

Энергия ионизации меди в кристаллах $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ при слабом и промежуточном легировании

© В.В. Богобаящий

Кременчугский государственный политехнический институт,
39614 Кременчуг, Украина

(Получена 9 декабря 1999 г. Принята к печати 24 января 2000 г.)

Исследовано удельное сопротивление и эффект Холла в легированных медью кристаллах $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ в интервалах температур 4.2–125 К и концентраций Cu от $2.6 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Показано, что традиционный метод определения энергии ионизации примесей по углу наклона зависимости $R_H(T)$ в данном случае неприменим. Для получения корректных результатов необходимо учитывать строение примесной зоны и экранирование заряда примеси свободными носителями тока. Предложена упрощенная модель структуры примесной зоны, позволяющая рассчитать энергию ионизации акцепторов при слабом легировании и слабой компенсации. В рамках такого подхода найдено, что энергия ионизации меди при $T = 0$ слабо зависит от ее концентрации и для изолированного акцептора равна $E_A = 7.6 \text{ мэВ}$, что совпадает с теоретическим значением. При конечных температурах энергия ионизации акцепторов заметно уменьшается в результате экранирования.

1. Введение

Поведение мелких примесных уровней в запрещенной зоне полупроводника при промежуточном легировании вызывает известный интерес в связи с проблемой концентрационного перехода металл–диэлектрик в легированных полупроводниках. Возникновение металлической проводимости связывают в этом случае с перекрытием примесных состояний [1,2] и с экранированием заряда примеси свободными носителями тока [3].

В обоих случаях критерий перехода включает в себя размер связанного состояния, в качестве которого используют радиус изолированного атома примеси [1–3]. С другой стороны, этот размер зависит от энергии связи, которая, как принято считать, быстро убывает с ростом концентрации примеси. По этой причине в [2] высказывается сомнение относительно корректности использования параметров состояния изолированной примеси в критерии перехода к металлической проводимости.

В предлагаемой работе были исследованы проводимость и эффект Холла в легированных медью кристаллах $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ с целью определения концентрационной зависимости энергии связи E_A дырок и экспериментального подтверждения обоснованности использования радиуса состояния изолированного нейтрального акцептора в критерии Мотта.

Обычно при определении энергии ионизации примеси по данным измерения коэффициента Холла R_H ее отождествляют с энергией активации R_H в области выморачивания примесной проводимости, если степень компенсации K кристаллов близка к 1; при слабой компенсации эту величину удваивают. Например, в [4] приведены результаты измерения этим методом концентрационной зависимости энергии E_A ионизации меди в $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, полученные по данным измерения R_H в диапазоне T от 20 до 50 К. Согласно этим результатам, величина E_A как функция $N_A^{1/3}$ линейно убывает от 11.5 мэВ при $N_A = 0$ до нуля при $N_A \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Такой метод, бесспорно, справедлив при предельно низких концентрациях примеси, когда уровни энергии однотипных примесных атомов можно считать идентичными. В то же время хорошо известно [2], что в реальных кристаллах, которые всегда частично компенсированы, примесные уровни смещены на величину потенциала электрического поля компенсирующих примесей в точке расположения дефекта. В промежуточно легированном $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ амплитуда флуктуаций этого поля сравнима с E_A , поэтому энергия активации R_H определяется как величиной E_A , так и крупномасштабным потенциалом заряженных доноров. Ясно, что в такой ситуации традиционный подход к вычислению E_A по данным измерения R_H приведет к ошибочным результатам. Соответственно значения E_A в $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, полученные ранее в [4] и в других работах для области промежуточного легирования, нельзя считать достоверными.

С другой стороны, в [3] высказывается сомнение по поводу эффективности применения холловского метода для измерения E_A в узкощелевых кристаллах. Здесь будет показано, что при надлежащей обработке экспериментальных данных этот метод дает вполне надежные результаты даже для таких узкощелевых полупроводников, как $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. Для этого необходимо разделить вклады различных механизмов электропереноса и учесть реальную структуру акцепторной зоны, экранирование и захват дырок нейтральными акцепторами, влияние которых в промежуточно легированных кристаллах весьма значительно.

2. Эксперимент

Для проведения эксперимента были взяты свежеращенные образцы высококачественного $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21 \div 0.22$), получаемого серийно в промышленных условиях методом вертикально направленной

кристаллизации. Большая их часть содержала только неконтролируемые примеси. Несколько кристаллов были намеренно легированы в процессе выращивания индием с целью получения в дальнейшем сильно компенсированных образцов p -типа.

Из отобранных кристаллов была выделена контрольная группа (по образцу из каждого слитка) для определения концентрации N_D неконтролируемых доноров. Оставшиеся образцы были подвергнуты термообработке в парах Hg с целью удаления вакансий Hg и включений второй фазы. После измерения состава отожженных кристаллов в них была введена медь из напыленной в вакууме пленки контролируемой толщины путем диффузионного отжига в насыщенных парах Hg при 200°C. Режим отжига был рассчитан по данным [5] и обеспечивал полное растворение пленки и макрооднородное распределение Cu в кристалле.

