

# Особенности прыжковой проводимости кристаллов $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ при двойном легировании

© В.В. Богобаящий

Кременчугский государственный политехнический университет,  
39614 Кременчуг, Украина

(Получена 20 февраля 2001 г. Принята к печати 3 апреля 2001 г.)

Исследованы проводимость и эффект Холла при  $T = 4.2\text{--}125\text{ К}$  в кристаллах  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ , содержащих  $3 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$  примеси меди и  $1.83 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$  вакансий Hg (одновременно или же раздельно друг от друга). В таких кристаллах выше  $10\text{--}12\text{ К}$  доминирует  $\varepsilon_1$ -проводимость по валентной зоне, а ниже  $8\text{--}10\text{ К}$  — прыжковая проводимость. При этом в образцах, содержащих одновременно и медь, и вакансии, наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Обнаружено, что  $\varepsilon_1$ -проводимость легированных медью кристаллов не зависит от присутствия вакансий, тогда как прыжковая проводимость существенно увеличивается при введении их в легированный кристалл. Это явление объяснено присоединением дырок нейтральными вакансиями ртути. Выполнен расчет энергии присоединения и найдено, что в основном состоянии она равна  $3.7\text{ эВ}$ . Флуктуационное уширение примесной зоны в твердых растворах приводит к перекрытию примесных зон, образованных акцепторными уровнями меди и уровнями дырок, присоединенных вакансиями.

## 1. Введение

Под примесной зоной полупроводникового кристалла обычно подразумевают полосу разрешенных уровней в запрещенной зоне, соответствующих минимальной энергии отрыва электронов (дырок), захваченных электростатическим полем атома примеси и нейтрализующих его избыточный заряд. Ее положение, структура плотности состояний и их параметры хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически (см., например, [1]).

Реже в состав примесной зоны включают еще одну полосу примесных уровней — аналог верхней зоны Хаббарда в упорядоченных системах [2]. Эта зона возникает при наличии в полупроводнике нейтральных доноров или акцепторов (т. е. при достаточно низких температурах и в условиях слабой или частичной компенсации) вследствие их способности присоединять дополнительный носитель заряда. Донор присоединяет избыточный электрон, становясь отрицательно заряженным ( $D^-$ -состояние); акцептор присоединяет избыточную дырку и приобретает положительный заряд ( $A^+$ -состояние).

Специфика заполнения верхней примесной зоны Хаббарда заключается в том, что при  $T = 0$  занятыми могут быть только те  $D^-$ -уровни, которые лежат ниже уровня Ферми  $F$ , или те  $A^+$ -уровни, которые лежат выше него. С другой стороны, располагаясь (теоретически) в запрещенной зоне, эти уровни почти прилегают к соответствующей собственной зоне разрешенных энергий. В частности, для изолированного водородоподобного донора (акцептора) энергия присоединения составляет всего  $\sim 10\%$  энергии его ионизации [3,4]. Соответственно в обычных условиях относительное расположение уровня Ферми и  $D^-$ -уровней ( $A^+$ -уровней) как раз обратное. По этим причинам в слабо легированных кристаллах верхняя примесная зона Хаббарда редко проявляет себя в наблюдаемых физических явлениях [1], и прямых

экспериментальных данных о параметрах ее состояний практически нет.

Косвенно существование  $D^-$ -зоны ( $A^+$ -зоны) находит экспериментальное подтверждение в свойствах сильно легированных полупроводников. В частности, переход металл–диэлектрик в легированных слабо компенсированных кристаллах полупроводников (переход Мотта) связывают с взаимным перекрытием верхней и нижней примесных зон Хаббарда [2]. Кроме того, происхождение  $\varepsilon_2$ -проводимости, наблюдающейся в таких кристаллах вблизи перехода Мотта, принято объяснять активацией носителей тока из нижней примесной зоны Хаббарда в верхнюю [1,2]. С другой стороны, в [1] высказывается сомнение в достаточности обоснования этой гипотезы.

В этой связи представляет интерес вопрос о локализации состояний в  $D^-$ - и  $A^+$ -зонах. Как правило, считается, что такие состояния обладают достаточно большим радиусом, поскольку энергия присоединения мала, и что в результате их перекрытия даже при умеренном легировании должна образовываться широкая зона [1,2]. Напротив, в работах [4,5] предполагается, что носители заряда, связанные на одном доноре или акцепторе, тождественны, и потому энергия связи распределяется между ними равномерно. В этом случае радиус состояния в верхней зоне Хаббарда должен лишь немногим превышать радиус нейтрального центра, а присоединенные носители при умеренной степени легирования должны быть локализованными.

$D^-$ -состояния ( $A^+$ -состояния) можно обнаружить экспериментально и идентифицировать при низких концентрациях легирующей примеси благодаря специфике их заполнения при  $T = 0$ . С этих позиций представляется перспективным исследование кристаллов узкощелевого  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$   $p$ -типа [4]. С одной стороны, в этом материале проводимость по примесной зоне относительно легко наблюдать, поскольку она преобладает над

$\epsilon_1$ -проводимостью по валентной зоне при сравнительно высокой температуре [6]. С другой стороны, здесь существуют два типа мелких акцепторов с заметно различающимися энергиями ионизации. Простые примесные акцепторы (например, медь в катионном узле  $\text{Cu}_{\text{Hg}}$ ) обладают малой энергией связи — около 7.5 мэВ [7], тогда как энергия отрыва дырки от нейтральной вакансии ртути  $V_{\text{Hg}}$  (двухзарядного акцептора) превышает 15 мэВ [8]. При этом оба вида дефектов могут быть легко введены в кристаллы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  путем их отжига и диффузионного легирования [4]. Варьируя величину концентрации  $\text{Cu}_{\text{Hg}}$  и  $V_{\text{Hg}}$ , можно варьировать взаимное расположение уровня Ферми и  $A^+$ -уровней типа  $V_{\text{Hg}}$ , что может способствовать их обнаружению в явлениях электропереноса при низких температурах. Далее представлены результаты такого эксперимента.

