22 , 0.26 и 0.30 соответственно. Такое поведение точки перехода Мотта следует приписать исключительно увеличению энергии связи дырки на акцепторе E_A с ростом состава x . Действительно, энергия активации ε_1 -проводимости заметно растет с увеличением x (рис. 4). При $N_{\text{Cu}} = (1.6\text{--}1.8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в области температур, где $\rho < 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, величина $\varepsilon_1 \approx 5.5 \text{ мэВ}$ при $x = 0.19$ и увеличивается до 7.8 мэВ при $x = 0.30$. В этой области $p > N_D$, так что вкладом примесных доноров в условиях электронейтральности

$$N_D + p = N_A \quad (8)$$

можно пренебречь, что соответствует приближению слабой компенсации. При $\rho > 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ соотношение между N_D и p изменяется на противоположное ($p < N_D$), поэтому влияние компенсирующих доноров на величину энергии Ферми становится существенным, и энергия активации ε_1 увеличивается до $7\text{--}11 \text{ мэВ}$. Соответственно на зависимости ε_1 от $1/T$ для образцов состава $x \geq 0.26$ появляется излом (рис. 4).

Для корректной оценки E_A , по данным измерения ε_1 , следует принять во внимание реальный вид плотности состояний в примесной зоне при наличии компенсации согласно [2], а также учесть зависимость интегральной плотности состояний в валентной зоне и подвижности дырок от температуры. В результате энергия ионизации Cu в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ увеличивается от $6\text{--}7 \text{ мэВ}$ при $x = 0.19$ до $10\text{--}11 \text{ мэВ}$ при $x = 0.30$. Соответственно расчетное значение радиуса локализации тяжелых дырок a_h уменьшается от $3.7\text{--}4.0$ до $3.0\text{--}3.1 \text{ нм}$. Это практически совпадает с оценками a_h , полученными выше из эксперимента на основании критерия Мотта (1).

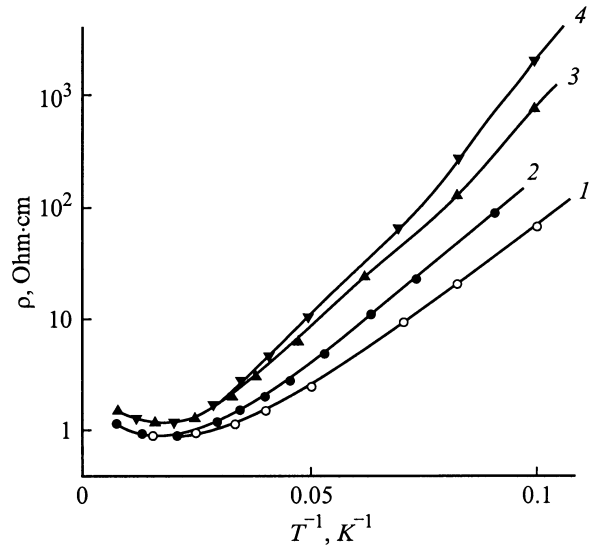


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления слабо легированных кристаллов $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ в области ε_1 -проводимости. Состав (x): 1 — 0.19, 2 — 0.21, 3 — 0.26, 4 — 0.30. $N_{\text{Cu}} = 1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, в области перехода Мотта в легированных медью узкощелевых кристаллах $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с $x < 0.3$ и, соответственно, $m_{lh}/m_{hh} < 0.045$ перекрытие хвостов волновых функций связанных дырок оказывается действительно пренебрежимо малым.

Другая особая точка на рис. 2 и 3, в которой соответствует значению $N_{\text{Cu}} \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, разделяет области с различным поведением параметров ρ_0^* и ε . в области $N_{\text{Cu}} < 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ логарифм ρ_0^* прямо пропорционален $N_{\text{Cu}}^{-1/3}$, что как известно, прямо указывает на наличие ε_3 -проводимости. Об этом свидетельствует и рост ε с увеличением $N_{\text{Cu}}^{1/3}$ в этой же области концентраций. В этом случае ρ_0^* совпадает с величиной ρ_{03} , вычисленной в [2]:

$$\rho_{03} = \rho_0 \exp\left(\frac{1.73}{N_A^{1/3} a}\right). \quad (9)$$

Сопоставляя данные рис. 3 для области $N_{\text{Cu}} < 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ с соотношением (9) при $N_A = N_{\text{Cu}}$, можно оценить величину радиуса локализации связанной дырки, который определяет прыжковый перенос заряда по состояниям вблизи середины примесной зоны. Для $x \approx 0.22$ эта величина оказывается равной приблизительно 3.7 нм , что очень близко к радиусу локализации тяжелой дырки a_h , равному в этих условиях 3.4 нм . Таким образом, при концентрациях меди $N_{\text{Cu}} > 1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, т. е. при $r < 10a_h$, легкие дырки не влияют на электроперенос по акцепторной зоне в кристаллах $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с $x < 0.3$. Этот результат представляется не менее важным, чем полученный выше по данным перехода Мотта, поскольку при слабом легировании понятие радиуса локализации примесного состояния вполне корректно [2].