Концентрация меди в полученных кристаллах была в пределах от $2.6 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Ее величину определяли по значению R_H в магнитном поле $B = 1 \text{ Тл}$ при $T = 77 \text{ К}$, когда медь ионизирована полностью [5], а холл-фактор дырок $r_H = 1.24$, согласно данным [6]. Количество вакансий Hg в кристаллах из контрольной группы определяли оптическим методом [6] при $T = 293 \text{ К}$, когда те полностью (дважды) ионизированы [7]. Концентрация In в легированных кристаллах менялась от $5 \cdot 10^{15}$ до 10^{17} см^{-3} ; ее отождествляли с концентрацией примесных электронов в них после низкотемпературного отжига в парах Hg.

На свежетравленные и отмытые в теплой деионизированной воде образцы напаяли In-контакты в атмосфере охлажденного азота. Немедленно после этого их помещали в наполненный гелием измерительный криостат и проводили измерения ρ и R_H в интервале температур от 4.2 до 125 К.

Часть данных измерения показана на рис. 1, 2. Видно, что в легированных Cu кристаллах с $N_A > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ε_1 -проводимость, обусловленная дырками валентной зоны, выражена слабо и сопоставима по величине с проводимостью по примесной зоне, так что ее практически невозможно выделить в чистом виде (рис. 1).

Во всех без исключения кристаллах при самых низких температурах доминировала проводимость по примесям. В образцах из контрольной группы она подчинялась закону Мотта [8]:

$$\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/4}], \quad (1)$$

тогда как в легированных Cu кристаллах ее температурная зависимость описывалась активационным законом Аррениуса:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right). \quad (2)$$

В слабо компенсированных кристаллах с $N_A < 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ энергия активации низкотемператур-

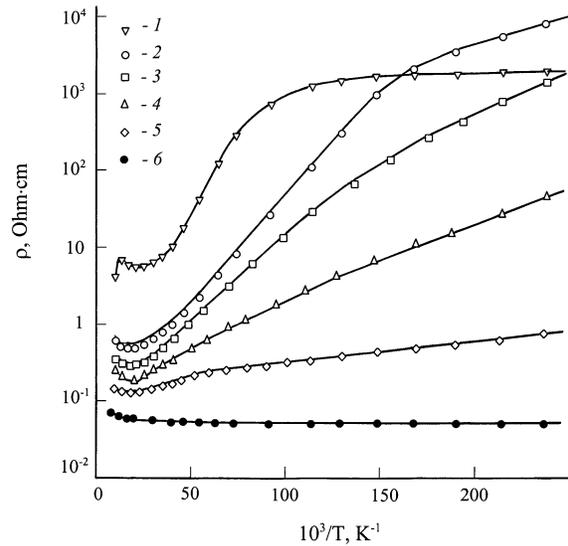


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления легированных медью кристаллов $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. $N_A, \text{ см}^{-3}$: 1 — $2.6 \cdot 10^{15}$, 2 — $3.2 \cdot 10^{16}$, 3 — $6 \cdot 10^{16}$, 4 — $1 \cdot 10^{17}$, 5 — $1.8 \cdot 10^{17}$, 6 — $4.7 \cdot 10^{17}$.

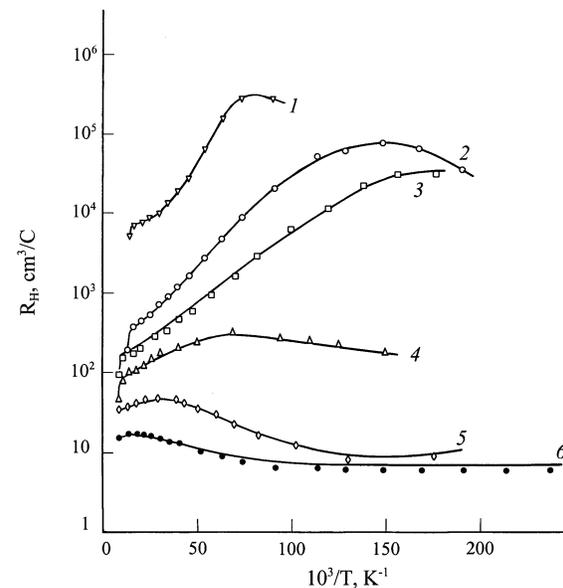


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла легированных медью кристаллов $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. $N_A, \text{ см}^{-3}$: 1 — $2.6 \cdot 10^{15}$, 2 — $3.2 \cdot 10^{16}$, 3 — $6 \cdot 10^{16}$, 4 — $1 \cdot 10^{17}$, 5 — $1.8 \cdot 10^{17}$, 6 — $4.7 \cdot 10^{17}$.

ной проводимости (2) увеличивалась с ростом N_A , а множитель ρ_0 был пропорционален $N_A^{-1/3}$. Поэтому в соответствии с [2] в таких кристаллах она была отождествлена с прыжковой ε_3 -проводимостью. В компенсированном кристалле с $K \approx 0.5$ и $N_A = 2.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ энергия активации была очень низкой (0.14 эВ, рис. 1), что также характерно для ε_3 -проводимости [1,2].