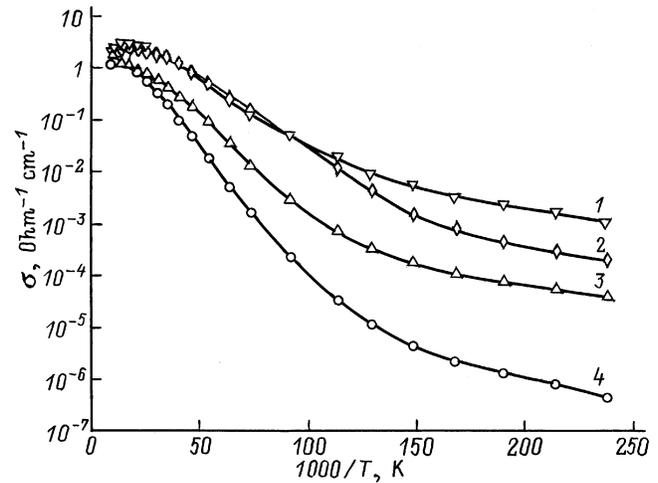
## 2. Эксперимент

Для исследований были взяты однородные по составу и совершенные по структуре монокристаллические пластины нелегированного  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.218-0.222$ ) толщиной 0.12 см. Пластины вырезали из слитков, выращенных методом вертикальной направленной кристаллизации с подпиткой из твердой фазы, и отжигали в насыщенных парах Hg для удаления вакансий Hg. После такого отжига кристаллы содержали около  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  примесных электронов с подвижностью более  $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и временем жизни более  $2 \cdot 10^{-6} \text{ с}$  при 77 К. Плотность дислокаций в отожженных пластинах не превышала  $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Включения и розетки дислокаций отсутствовали.

От пластин отделяли контрольные образцы-спутники, а на оставшуюся часть напыляли в вакууме тонкий слой меди ( $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^3$ ). Медь вжигали в кристаллы в течение 3 сут при  $200^\circ\text{C}$  в атмосфере насыщенных паров Hg до полного растворения. Согласно данным работы [9], такая термообработка обеспечивала вполне равномерное распределение меди по сечению пластин.

После введения меди пластины разрезали на образцы размером около  $1.2 \times 0.3 \times 0.1 \text{ см}$ . Образцы полировали в растворе  $\text{Br}_2$  в  $\text{HNg}$  для удаления нарушенного слоя и измеряли коэффициент Холла ( $R_{\text{H}}$ ) каждого из них в магнитном поле  $B = 2 \text{ Тл}$  при 77 К, когда медь полностью ионизирована, а  $R_{\text{H}}$  практически не зависит от  $B$  [10]. По величине  $R_{\text{H}}$  определяли концентрацию свободных дырок  $p_{77}$ , отождествляя ее с концентрацией активной меди.

Легированные образцы разделили на 2 группы. Первую часть образцов привели в состояние двухфазного равновесия путем отжига в парах ртути при  $420^\circ\text{C}$  либо в парах теллура при  $240^\circ\text{C}$  для генерирования в их объеме определенного количества  $V_{\text{Hg}}$ . Длительность отжига выбирали в соответствии с данными [11], так чтобы за это время весь объем образца приходил в полное равновесие с паровой фазой. Вместе с легированными



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельной электропроводности кристаллов  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ . 1, 2 — кристаллы, легированные Cu и отожженные в парах Hg при  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 — 420, 2 — 280;  $[\text{Cu}_{\text{Hg}}] = 3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , концентрация вакансий  $[\text{V}_{\text{Hg}}], \text{ см}^{-3}$ : 1 —  $1.8 \cdot 10^{16}$ , 2 —  $< 10^{14}$ ; 3 — нелегированные кристаллы, отожженные в парах Hg при  $420^\circ\text{C}$  ( $[\text{Cu}_{\text{Hg}}] \ll 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ;  $[\text{V}_{\text{Hg}}] = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ); 4 — нелегированные кристаллы, отожженные в парах Te при  $240^\circ\text{C}$  ( $[\text{Cu}_{\text{Hg}}] \ll 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ;  $[\text{V}_{\text{Hg}}] = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ).

ми образцами отжигали контрольные (нелегированные) образцы  $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ , вырезанные из тех же исходных пластин.

Концентрацию активных вакансий Hg в нелегированных образцах-спутниках после такой термообработки определяли по величине  $p_{77}$ , найденной методом Холла. Концентрацию  $V_{\text{Hg}}$  в легированных образцах отождествляли с их концентрацией в нелегированных образцах-спутниках. Как показали измерения, все такие кристаллы содержали около  $1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  активных вакансий Hg.

Образцы из второй группы дополнительному отжигу не подвергали, поэтому они были практически стехиометрическими и не содержали  $V_{\text{Hg}}$ .

Далее измеряли температурные зависимости коэффициента Холла в поле  $B = 0.03 \text{ Тл}$  и удельной электропроводности образцов в интервале температур 4.2–125 К. Результаты измерения зависимостей удельной электропроводности  $\sigma$  от  $1/T$  в области вымораживания примесной проводимости ряда исследованных образцов показаны на рис. 1. Результаты, полученные для остальных кристаллов, имеют аналогичный вид.