В области $N_{Cu} > 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ после скачка ρ_0^* зависимость $\rho_0^*(N_A)$ постепенно становится более плавной и при $N_{Cu} > 1.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ плавно переходит в обратно пропорциональную. При этом переход Мотта никак не сказывается на зависимости ρ_0^* от N_A . Поскольку величина $1/\rho_0^*$ по своему смыслу есть примесная электропроводность в пределе равновероятного распределения примесных дырок по акцепторной зоне (включая верхнюю зону Хаббарда), можно сделать вывод, что при $N_{Cu} > 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ перенос заряда осуществляется по локализованным состояниям за порогом протекания как выше, так и ниже перехода Мотта (ε_2 -проводимость).

Действительно, ширина примесной зоны довольно мала, а эффективная масса делокализованных дырок, соответственно, велика, так что вблизи точки перехода Мотта их рассеяние на заряженных акцепторах, по-видимому, незначительно. Поэтому факт пропорциональности между $1/\rho_0^*$ и N_{Cu} при $N_{Cu} > 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ позволяет заключить, что в этих условиях большая часть состояний в верхней зоне Хаббарда делокализована. Тогда резкое увеличение ρ_0^* ниже $1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ свидетельствует о быстром уменьшении количества делокализованных состояний в этой зоне, а скачок ρ_0^* при $N_{Cu} \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ — об их полном исчезновении.

Чтобы убедиться в этом, оценим величину критической концентрации акцепторов, исходя из аналогии с переходом металл–диэлектрик в акцепторной зоне. Из соотношений (5), (6) следует, что при слабом легировании все состояния в верхней зоне Хаббарда полупроводника p -типа локализованы, так же как и в нижней. По мере увеличения N_A перекрытия волновых функций соседних акцепторов возрастает, в результате чего в центральной части верхней зоны в соответствии с механизмом Андерсона могут появиться делокализованные состояния. С другой стороны делокализованные состояния в этой зоне могут появиться в результате перекрытия ее с валентной зоной (этот механизм сходен с механизмом перехода Мотта). В первом случае критическую концентрацию можно оценить при помощи критерия локализации Андерсона, практически совпадающего с (1). В соответствии с (6), для простого акцептора $Z^* \approx 0.74$, поэтому радиус локализации тяжелой дырки в верхней зоне Хаббарда равен приблизительно $4a_h/3$ (т.е. около 4.5 нм при $x = 0.21$). Если считать, что перекрытие состояний в верхней зоне, как и в нижней, определяется исключительно тяжелыми дырками, то из (19) получим, что переход Андерсона в ней должен наблюдаться при $N_{Cu} \approx 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Это фактически совпадает с точкой установления обратно пропорциональной зависимости ρ_0^* от N_A . При более высоких значениях N_A большинство состояний в верхней зоне Хаббарда делокализованы.

В случае второго механизма делокализации, связанного с перекрытием верхней зоны Хаббарда с валентной зоной, воспользуемся для определения критерия перехода несомненной аналогией с механизмом перехода Мотта и приравняем ширину зоны Хаббарда B к удвоенной

энергии присоединения дырки к нейтральному акцептору. Последнюю легко найти при помощи соотношений (5), (6), полагая в них $Z = 1$. В этом случае энергия основного состояния акцептора с двумя дырками $\varepsilon_{A1} \approx -1.07E_{A2}$. Следовательно, энергия присоединения дырки, равная разности $E_{A1} - \varepsilon_{A1}$, составляет около $0.07E_{A1}$, так что в момент смыкания зон $B \approx 0.14E_{A1}$. Примем в первом приближении, что интеграл перекрытия для акцепторных состояний в обеих зонах Хаббарда имеет вид (2), полученный для водородоподобных центров. Учтем также, что радиус состояния в верхней зоне на $1/3$ больше, чем в нижней, и что ширина B примесной зоны пропорциональна интегралу перекрытия J . Тогда из соотношений (1) и (2) найдем, что в точке перехода Мотта ширина B верхней зоны Хаббарда вдвое превышает ширину нижней зоны и, следовательно, составляет около $(2/3)E_{A1}$. Таким образом, вычисляя J при помощи (2), получим, что в точке перехода Мотта для каждой из зон выполняется приближенное равенство: $J/B \approx 0.22$. Это близко к оценке $J/B \approx 1/4$, полученной в [2] в рамках теории протекания.

В силу указанной выше аналогии примем, что в момент смыкания верхней зоны Хаббарда с валентной зоной ее ширина также определяется соотношением $J/B \approx 0.22$. Тогда после соответствующих преобразований получим критерий делокализации верхней зоны Хаббарда в таком виде:

$$N_A^{1/3} a \approx 0.18. \quad (10)$$

При $a = 4.5 \text{ нм}$ из (10) найдем, что критическая концентрация акцепторной примеси, при которой верхняя зона Хаббарда смыкается с валентной зоной, равна $N_{Cu} \approx 6.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Это практически совпадает с точкой, в которой ρ_0^* испытывает скачок на рис. 3.