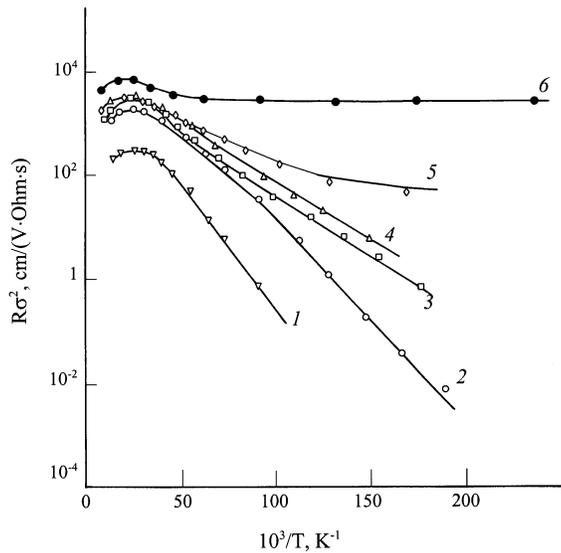


Рис. 3. Температурная зависимость произведения $R_H\sigma^2$ в легированных медью кристаллах $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. N_A , см^{-3} : 1 — $2.6 \cdot 10^{15}$, 2 — $3.2 \cdot 10^{16}$, 3 — $6 \cdot 10^{16}$, 4 — $1 \cdot 10^{17}$, 5 — $1.8 \cdot 10^{17}$, 6 — $4.7 \cdot 10^{17}$.

При $N_A > 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ энергия активации проводимости (2) уменьшалась с ростом N_A по закону

$$\varepsilon_2 = 4.4[1 - (N_A/N_{AM})^{1/3}] \text{ мэВ}, \quad (3)$$

обращаясь в нуль при $N_A > N_{AM} = 3.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Согласно [1–2], зависимость (3) отвечает ε_2 -проводимости по A^+ -зоне, образованной акцепторами, заряженными положительно в результате присоединения избыточной дырки.

Знак R_H ниже высокотемпературной точки инверсии был положительный (рис. 2). В области перехода к проводимости по примесям наблюдался характерный максимум R_H . Как известно, он наблюдается, если подвижность дырок в акцепторной зоне и обусловленный ими эффект Холла малы [2], т. е. если величина произведения $R_H\sigma^2$ в переходной области определяется в данном случае только вкладом дырок валентной зоны.

Действительно, при $N_A < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ температурная зависимость $R_H\sigma^2$ не претерпевает изломов в области смены доминирующего механизма проводимости σ (рис. 3). Напротив, при $N_A > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ такой излом отчетливо виден. В этой области концентраций коэффициент Холла, обусловленный носителями тока в A^+ -зоне, аномально мал и равен около $5 \text{ см}^3/\text{Кл}$ независимо от N_A . Подвижность таких носителей монотонно убывает от $350 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $N_A = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $15 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $N_A = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, при $N_A < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $\sigma_1 > 0.1\sigma$ носители в A^+ -зоне не вносят вклад в величину $R_H\sigma^2$. Здесь $\sigma_1 = e\mu_p$ — вклад свободных дырок в суммарную электропроводность.

3. Обработка результатов измерений

3.1. Определение концентрации дырок

Влияние проводимости по примесям в кристаллах $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ проявляется даже при $T > 10 \text{ К}$ (рис. 1, 2), а энергия ионизации акцепторов низкая, так что вымораживание ε_1 -проводимости становится существенным только ниже 20 К . Поэтому здесь корректное определение E_A непосредственно по величине R_H возможно лишь в очень узкой области T ($15\text{--}20 \text{ К}$); при более низких температурах необходимо использовать совместно данные измерения R_H и ρ .

Поскольку в кристаллах с $N_A < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ произведение $R_H\sigma^2$ определяется исключительно дырками валентной зоны, концентрация свободных дырок в валентной зоне может быть найдена из уравнения

$$p = \frac{r_H(\rho\sigma_1)^2}{eR_H}. \quad (4)$$

Для определения σ_1 потребовалось разделить вклады различных механизмов электропереноса в области смешанной проводимости.

Поскольку в разных диапазонах T доминируют разные механизмы электропереноса, а суммарная электропроводность складывается аддитивно из вкладов различных типов носителей тока, σ_1 можно было выделить путем эмпирической экстраполяции. При $N_A < 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, когда наблюдается ε_3 -проводимость, такая процедура не вызвала затруднений, так как энергия активации ε_3 существенно меньше ε_1 и слабо зависит от температуры [2]. При $N_A > 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ наблюдается ε_2 -проводимость, температурная зависимость которой определяется вероятностью заполнения A^+ -зоны и потому существенно немонотонна. Ее энергия активации постоянна только при $T < 10 \text{ К}$, поэтому выделение σ_1 с помощью экстраполяции было корректным только в этой области T . Затем участок зависимости $\sigma_1(T)$, выделенный при $T < 10 \text{ К}$, плавно "сшивался" с участком $\sigma(T)$, отвечающим $T > 50 \text{ К}$, где $\sigma \approx \sigma_1$. Точность интерполяции была приемлема только при $N_A < 10^{17} \text{ см}^{-3}$, когда величина σ_2 заметно меньше истощенной ε_1 -проводимости.