При достаточно высокой температуре (выше 10–15 К) во всех кристаллах доминирует  $\epsilon_1$ -проводимость, вызванная свободными дырками валентной зоны. При промежуточной температуре (в интервале 5.5–8.5 К для легированных Cu стехиометрических образцов и 7–12 К для образцов, содержащих вакансии ртути)  $\epsilon_1$ -проводимость конкурирует с прыжковой проводимостью. При самых низких температурах преобладает прыжковый меха-

низ переноса заряда, отличающийся низкой энергией активации.

В легированных кристаллах величина  $\varepsilon_1$ -проводимости в области вымораживания практически не зависит от наличия вакансий Hg и режима их ввода в кристалл. В то же время она значительно превышает проводимость нелегированных кристаллов с такой же концентрацией  $V_{\text{Hg}}$ . Напротив, в области прыжкового переноса заряда проводимость образцов, легированных медью и одновременно содержащих вакансии Hg, существенно превышает проводимость образцов, содержащих только один из этих двух акцепторов.

В области температур, где доминирует  $\varepsilon_1$ -проводимость, коэффициент Холла  $R_H$  положителен и растет при понижении  $T$  (рис. 2). В области перехода к прыжковой проводимости  $R_H$  остается положительным, но убывает при понижении  $T$ . Максимум  $R_H$  соответствует температуре, при которой вклады прыжкового и зонного механизмов переноса заряда близки по величине. При самых низких температурах, где  $\varepsilon_1$ -проводимость полностью выморожена, эффект Холла зарегистрировать не удается, что свидетельствует о крайне низкой подвижности носителей заряда в акцепторной зоне.

Такое поведение эффекта Холла, очевидно, вызвано сменой основного механизма переноса заряда при понижении температуры [1]. В этих условиях, т.е. при наличии нескольких видов носителей тока, для анализа экспериментальных данных вместо величины  $R_H$  удобнее использовать недиагональные компоненты  $\sigma_{xy}$  тензора электропроводности. Как известно, в отличие от  $R_H$  тензор  $\sigma_{ik}$  является аддитивной величиной и образуется в результате сложения вкладов, создаваемых носителями тока всех видов.

В тензоре  $\sigma_{ik}$  кристаллов  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$  при низких температурах достаточно учесть только легкие и

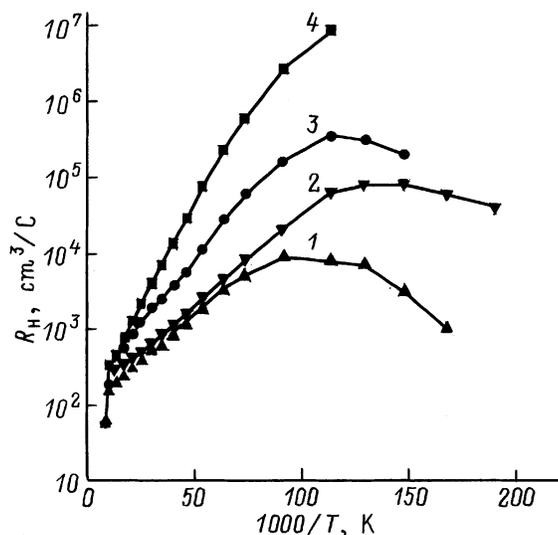


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла кристаллов  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$  в слабом магнитном поле (нумерация кривых соответствует нумерации на рис. 1).

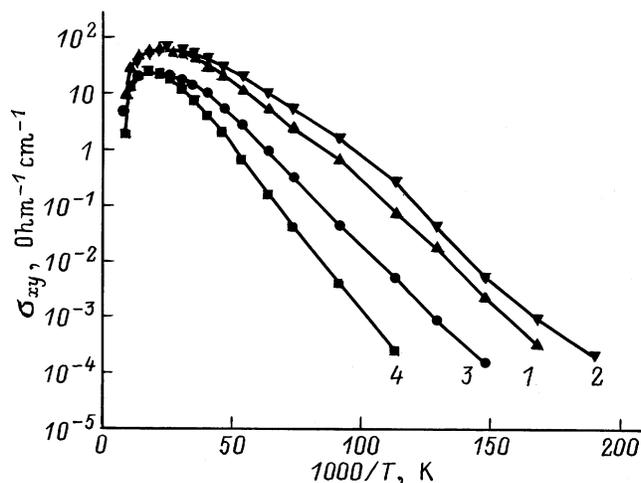


Рис. 3. Температурные зависимости компоненты  $\sigma_{xy}$  тензора удельной электропроводности кристаллов  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$  в магнитном поле  $B = 0.03$  Тл (нумерация кривых соответствует нумерации на рис. 1).

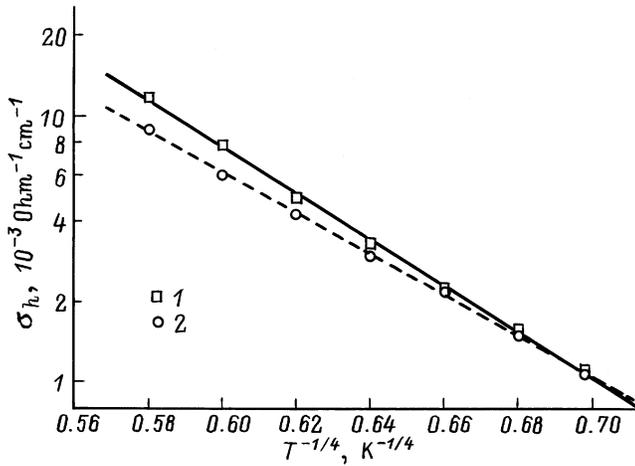
тяжелые дырки валентной зоны, а также носители тока в примесной зоне. Поскольку в эксперименте поле было слабым ( $B = 0.03$  Тл), для всех этих носителей реализовалось сильное неравенство  $(\mu B)^2 \ll 1$ . Поэтому компоненты тензора  $\sigma_{ik}$  рассчитывали по формулам

$$\sigma_{xx} = \sigma \quad \sigma_{xy} = R_H \sigma^2 B, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — удельная электропроводность образца при  $B = 0$ .