Заключение

Представленные результаты исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Эффективный радиус акцепторного состояния, определяющий вероятность перескока связанной дырки между примесями, в полупроводниках с вырожденной валентной зоной определен неоднозначно. В пределе, в широкозонных полупроводниках с $m_{lh}/m_{hh} > 0.04$ он совпадает с радиусом локализации легкой дырки a_l , в то время как в узкощелевых материалах с $m_{lh}/m_{hh} < 0.04$ он близок к величине a_h .

2. Монокристаллы узкощелевого $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ являются удобным объектом для изучения общих закономерностей проводимости по акцепторным состояниям благодаря возможности плавного изменения ширины щели и соотношения m_{lh}/m_{hh} , а также высоким значениям критической концентраций акцепторов, соответствующей переходу Мотта.

3. В легированных медью кристаллах $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с $x \approx 0.2$ и $N_{\text{Cu}} > 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (т.е. при среднем расстоянии между примесями $r < 10a_h$) прыжковая проводимость определяется исключительно радиусом локализации тяжелых дырок a_h .

4. Специфика соотношения параметров ε_2 - и ε_3 проводимости узкощелевых твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ такова, что при данной концентрации примеси во всем температурном диапазоне одна из них полностью доминирует. Смена доминирующего механизма происходит только при изменении концентрации акцепторов в кристалле. В итоге удается отчетливо наблюдать момент появления делокализованных состояний в верхней зоне Хаббарда и уверенно отождествить его с моментом ее перекрытия с валентной зоной. При этом ε_2 -проводимость наблюдается только в области, где хотя бы часть состояний в верхней зоне Хаббарда делокализована.

Список литературы

- [1] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [2] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронное свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [3] И.М. Цидильковский. *Электронный спектр бесщелевых полупроводников* (Свердловск, Урал. рабочий, 1991).
- [4] Б.Л. Гельмонт, М.И. Дьяконов. *ФТП*, **5**, 2191 (1971).
- [5] H. Fritzsche, M. Cuevas. *Phys. Rev.*, **119**, 1238 (1960).
- [6] Е.М. Гершензон, И.Н. Куриленко, Л.Б. Литвак-Горская. *ФТП*, **8**, 1186 (1974).
- [7] Е.М. Гершензон, И.Н. Куриленко, Л.Б. Литвак-Горская. *ФТП*, **8**, 1057 (1974).
- [8] H. Fritzsche. *Phys. Rev.*, **99**, 408 (1960).
- [9] П.И. Баранский, В.П. Ключков, И.В. Потыкевич. *Полупроводниковая электроника* (Киев, Наук. думка, 1975).
- [10] S. Zwerdling, W.H. Kleiner, J.P. Theriault. *J. Appl. Phys.*, **22**, 2118 (1961).
- [11] D.M.S. Bagguley, M.L.A. Robinson, R.A. Stradling. *Phys. Lett.*, **6**, 143 (1963).
- [12] G. Dresselhaus, A.F. Kip, C. Kittel, C. Wagoner. *Phys. Rev.*, **100**, 580 (1955).
- [13] А.И. Илизаров, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **15**, 927 (1981).
- [14] А.И. Илизаров, В.В. Богобоящий, Н.Н. Берченко. *ФТП*, **18**, 455 (1984).
- [15] N.F. Mott. *Phil. Mag.*, **19**, 835 (1969).
- [16] В.В. Богобоящий, А.И. Илизаров, В.А. Петряков, В.И. Стафев, В.Н. Северцев. *ФТП*, **21**, 1469 (1987).
- [17] V.V. Bogoboyashchiiy. *Proc. SPIE*, **3486**, 325 (1997).
- [18] Б.Л. Гельмонт, А.Р. Гаджиев, Б.Л. Шкловский, И.С. Шлимак, А.Л. Эфрос. *ФТП*, **8**, 2377 (1974).
- [19] С.К. Shin, W.E. Spicer. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**, 1231 (1987).
- [20] А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. *Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники* (Киев, Наук. думка, 1984).
- [21] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М., Наука, 1974).

Редактор Т.А. Полянская

Activation conductivity and metal–insulator transition in impurity band of doped $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ semiconductor crystals

V.V. Bogoboyashchiiy, S.G. Gasan-zade*, G.A.S. Shepelskii*

Kremenchyg State Polytechnical Institute,
315024 Kremenchyg, Ukraine

* Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
252650 Kiev, Ukraine

Abstract The hopping conductivity and the metal–insulator transition have been investigated in Cu-doped narrow-gap semiconductor crystals of $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ in a wide range of temperature, the composition (x), and impurity concentration. It has been shown that in the narrow-gap semiconductors, unlike wide-gap ones, the shallow acceptor wavefunction characteristic dimension, which is responsible for hopping conductivity mechanism, is determined by the effective mass of heavy holes rather than by light ones. Low temperature ε_2 -conductivity was observed by delocalized states of positively charged acceptors near the metal-insulator transition.