3.2. Подвижность и холл-фактор дырок

Данные о природе низкотемпературной подвижности дырок в $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ противоречивы. Величина μ_p в этом материале существенно меньше, чем предсказывает модель Брукса–Херринга, что обычно объясняют с рассеянием на нейтральных дефектах [9] или на флуктуациях состава [10]. Однако эксперимент показал, что $\mu_p \propto T^{3/2}$ при $T < 12 \text{ К}$, а это как раз соответствует рассеянию дырок на ионах примеси и противоречит предложенным в [9–10] механизмам рассеяния. Кроме того, в компенсированных индием образцах величина

μ_p уменьшалась обратно пропорционально росту количества ионизированных центров N_I . В частности, при $T \approx 20$ К холловская подвижность составила около 1150, 550 и 180 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в образцах с концентрацией ионов $1.5 \cdot 10^{16}$, $4.4 \cdot 10^{16}$ и $1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно. На этом основании здесь полагалось, что при $T < 25\text{--}30$ К дырки рассеиваются на ионах примеси.

Холл-фактор r_H в $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ формально можно представить в виде произведения $r_{Hh} \cdot r_{HI}(B)$, где r_{Hh} — холл-фактор тяжелых дырок; $r_{HI}(B)$ — множитель, описывающий вклад легких дырок. При $T = 77$ К, согласно [6], $r_{HI}(0) = 1.35 \pm 0.05$. Опыт показывает, что величина $r_{HI}(0)$ слабо зависит от температуры при $T < 77$ К (по-видимому, из-за того что легкие дырки рассеиваются на ионах примеси уже при $T = 77$ К). Поэтому при расчетах полагалось, что $r_{HI}(0) = 1.35$ во всем исследованном интервале температур.

Холл-фактор тяжелых дырок равен 1 при $T = 77$ К [6], где они рассеиваются на колебаниях решетки. Ниже 70 К механизм рассеяния начинает меняться, о чем свидетельствует характерный излом зависимости $\mu_p(T)$. При низких T , где $\mu_p \propto T^{3/2}$, считалось $r_{Hh} = 1.93$. Тщательный анализ показывает, что, например, при $N_A \sim (2\text{--}3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ холл-фактор тяжелых дырок достигает насыщения уже при $T \approx 15$ К, а в области температур от 15 до 70 К его величина плавно уменьшается до 1.

3.3. Определение степени компенсации кристаллов

Концентрация доноров N_D оценивалась как по данным измерения подвижности дырок в каждом из образцов, так и по данным прыжковой проводимости неотожженных кристаллов.

Так как при рассеянии дырок на ионизированных центрах $T^{3/2}/\mu_p \propto N_I$, концентрацию доноров можно было оценить, исходя из этой пропорции и вычисляя N_I при разных N_D с помощью условия электронейтральности:

$$p + N_D + N_A^+ = N_A^-, \quad (5)$$

согласно которому $N_I = p + 2N_D + 2N_A^+$. Значения N_D , полученные этим способом, варьировали в пределах от $1 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Метод определения N_D по величине параметра T_0 прыжковой проводимости (1) базируется на теории протекания [2], согласно которой

$$T_0 = \frac{21.2}{k_B g(F) a^3}. \quad (6)$$

Возможность его применения к неотожженным кристаллам $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ показана в [11–13]. Проведенные здесь исследования легированных In кристаллов, где величина N_D могла быть установлена независимым способом, показали, что этот метод дает правильную оценку N_D , если считать, что плотность состояний на

уровне Ферми $g(F) = \varepsilon N_D / (e^2 N_A^{1/3})$, где ε — диэлектрическая проницаемость, а радиус локализации связанной на вакансии дырки $a = \hbar / \sqrt{m_{hh}(E_{A1} + E_{A2})}$. Здесь E_{A1} и E_{A2} — энергии первой и второй ионизации вакансии ($E_{A1} \approx 18$ мэВ, $E_{A2} \approx 2E_{A1}$). По этим данным, в исследованных слитках концентрация неконтролируемых доноров составляла величину $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что хорошо согласуется с данными анализа μ_p .

3.4. Определение энергии акцепторного уровня

Электрическое поле компенсирующих доноров существенно влияет на положение уровня Ферми в кристалле, будучи при этом зависимым от K и N_A [2]. Поэтому при вычислении E_A условие электронейтральности записывалось в разном виде для разных областей N_A , K и T . Вычисления производились отдельно для каждой точки измерения, взятой из области $T < 22$ К, где вымораживание свободных дырок существенное, экранирование относительно слабое, а величина r_H определена достаточно надежно. Плотность состояний N_V в валентной зоне была взята из [6].