Данные расчета  $\sigma_{xy}$  представлены на рис. 3. Видно, что во всех случаях участок зависимости  $\sigma_{xy}(T)$  с низкой энергией активации, соответствующий прыжковой проводимости, отсутствует. Иными словами, в  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$  прыжковый механизм практически не создает напряжения Холла, что вполне соответствует выводам теории [2]. Это позволяет вычислить вклад  $\sigma_1$  зонной проводимости в области смешанного механизма переноса заряда, пользуясь равенством  $\sigma_{xy}/\sigma = \mu_H B$ , выполняющимся при условии  $(\mu_H B)^2 \ll 1$ , где  $\mu_H = R_H \sigma$ . При расчете  $\sigma_1$  учитывалось, что  $\mu_H \propto T^{3/2}$  ниже 12 К, поскольку здесь свободные дырки рассеиваются преимущественно на ионах примеси, а  $\varepsilon_1$ -проводимость почти полностью выморожена и потому количество рассеивающих центров не зависит от температуры [7].

Вычитая из удельной электропроводности  $\sigma$  значение  $\sigma_1$ , вычисленное для данной температуры описанным способом, получим вклад  $\sigma_h$  прыжковой проводимости. На рис. 4 показаны полученные в результате кривые зависимости  $\sigma_h(T)$  для образцов, содержащих одновременно и  $\text{Cu}_{\text{Hg}}$ , и  $V_{\text{Hg}}$ . Видно, что в этом случае при



**Рис. 4.** Температурные зависимости прыжковой проводимости  $\sigma_h$  кристаллов  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Ge}$ ; 1 — кристаллы, легированные Cu и отожженные в парах Hg при  $420^\circ\text{C}$  ( $[\text{Cu}_{\text{Hg}}] = 3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{V}_{\text{Hg}}] = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ); 2 — кристаллы, легированные Cu и отожженные в парах Te при  $240^\circ\text{C}$  ( $[\text{Cu}_{\text{Hg}}] = 3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{V}_{\text{Hg}}] = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ).

$T < 10 \text{ K}$  величина прыжковой проводимости изменяется по закону Мотта [12], т.е.  $\sigma_h = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ . Параметр  $T_0$  при этом изменяется от образца к образцу в достаточно узких пределах  $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ K}$ .

### 3. Модель

Согласно [1,2], характер проводимости по акцепторной зоне полупроводника  $p$ -типа в значительной мере определяется структурой плотности состояний в ней. При наличии в кристалле только простых мелких акцепторов в условиях слабого легирования примесная зона состоит из двух узких пиков — нижней и верхней зон Хаббарда. При  $T = 0$  нижняя зона Хаббарда отстоит от валентной зоны на величину энергии ионизации нейтрального акцептора, а  $A^+$ -зона — на величину энергии присоединения избыточной дырки.

Энергия ионизации  $E_{A1}$  простого мелкого акцептора в алмазоподобном полупроводнике была вычислена в работе [13] путем численного моделирования, выполненного в рамках метода эффективных масс. В пределе, когда отношение масс легких и тяжелых дырок  $m_{lh}/m_{hh} \rightarrow 0$ , она равна

$$E_{A1} = \frac{4}{9} \frac{m_{hh} e^4}{2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}. \quad (2)$$

Согласно [14], такое же соотношение дает и вариационный метод при условии, что  $m_{lh}/m_{hh} \rightarrow 0$ . В частности, для меди в  $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ , где  $m_{lh}/m_{hh} \approx 10^{-2}$ ,  $m_{hh} \approx 0.4m_0$  [10] и  $\varepsilon_0 = 17.4$  [15], получаем значение  $E_{A1} \approx 7.9 \text{ мэВ}$ , хорошо согласующееся с данными эксперимента [7].

Энергия присоединения дырки простым мелким акцептором в  $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$  ( $E_{A1}^+$ ), определяющая положение  $A^+$ -зоны, была оценена в работе [4] при помощи вариационного метода. По данным [4] она составляет  $E_{A1}^+ \approx 0.07E_{A1}$ .

При слабой компенсации донорами часть акцепторных уровней порядка  $N_D$ , где  $N_D$  — количество доноров, отщепляется и смещается по направлению к валентной зоне [1]. В результате в акцепторной зоне появляется дополнительный пик, максимум которого смещен от основного пика на величину [1]

$$\varepsilon_A = \frac{e^2}{\varepsilon_0} \left( \frac{4\pi}{3} N_A \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Уровень Ферми  $F$  при  $T = 0$  при этом лежит на величину  $0.61\varepsilon_A$  ниже уровня изолированного акцептора [1].

Полагая в (3)  $N_A = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $\varepsilon_0 = 17.4$  [14], получим  $\varepsilon_A \approx 4.2 \text{ мэВ}$ . Следовательно, при  $T = 0$  в исследованных здесь кристаллах  $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ , содержащих  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  меди и не содержащих вакансий, максимум отщепленного пика примесной акцепторной зоны расположен приблизительно на  $3.7 \text{ мэВ}$ , а уровень Ферми — на  $5.3 \text{ мэВ}$  выше потолка валентной зоны.

При введении вакансий Hg в легированный медью кристалл узкощелевого  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  в нем появляется вторая (вакансионная) акцепторная зона, состоящая из двух пиков, а также вакансионная  $A^+$ -зона, так что акцепторная зона приобретает более сложную структуру.

Энергия ионизации  $E_{A2}^{(1)}$  нейтральной вакансии и энергии ионизации  $E_{A2}^{(2)}$  однократно заряженной вакансии Hg были оценены теоретически в работе [4]. Было найдено, что  $E_{A2}^{(2)} = 4E_{A1}$  и  $E_{A2}^{(1)} \approx 2E_{A1}$ . Для  $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$  получаем  $E_{A2}^{(1)} \approx 16 \text{ мэВ}$ , что также хорошо согласуется с данными эксперимента [8].

Энергия  $E_{A2}^+$  присоединения дырки вакансией Hg была вычислена здесь как разность  $W_2 - W_3$  энергий двухчастичного и трехчастичного состояний двухзарядного акцептора ( $Z = 2$ ). Расчет производился в рамках приближения эффективных масс при помощи вариационного метода Ритца. В соответствии с этим методом была рассмотрена система, состоящая из двух либо из трех дырок, связанных на акцепторе с зарядом ядра  $-Ze$ , и вычислено среднее значение гамильтониана этой системы в основном состоянии. Пробные волновые функции основного состояния записывались в виде произведения соответствующего числа одночастичных волновых функций дырок, связанных на акцепторе с эффективным зарядом ядра  $-Z^*e$ . В качестве этих функций брались волновые функции  $F_{jM}(\mathbf{r})$  акцепторов в алмазоподобном полупроводнике с гамильтонианом Латтинджера, найденные в работе [13]. Здесь  $j = 3/2$  — собственное значение оператора полного момента в основном состоянии;  $M$  — его проекция на ось квантования [13]. В качестве радиальной части  $F_{jM}(\mathbf{r})$  брались пробные волновые функции, полученные в работе [14].

Параметры многочастичных состояний вакансии ртути

| $M_1$ | $M_2$ | $\beta_{M_1M_2}$ | $Z_2^*$ | $\left  \frac{W_2}{E_{A1}} \right $ | $\frac{E_{A2}^{(2)}}{E_{A1}}$ | $\frac{E_{A2}^{(1)}}{E_{A1}}$ | $M_3$ | $Z_3^*$ | $\left  \frac{W_3}{E_{A1}} \right $ | $\frac{E_{A2}^+}{E_{A1}}$ |
|-------|-------|------------------|---------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|---------|-------------------------------------|---------------------------|
| -3/2  | -1/2  | 1.078            | 1.73    | 5.99                                | 4                             | 1.99                          | +1/2  | 1.468   | 6.46                                | 0.47                      |
|       |       |                  |         |                                     |                               |                               | +3/2  | 1.455   | 6.35                                | 0.36                      |
|       | +1/2  | 1.078            | 1.73    | 5.99                                | 4                             | 1.99                          | -1/2  | 1.468   | 6.46                                | 0.47                      |
|       |       |                  |         |                                     |                               |                               | +3/2  | 1.455   | 6.35                                | 0.36                      |
| -1/2  | +3.2  | 1.116            | 1.72    | 5.925                               | 4                             | 1.925                         | -1/2  | 1.455   | 6.35                                | 0.425                     |
|       |       |                  |         |                                     |                               |                               | +1/2  | 1.455   | 6.35                                | 0.425                     |
|       | -1/2  | 1.040            | 1.74    | 6.055                               | 4                             | 2.055                         | -3/2  | 1.468   | 6.46                                | 0.405                     |
|       |       |                  |         |                                     |                               |                               | +3/2  | 1.468   | 6.46                                | 0.405                     |
| +1/2  | +3/2  | 1.078            | 1.73    | 5.99                                | 4                             | 1.99                          | -3/2  | 1.455   | 6.35                                | 0.36                      |
|       |       |                  |         |                                     |                               |                               | +1/2  | 1.468   | 6.46                                | 0.47                      |
|       |       |                  |         |                                     |                               |                               | -3/2  | 1.455   | 6.35                                | 0.36                      |
|       |       |                  |         |                                     |                               |                               | +1/2  | 1.468   | 6.46                                | 0.47                      |

Потенциальная энергия  $\bar{U}$  дырки, связанной на  $Z^*$ -зарядном акцепторе в одночастичном состоянии, была вычислена по теореме вириала, согласно которой  $\bar{U} = -2E_{AZ^*}$ , где  $E_{AZ^*}$  — абсолютное значение энергии связи в этом состоянии.

Энергия отталкивания  $U_{M_1M_2}$  двух связанных дырок в многочастичном состоянии зависит от значений проекций  $M_1$  и  $M_2$  полного момента первой и второй дырки соответственно. Вычисление  $U_{M_1M_2}$  приводит к выражению следующего вида:

$$U_{M_1M_2} = \beta_{M_1M_2} Z^* E_{A1}. \quad (4)$$

Значения коэффициентов  $\beta_{M_1M_2}$  для различных разрешенных комбинаций проекций полного момента, полученные на основе применения пробных волновых функции [13,14], приведены в таблице.