В образце с $N_A \approx 2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $K \approx 0.5$ акцепторная зона достаточно симметрична, ее ширина сравнима с $k_B T$, а уровень Ферми при $T = 0$ располагается практически в центре зоны [2], о чем свидетельствует крайне низкое значение энергии активации ε_3 -проводимости — 0.14 мэВ. С другой стороны, здесь $N_A^+ \ll p$. В итоге для расчета E_A в этом образце можно было пользоваться условием электронейтральности в его обычном виде [3]:

$$p + N_D = \frac{N_A}{1 + 4 \exp[(E_A - F)/k_B T]}. \quad (7)$$

Результаты вычисления показаны на рис. 4 (точки 1). Видно, что величина E_A убывает с усилением экранирования. При этом зависимость E_A от a/r_0 в точности следует модели, предложенной в [3]:

$$E_A = E_A(0) [2 \exp(-a/r_0) - 1], \quad (8)$$

если положить, что $E_A(0) = 7.4$ мэВ, а радиус состояния $a = \hbar / \sqrt{2m_{hh}E_A(0)}$ [14]. Здесь r_0 — дебаевский радиус экранирования зарядов свободными дырками. При расчете было использовано значение $m_{hh} \approx 0.39m_0$ [6].

При $N_A > 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ влияние потенциала компенсирующих доноров и заполнения A^+ -состояний акцепторов было заметным и потому учитывалось при определении E_A .

Для N_A^+ был произведен вариационный расчет энергии присоединения дырки нейтральным акцептором. Расчет показал, что изолированный простой акцептор в $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ создает три двукратно-вырожденных связанных A^+ -состояния с энергией связи ΔE_j ($j = 1, 2, 3$), равной $0.04E_A$, $0.078E_A$ и $0.115E_A$ соответственно. Если пренебречь расщеплением и считать, что медь создает в $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ один четырехкратно-вырожденный A^- -уровень с энергией E_A и один

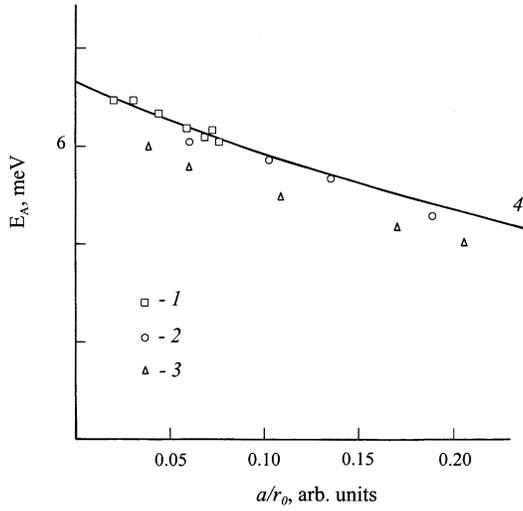


Рис. 4. Влияние экранирования на энергию ионизации меди в кристаллах $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. (1–3 — данные эксперимента, 4 — данные расчета при $E_A(0) = 7.4$ мэВ; N_A , см^{-3} : 1 — $2.6 \cdot 10^{15}$, 2 — $2.1 \cdot 10^{16}$, 3 — $3.2 \cdot 10^{16}$).

шестикратно-вырожденный A^+ -уровень с энергией $\Delta E \approx 0.08E_A \approx 0.6$ мэВ, то вероятность заполнения заряженных состояний такого многозарядного акцептора будет определяться распределением Гиббса следующего вида:

$$f_A^+(F) = \frac{6 \exp[(\Delta E - F)/k_B T]}{4 + \exp[(F - E_A)/k_B T] + 6 \exp[(\Delta E - F)/k_B T]}, \quad (9)$$

$$f_A^-(F) = \frac{\exp[(F - E_A)/k_B T]}{4 + \exp[(F - E_A)/k_B T] + 6 \exp[(\Delta E - F)/k_B T]}. \quad (10)$$

Структура примесной зоны учитывалась на основании теории, изложенной в [2].

Кристаллы с $N_A > 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ были компенсированными слабо ($K < 0.1$). Согласно [2], при $T = 0$ в таких кристаллах компенсирующие доноры образуют комплексы с ближайшими акцепторами, понижая их энергию на величину порядка $\varepsilon_A = e^2/(\varepsilon r_A)$, где $r_A = (4\pi N_A/3)^{1/3}$. Большая часть этих пар в целом нейтральна. Оставшиеся пары образуют положительно заряженные N_0 -комплексы и отрицательно заряженные N_2 -комплексы с концентрацией $N_0 = N_D \exp[-\varepsilon_A^3(F - E_A)^3]$ и $N_2 = 7.14 \cdot 10^{-4} N_D \times [\varepsilon_A/(F - E_A)]^6$ соответственно. При $T = 0$ концентрации заряженных комплексов равны, а энергия ионизации акцептора и энергия Ферми связаны соотношением

$$E_A(0) = F(0) + 0.61\varepsilon_A \approx F(0) + 0.99 \frac{e^2}{\varepsilon} N_A^{1/3}. \quad (11)$$

Если температуры не слишком высоки, заряженные комплексы не разрушаются. Согласно [2], в этом случае $N_0, N_2 \gg p$, N_A^+ , а условие электронейтральности

выглядит как

$$p + N_0 + \frac{3}{2} N_A \exp\left[\frac{\Delta E - F}{k_B T}\right] = N_2 + \frac{1}{4} N_A \exp\left(\frac{F - E_A}{k_B T}\right) \quad (12)$$

(здесь дополнительно учтено заполнение состояний валентной зоны и A^+ -состояний акцепторов).