Минимизируя среднее значение гамильтониана по параметру  $Z^*$ , получим для двухчастичного состояния  $Z$ -зарядного акцептора:

$$Z_2^* = Z - \beta_{M_1M_2}/4, \quad (5)$$

$$W_2 = -2(Z_2^*)^2 E_{A1}, \quad a_2^* = a_h/Z_2^*.$$

Здесь  $W_2(Z)$  — энергия двухчастичного состояния,  $a_2^*$  — его радиус,  $a_h = 3\varepsilon_0\hbar^2/(2m_{hh}e^2)$ . Аналогичные выражения для трехчастичного состояния  $Z$ -зарядного акцептора имеют вид

$$Z_3^* = Z - \frac{\beta_{M_1M_2} + \beta_{M_1M_3} + \beta_{M_2M_3}}{6}, \quad (6)$$

$$W_3 = -2(Z_3^*)^2 E_{A1}, \quad a_3^* = a_h/Z_3^*.$$

Результаты вычислений, выполненных при  $Z = 2$ , приведены в таблице. Видно, что энергия многочисленных состояний изолированной вакансии ртути принимает разные значения в зависимости от сочетания проекций  $M$  полного момента связанных дырок на ось квантования.

В частности, энергия  $W_2$  нейтральной вакансии может иметь 3 различных значения, а энергия  $W_3$  вакансии в  $A^+$ -состоянии — 2 значения. По этой причине нейтральная вакансия Hg в  $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$  создает 3 акцепторных уровня с энергиями  $E_{A2}^{(1)}$ , равными 15.2, 15.7 и 16.2 мэВ, и четыре  $A^+$ -уровня с энергиями  $E_{A2}^+$ , равными 2.8, 3.2, 3.4 и 3.7 мэВ, если считать, что  $E_{A1} = 7.9$  мэВ. Ясно, что основному состоянию вакансии соответствуют самые высокие их этих уровней.

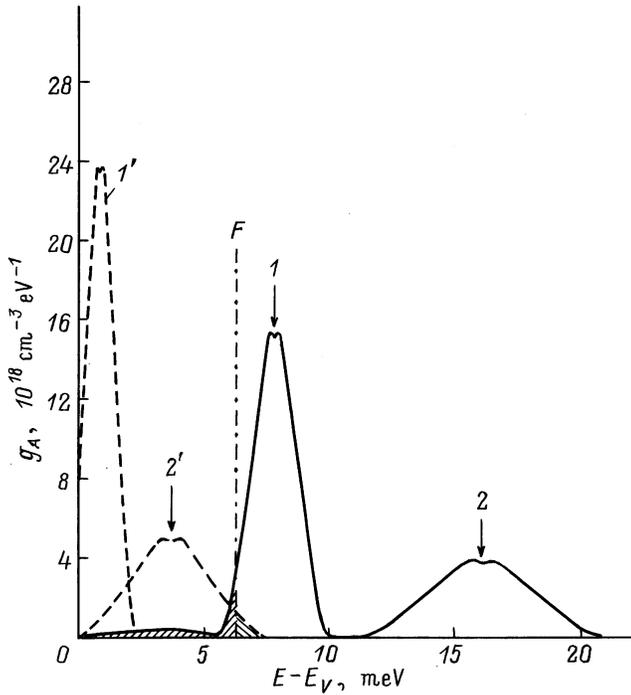
Таким образом, расчет показывает, что уровень  $A^+$ -состояния изолированной вакансии Hg попадает в область максимума пика примесной акцепторной зоны, отщепленного за счет взаимодействия с положительно заряженными донорами, и лежит ниже уровня Ферми. Следовательно, в такой модели вакансии не могут повлиять на процесс низкотемпературной проводимости, что противоречит эксперименту.

Поэтому здесь было учтено дополнительное уширение акцепторной зоны в кристаллах полупроводниковых твердых растворов, возникающее вследствие влияния микроскопических флуктуаций состава [14]. В результате при слабом легировании плотность состояний в каждом из пиков этой зоны описывается расщепленным гауссовым распределением при среднеквадратическом отклонении:

$$\langle E_A \rangle \approx 0.22 \left| \frac{\partial E_V}{\partial x} \right| \sqrt{\frac{x}{\pi N a^3}}, \quad (7)$$

где  $N$  — концентрация узлов в подрешетке металла,  $a$  — радиус состояния.

Примем, что для  $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$   $\varepsilon_0 = 17.4$  [15],  $|\partial E_V/\partial x| = 0.35$  эВ [16],  $m_{hh} \approx 0.4m_0$  [10],  $N = 1.5 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, и учтем, что  $a = a_h/Z^*$ . Тогда для различных пиков плотности примесных состояний получим:  $\langle E_{A1} \rangle \approx 0.8$  эВ,  $\langle E_{A1}^+ \rangle \approx 0.5$  мэВ,  $\langle E_{A2}^{(1)} \rangle \approx 1.8$  мэВ,  $\langle E_{A2}^+ \rangle \approx 1.4$  мэВ. В итоге расчетная плотность состояний  $g_A(E)$  в примесной зоне легированного медью слабо



**Рис. 5.** Расчетная плотность состояний при  $T = 0$  К в акцепторной зоне кристаллов  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ . Параметры расчета:  $[\text{Cu}_{\text{Hg}}] = 3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ;  $[\text{V}_{\text{Hg}}] = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ;  $N_D = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Сплошные линии — нижняя зона Хаббарда; штриховые линии — верхняя зона Хаббарда (1, 1' — примесные зоны, 2, 2' — вакансионные зоны); штриховкой показаны свободные от дырок уровни меди и заполненные  $A^+$ -уровни вакансий ртути; F — уровень Ферми.

компенсированного кристалла  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ , содержащего вакансии ртути, приобретают вид, изображенный на рис. 5. Пик, соответствующий энергии удаления дырки с однократно заряженной вакансии, не показан, поскольку он возникает только при наличии таких вакансий, тогда как в рассматриваемом случае их нет. Расчет  $g_A(E)$  производился по данным работ [1,14] в предположении, что степень компенсации кристаллов равна 0.05, соответствующей средней концентрации доноров  $N_D = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  в таком материале [17].

Видно, что "хвосты" нижней примесной зоны Хаббарда и вакансионной  $A^+$ -зоны перекрываются. В этой ситуации при  $T = 0$  часть дырок перейдет с примесных акцепторных уровней на  $A^+$ -уровни вакансий Hg, расположенные выше них, так что уровень Ферми окажется закрепленным в области перекрытия пиков (см. рис. 5).

#### 4. Обсуждение результатов

Предложенная модель позволяет описать практически все качественные особенности прыжковой проводимости в исследованных кристаллах.

Действительно, расчет показывает, что вакансии Hg в  $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$  должны быть более глубокими акце-

пторами по сравнению с дефектами  $\text{Cu}_{\text{Hg}}$ . Поэтому вакансии могут заметно увеличивать количество свободных дырок в кристалле либо при условии полной компенсации акцепторов  $\text{Cu}_{\text{Hg}}$  донорами, либо при достаточно высоких температурах, когда проводимость, обусловленная примесными акцепторами, истощена. Это отчетливо демонстрирует рис. 1. В области вымораживания  $\varepsilon_1$ -проводимость нелегированных кристаллов, содержащих только  $\text{V}_{\text{Hg}}$ , значительно уступает проводимости легированных образцов. С другой стороны, в кристаллах, содержащих как медь, так и вакансии Hg, проводимость возрастает по сравнению с легированными, но стехиометрическими кристаллами только выше 50–70 К, т.е. в области истощения примесной  $\varepsilon_1$ -проводимости. Таким образом, акцепторные уровни вакансий действительно расположены выше уровней меди.  $A^+$ -уровни вакансий являются приемниками дырок, поэтому их заполнение способно вызвать лишь некоторое уменьшение заселенности валентной зоны, так что они действуют скорее подобно донорам.

Прыжковая проводимость кристаллов  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ , содержащих одновременно и  $\text{Cu}_{\text{Hg}}$ , и  $\text{V}_{\text{Hg}}$ , значительно превышает прыжковую проводимость образцов, содержащих только один тип акцепторов (рис. 1). Следовательно, после введения вакансий плотность состояний  $g_A$  в области уровня Ферми при  $T = 0$  изменяется. Ясно, что этот эффект не может быть связан с появлением каких-либо новых акцепторных уровней (например, уровней комплексов  $\text{Cu}_{\text{Hg}}$  и  $\text{V}_{\text{Hg}}$ ), поскольку добавление  $\text{V}_{\text{Hg}}$  в легированные образцы никак не повлияло на их удельное сопротивление в области  $\varepsilon_1$ -проводимости. Поэтому наиболее правдоподобно выглядит объяснение наблюдаемого явления на основе представлений об  $A^+$ -зоне, создаваемой вакансиями Hg.

На рис. 5 видно, что вакансионная зона Хаббарда перекрывается с отщепленным пиком примесной акцепторной зоны. Поскольку в таком случае плотность состояний на уровне Ферми  $g_A(F) \neq 0$ , здесь должна наблюдаться либо прыжковая проводимость с убывающей энергией активации, удовлетворяющая закону Мотта  $\sigma_h = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ , если состояния в обеих перекрывающихся зонах локализованы, либо металлическая проводимость, если состояния в  $A^+$ -зоне делокализованы. Этот вывод модели также находит экспериментальное подтверждение, причем реализуется первая из двух возможностей (см. рис. 4).

Реальную плотность акцепторных состояний, расположенных в окрестности уровня Ферми и определяющих прыжковую проводимость в исследованных кристаллах, можно оценить на основе теории [1,2], согласно которой

$$g_A(F) = \frac{21.2}{k_B T_0 a^3}. \quad (8)$$

Здесь в качестве величины  $a$ , очевидно, надо брать характерный размер локализованного состояния дырки, определяющий асимптотику поведения его волновой

функции на больших расстояниях (см. [1]), поскольку длина прыжка в этих условиях велика.

Если предположить, что в рассматриваемой ситуации преобладают прыжки по примесным атомам, размеры которых в 1.5 раза больше размеров  $V_{\text{Hg}}$  в  $A^+$ -состоянии, то в этом случае  $a = a_1 = \hbar/\sqrt{2m_{\text{H}}E_{A1}}$  [1]. Для кристаллов Hg<sub>0.78</sub>Cd<sub>0.22</sub>Te  $a_1 = 25$  нм [5], поэтому при  $T_0 \approx 10^5$  К (см. рис. 4) из соотношения (8) получим  $g_A(F) \approx 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Это значительно меньше, чем предсказывает расчет (см. рис. 5). Более того, это меньше плотности состояний в средней части отщепленного пика примесной акцепторной зоны, где  $g_A \approx N_D/\varepsilon_A$  (см. [1]):  $N_D/\varepsilon_A \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$  при  $N_D = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и при концентрации меди  $[Cu_{\text{Hg}}] = 3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Можно предположить, что такое расхождение вызвано, например, завышением вклада флуктуаций состава в уширение примесных пиков при расчете  $g_A(E)$  или снижением реальной плотности состояний на уровне Ферми за счет возникновения кулоновской щели [1]. Однако более предпочтительным выглядит предположение, согласно которому прыжки осуществляются преимущественно по  $A^+$ -состояниям вакансий. В этом случае  $a = a_1/Z_3^*$ , поэтому значение  $g_A(E)$ , вычисленное на основе экспериментальных данных, вырастает до величины  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Это уже достаточно близко к результатам расчета, представленным на рис. 5.