Условие $N_0, N_2 \gg p$, N_A^+ выполнялось в кристаллах с $N_A \approx (2-3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T = 5-6$ К. Поэтому в этой области T и N_A расчет E_A производился при помощи соотношения (12). В результате было найдено, что $E_A(0) = 7.4$ мэВ при $N_A = 2.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $E_A(0) = 7.1$ мэВ при $N_A = 3.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

При более высоких температурах (в данном случае при $T > 8$ К) комплексы разрушаются [2], и энергия Ферми определяется вероятностью термической активации дырок. Точный учет структуры примесной зоны в таком случае представляет собой сложную задачу. Поэтому при определении E_A в области $T > 8$ К в кристаллах с $N_A \approx (2 \div 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, где энергия ε_A относительно невелика, строение акцепторной зоны учитывалось приближенно.

Считалось, что все донорно-акцепторные пары идентичны, а их влиянием на энергию акцепторных уровней в основном пике можно пренебречь. В этом приближении A^- -зона сводится к двум уровням с энергиями E_A и $E_A - \langle \varepsilon_A \rangle$, которым отвечают концентрации акцепторов $N_A - N_D$ и N_D соответственно. Вероятность заполнения A^+ -состояния акцептора в комплексе мала, поэтому A^+ -зона заменялась одним уровнем с энергией ΔE . Оптимальное значение $\langle \varepsilon_A \rangle$ зависит от T ; численный расчет показал, что в данном интервале T эту зависимость можно аппроксимировать с учетом экранирования выражением вида $\langle \varepsilon_A \rangle \approx 1.2\varepsilon_A \exp(-r_A/r_0)$. В такой модели уровень Ферми при $T = 0$ располагается точно посередине между уровнями E_A и $E_A - \langle \varepsilon_A \rangle$, а $F(0)$ практически совпадает с величиной, определяемой соотношением (11).

В итоге условие электронейтральности приобретает вид

$$p + N_D = (N_A - N_D)[f_A^-(F) - f_A^+(F)] + N_D f_A^-(F + \langle \varepsilon_A \rangle). \quad (13)$$

Результаты определения E_A для этого случая приведены на рис. 4 (точки 2, 3). Видно, что E_A убывает с усилением экранирования, следуя теоретической зависимости (8), как и в случае компенсированного образца с $N_A = 2.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Экстраполируя зависимость $E_A(T)$ к $T = 0$, получим $E_A(0) = 7.1$ мэВ при $N_A = 2.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $E_A(0) = 6.7$ мэВ при $N_A = 3.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Это несколько меньше значений $E_A(0)$, полученных выше для тех же образцов при помощи (12). По-видимому, согласие будет значительно лучше, если учесть уширение основного пика примесной зоны.

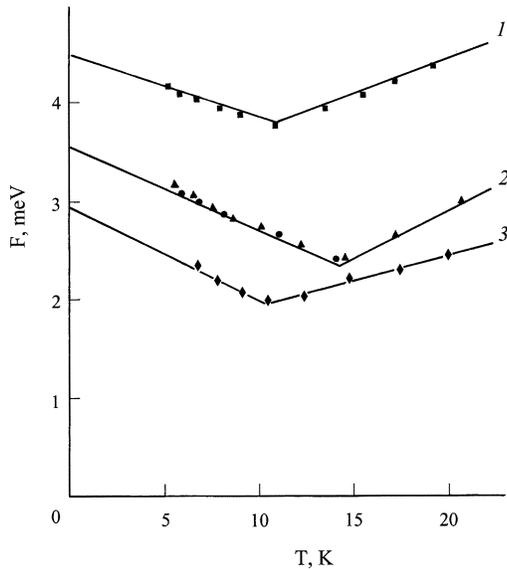


Рис. 5. Температурная зависимость энергии Ферми электронов в легированных Cu кристаллах $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. N_A , см^{-3} : 1 — $3.2 \cdot 10^{16}$, 2 — $5.3 \cdot 10^{16}$, 3 — $9.1 \cdot 10^{16}$.