Сравнение абсолютной величины прыжковой проводимости  $\sigma_h$  для 1-го и 2-го случаев, выполненное при помощи теории [1] с учетом величины множителя  $\sigma_0$  в законе Мотта, убеждает в реальности такого предположения. Дело в том, что при 4–10 К отношение  $(T_0/T)^{1/4} \approx 10$ , т.е. невелико. В этих условиях значение  $\sigma_h$  в значительной мере определяется величиной  $\sigma_0$ , которая сильно зависит от радиуса локализации (см. [1]). По данным оценочных расчетов, для проводимости по  $A^+$ -зоне вакансий величина  $\sigma_0$  на 1.5 порядка выше, чем для прыжков по примесям  $Cu_{\text{Hg}}$ . Кроме того, согласно данным [8], в насыщенных теллуридом образцах Hg<sub>0.78</sub>Cd<sub>0.22</sub>Te уровень  $V_{\text{Hg}}$  лежит на 15–20% выше, чем в насыщенных ртутью образцах (при равной концентрации  $V_{\text{Hg}}$ ). Соответственно в насыщенных Te и легированных Cu кристаллах величина  $T_0$  должна быть несколько больше, а величина  $\sigma_0$ , напротив, меньше. Это совпадает с данными эксперимента (см. рис. 4).

## 5. Заключение

1. Кристаллы узкощелевого Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te  $p$ -типа являются хорошим модельным материалом для исследования особенностей прыжковой проводимости и строения акцепторной зоны полупроводников. С одной стороны, прыжковая проводимость наблюдается здесь при достаточно высокой температуре (вплоть до 10 К), а с другой стороны, в этом материале легко управлять концентрацией акцепторов.

2. Величина и характер прыжковой проводимости по акцепторной зоне зависят не только от присутствия компенсирующих доноров, но и от присутствия других видов акцепторов. В частности, в образцах  $p$ -Hg<sub>0.78</sub>Cd<sub>0.22</sub>Te, содержащих одновременно медь и вакансии ртути, при  $T < 10$  К наблюдается значительная по величине прыжковая проводимость, изменяющаяся по закону Мотта  $\sigma_h = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ . Подвижность в области прыжковой проводимости мала настолько, что напряжение Холла не поддается измерению.

3. Свойства кристаллов  $p$ -Hg<sub>0.78</sub>Cd<sub>0.22</sub>Te, содержащих одновременно медь и вакансии ртути, можно удовлетворительно объяснить, если учесть существование верхней зоны Хаббарда, создаваемой вакансиями и возникающей вследствие способности присоединения ими избыточных дырок, а также принять во внимание уширение акцепторной зоны вследствие влияния флуктуаций состава. По данным вариационного расчета, величина энергии присоединения для вакансии Hg в Hg<sub>0.78</sub>Cd<sub>0.22</sub>Te равна 3.7 мэВ.

Состояния в верхней зоне Хаббарда при умеренной концентрации акцепторов локализованы, и по ним может осуществляться прыжковая проводимость. Именно такой механизм скорее всего определяет низкотемпературную проводимость кристаллов  $p$ -Hg<sub>0.78</sub>Cd<sub>0.22</sub>Te, содержащих одновременно медь и вакансии ртути.

## Список литературы

- [1] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979) с. 185.
- [2] Н. Мотт, Е. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1.
- [3] Е.М. Гершензон, Г.Н. Гольцман, А.П. Мельников. Письма ЖЭТФ, **14**, 281 (1975).
- [4] В.В. Богобоящий, Г.А. Шепельский, С.Г. Гасан-заде. ФТП **34** (4), 411 (2000).
- [5] В.В. Богобоящий. ФТП **35** (1), 34 (2001).
- [6] А.И. Елизаров, В.И. Иванов-Омский. ФТП, **15** (5), 927 (1981).
- [7] В.В. Богобоящий. ФТП **34** (8), 955 (2000).
- [8] V.V. Bogoboyashchiy. *Semicond. Physics, Quantum & Optoelectronics*, **2** (1), 62 (1999).
- [9] В.В. Богобоящий, А.И. Елизаров, В.А. Петряков, В.И. Стафеев, В.Н. Северцев. ФТП **21** (8), 1469 (1987).
- [10] V.V. Bogoboyashchiy. *Proc. SPIE*, **3486**, 325 (1997).
- [11] В.В. Богобоящий. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **2** (2), 132 (2000).
- [12] N.F. Mott. *J. Non-Cryst. Sol.*, **1**, 1 (1968).
- [13] Б.Л. Гельмонт, М.С. Дьяконов. ФТП, **5** (11), 2191 (1971).
- [14] Б.Л. Гельмонт, А.Р. Гаджиев, Б.Л. Шкловский, И.С. Шлимак, А.Л. Эфрос. ФТП, **8**, 2377 (1974).
- [15] А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. *Физические основы полупроводниковой квантовой фотозлектроники* (Киев, Наук. думка, 1984) с. 126.
- [16] С.К. Shin, W.E. Spicer. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 1231 (1987).
- [17] К.Р. Курбанов, В.В. Богобоящий. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **1** (3), 245 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

## Peculiarities of hopping conduction in $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ crystals at binary doping

V.V. Bogoboyashchii

Kremenchuk State Polytechnical University,  
39614 Kremenchuk, Ukraine

**Abstract** Conduction and the Hall effect within the 4.2–125 K temperature range have been investigated in  $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$  crystals, containing  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  of copper impurities and  $1.83 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  of mercury vacancies (together or separately). The  $\varepsilon_1$ -conduction due to free holes above 10–12 K and the hopping conduction below 8–10 K are dominant in such crystals respectively. It was found that the  $\varepsilon_1$ -conduction in copper-doped crystals is independent of the vacancy presence, while the hopping conduction essentially increases due to the vacancy availability. This phenomenon is explained in terms hole joining neutral mercury vacancies. The binding energy is calculated; it equals 3.7 meV in background state.