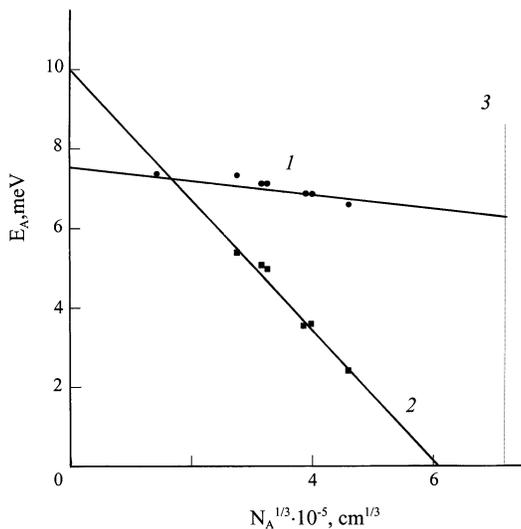


Рис. 6. Концентрационная зависимость энергии ионизации Cu в кристаллах $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ при $T = 0$. 1 — с учетом структуры примесной зоны, 2 — без учета структуры примесной зоны, 3 — точка перехода Мотта.

В случае промежуточно легированных образцов с $N_A > 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ширина акцепторной зоны превышает E_A . Поэтому здесь нельзя было ожидать хорошего согласия с опытом в рамках такой упрощенной модели примесной зоны, и расчет E_A при конечных температурах не производился. Вместо этого была рассчитана температурная зависимость энергии Ферми $F(T)$ по данным измерения концентрации дырок (рис. 5). При $T < 10 \text{ К}$ эта зависимость была линейной в исследованном интервале T . Для образцов с $N_A = 3.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ линейная экстра-

поляция зависимости $F(T)$ в точку $T = 0$ дает значение $F(0) = 4.5 \text{ мэВ}$, что соответствует, согласно (9), величине $E_A(0) = 7.1 \text{ мэВ}$, совпадающей с данными расчета по формуле (12). Это послужило основанием предполагать правомерность линейной экстраполяции $F(T)$ при $T < 10 \text{ К}$ и в случае образцов с $N_A \approx (5 \div 9) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В пользу такого предположения свидетельствует также постоянство энергии активации ε_2 -проводимости при низких температурах, которое возможно лишь в случае линейной зависимости $F(T)$.

Значения $E_A(0)$, полученные этим способом, показаны на рис. 6 (кривая 1) вместе с аналогичными значениями для остальных образцов. Как следует из приведенных данных, в исследованном диапазоне концентраций величина $E_A(0)$ почти не зависит от N_A .

Там же (кривая 2) показаны результаты вычисления E_A традиционным эмпирическим методом, т. е. непосредственно по углу наклона зависимости $R_H(T)$. Видно, что полученное в таком подходе значение E_A убывает с ростом N_A и обращается в нуль уже при $N_A \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (т. е. до перехода Мотта), подобно результатам [4].

При $N_A > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ выделить ε_1 -проводимость в чистом виде не удастся. Поэтому здесь величину E_A можно оценить только в довольно грубом приближении по величине энергии активации ε_2 -проводимости. Для этого положим, что предложенная в [2] модель примесной зоны справедлива вблизи перехода Мотта и что ε_2 -проводимость связана с активацией дырок с уровня Ферми на ближайший A^+ -уровень с энергией $\Delta E_3 \approx 1 \text{ мэВ}$. Тогда из (3) и (11) получим, что $E_A \approx 6.5 \pm 0.2 \text{ мэВ}$ при N_A от 10^{17} до $N_{AM} = 3.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

4. Обсуждение результатов

Таким образом, в результате учета реальной структуры акцепторной зоны и экранирования связанных зарядов свободными дырками получены данные, меняющие бытующие представления о поведении E_A вблизи перехода Мотта в $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. Оказалось, что энергия ионизации акцепторов, экстраполированная к $T = 0$, довольно слабо зависит от N_A . Поскольку радиус локализации примесного состояния менее чувствителен к экранированию, чем E_A [3], то его величина при $T = 0$ скорее всего вообще не зависит от N_A . Следовательно, использование в критерии Мотта параметров изолированного акцептора вполне оправдано.

Полученный результат нетрудно объяснить. Действительно, при слабом легировании ($N_A < 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) интеграл перекрытия волновых функций соседних акцепторов пренебрежимо мал по сравнению с E_A , а свободные носители заряда при $T = 0$ отсутствуют, поэтому нет физических причин для зависимости $E_A(0)$ от концентрации акцепторов. По мере усиления легирования интеграл перекрытия растет, однако его влияние сводится в основном к симметричному расщеплению взаимодействующих уровней и сказывается на средней величине $E_A(0)$ только во втором приближении теории

возмущений [2]. В итоге энергия связи дырок на акцепторах в $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ слабо зависит от концентрации последних вплоть до перехода металл-диэлектрик.

При конечных температурах в кристалле появляются свободные носители тока, и тогда в результате экранирования энергия ионизации акцептора понижается. При достаточно высоких T и N_A это может вызвать переход металл-диэлектрик иного рода, при котором величина E_A в точке перехода обращается в нуль. Например, при $T = 77\text{ K}$ такой переход, согласно (8), должен наступать при $N_A \approx 2.2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$. Эта величина близка к значению N_A в точке, где обращается в нуль величина E_A , найденная обычным эмпирическим способом (рис. 6, кривая 2). Таким образом, традиционный подход к определению E_A по данным измерения R_H дает оценку среднего эффективного E_A при конечных температурах, когда она подвержена влиянию экранирования.

Экстраполируя кривую I (рис. 6) к $N_A = 0$, получим энергию ионизации изолированного акцептора $E_{A0} = 7.6 \pm 0.2\text{ мэВ}$. Эта величина прекрасно согласуется с результатом расчета в рамках метода эффективной массы, развитого в [15] применительно к алмазоподобным полупроводникам. Согласно этому методу, энергия ионизации простого акцептора в $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, где $m_{lh}/m_{hh} \sim 0.01$, равна как раз 7.6 мэВ , если считать $m_{hh} \approx 0.39m_0$ [7] и $\varepsilon \approx 17.6$ [16].

5. Заключение

1. Традиционный эмпирический подход к обработке данных холловских измерений с целью определения энергии ионизации примесей становится некорректным в случае узкощелевых кристаллов. Для получения достоверной информации необходим тщательный учет строения примесной зоны и экранирования потенциала примеси свободными носителями заряда. При слабом легировании и слабой компенсации расчет энергии ионизации мелких центров в таких кристаллах может быть выполнен в рамках упрощенной модели примесной зоны, позволяющей в первом приближении учесть оба этих фактора.

2. При $T = 0$ энергия ионизации акцепторов слабо зависит от их концентрации и в точке перехода Мотта остается конечной. Соответственно в этих условиях радиус локализованного состояния дырки вблизи перехода Мотта практически равен радиусу локализации дырки на изолированном акцепторе.

3. В чистом виде переход Мотта в примесной зоне легированных Cu кристаллов $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ можно наблюдать только вблизи абсолютного нуля температуры. При конечных температурах на переход металл-диэлектрик оказывает существенное влияние экранирование заряда акцепторов свободными дырками.

В заключение автор считает приятным долгом выразить свою благодарность ОАО "Чистые металлы" в лице д-ра техн. наук К.Р. Курбанова за предоставление высококачественных образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ для экспериментов.

Список литературы

- [1] Н. Мотт, Е. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1.
- [2] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [3] И.М. Цидильковский, Г.И. Харус, Н.Г. Шелушина. *Примесные состояния и явления переноса в бесщелевых полупроводниках* (Свердловск, 1987).
- [4] M.C. Chen, J.H. Tregilgas. *J. Appl. Phys.*, **61** (2), 787 (1987).
- [5] В.В. Богобоящий, А.И. Елизаров, В.А. Петряков, В.И. Стафеев, В.Н. Северцев. *ФТП*, **21** (8), 1469 (1987).
- [6] V.V. Bogoboyashchiy. *Proc. SPIE*, **3486**, 325 (1997).
- [7] А.И. Елизаров, В.В. Богобоящий, Н.Н. Берченко. *ФТП*, **24** (3), 446 (1990).
- [8] N.F. Mott. *J. Non-Cryst. Sol.*, **1**, 1 (1968).
- [9] J.R. Mayer, F.J. Bartoli, C.A. Hoffman. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (5), 3035 (1987).
- [10] M.A. Berding, S. Krishnamurthy, A. Sher, A.-B. Chen. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (5), 3014 (1987).
- [11] И.С. Шлимак, А.Л. Эфрос, И.Я. Янчев. *ФТП*, **11**, (2), 257 (1977).
- [12] А.И. Елизаров, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **15** (5), 927 (1981).
- [13] А.И. Елизаров, В.В. Богобоящий, Н.Н. Берченко. *ФТП*, **18** (3), 455 (1984).
- [14] Б.Л. Гельмонт, А.Р. Гаджиев, Б.Л. Шкловский, И.С. Шлимак, А.Л. Эфрос. *ФТП*, **8** (12), 2377 (1974).
- [15] Б.Л. Гельмонт, М.С. Дьяконов. *ФТП*, **5** (11), 2191 (1971).
- [16] А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. *Физические основы полупроводниковой квантовой фотоэлектроники* (Киев, Наук. думка, 1984) с. 126.

Редактор В.В. Чалдышев

Energy of copper ionization in $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ crystals at low and middle doping

V.V. Bogoboyashchiy

Kremenchuk State Polytechnic Institute,
39614 Kremenchuk, Ukraine

Abstract Specific resistance and Hall effect in copper doped $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ crystals were investigated in the temperature range $4.2\text{--}125\text{ K}$ at copper concentration from $2.6 \cdot 10^{15}$ up to $2 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. It was shown that the conventional method of the determination of the ionization energy of dopes on the slope of $R_H(T)$ dependence cannot be used in this case. Acceptor band structure and screening due to free carriers must be taken into account for obtaining correct results. A simplified model for the extrinsic band structure was proposed that allows to determine the ionization energy of acceptors at low doping and low compensation. In the framework of such an approach it is found that the ionization energy of copper at $T = 0$ weakly depends on the copper concentration and for an isolated acceptor it equals to $E_A(0) = 7.6\text{ meV}$, which coincides with the calculated value. At $T > 0$ the ionization energy of an acceptor visibly decreases as a result of screening.