

УДК 537.312.62

© 1990

## АКЦЕПТОРНО-ДОНОРНЫЕ ПАРЫ В УЗКОЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ $p$ -HgCdTe

Н. Н. Аблязов, В. К. Огородников

Дан анализ температурной зависимости коэффициента Холла и подвижности дырок в специально нелегированных объемных кристаллах и эпитаксиальных слоях узкощелевых полупроводников  $p$ -HgCdTe. Экспериментальные данные удается описать в рамках модели коррелированных акцепторно-донорных пар, предложенной ранее авторами для HgTe.

В кристаллах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  собственные дефекты кристаллической решетки электрически активны. Так, вакансия ртути является двухвалентным акцептором [1-3], а атом ртути в междоузлии, по-видимому, — двухвалентным донором [4]. Сильно зависит от способа получения кристаллов концентрация дефектов, а следовательно, и остаточная концентрация носителей. Специально нелегированные и неотожженные образцы HgCdTe, как правило, являются сильнокомпенсированными материалами  $p$ -типа с остаточной концентрацией дырок  $p \approx 10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Длительный низкотемпературный отжиг образцов в парах ртути при  $200 < T < 350^\circ\text{C}$  приводит к сильному снижению остаточной концентрации носителей и даже к смене типа проводимости. Считается, что при отжиге в решетку входит недостающая ртуть. Ее диффузия приводит к аннигиляции пар вакансия ртути—атом ртути в междоузлии и, следовательно, к снижению концентрации электрически активных дефектов.

В нашей предыдущей работе [5], посвященной бесщелевому полупроводнику HgTe ( $x=0$ ), предполагалось, что при отжиге значительная часть пар дефектов вакансия ртути—атом ртути в междоузлии не аннигилирует, а связывается в коррелированные акцепторно-донорные пары (КАД-пары). Расстояние внутри пары порядка постоянной решетки. При  $T=0$  КАД-пары нейтральны, а при  $T > 0$  связывают дырки, как обычные мелкие центры. Это приводит к сильному эффективному увеличению плотности состояний валентной зоны при большой концентрации КАД-пар и, как следствие, позволяет объяснить экспериментально наблюдаемый быстрый рост уровня Ферми электронов с температурой, что не удавалось ранее в рамках других моделей [6, 7]. Отмечалось, что дырки, связанные на КАД-парах, при достаточно высокой концентрации пар свободны и вносят вклад в перенос зарядов. Однако в HgTe из-за отсутствия запрещенной зоны проводимость и коэффициент Холла определяются значительно более подвижными, чем дырки, электронами. В этом случае КАД-пары проявляются только в статистике носителей заряда и как рассеивающие центры.

В данной работе проанализированы температурные зависимости коэффициента Холла и подвижности дырок в специально нелегированных объемных кристаллах и эпитаксиальных слоях узкощелевых полупроводников  $p$ - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $0.22 \leq x \leq 0.28$ ). Объемные кристаллы получены методом Бриджмена, а эпитаксиальные слои — жидкофазной эпитаксией из теллурических растворов кадмия и ртути. Измерения эффекта Холла проведены в магнитном поле  $H=15$  кЭ. Температура изменялась от 4.2 до 300 К.

Отличительной особенностью исследованных образцов является отсутствие аномальной инверсии знака коэффициента Холла, которая связывается [8] с наличием в кристаллах  $p$ -HgCdTe проводящих каналов  $n$ -типа различного происхождения. Экспериментальные данные удается описать в рамках модели КАД-пар, ранее предложенной для HgTe [5].

## 1. Модель

При температуре отжига все дефекты ионизированы. Расположение дефектов в кристалле определяется самодиффузией и кулоновским взаимодействием между заряженными дефектами. Подвижным дефектом, по-видимому, является атом ртути в междоузлии. Если энергия активации типичного прыжка атома ртути из междоузлия в междоузлие сравнима с температурой отжига, но гораздо меньше энергии активации «последнего» прыжка из междоузлия в вакансию, то совокупность заряженных дефектов разобьется на две подсистемы. Одна из них — это КАД-пары с концентрацией  $N_p$ , состоящие из связанных разноименно заряженных дефектов на расстоянии порядка постоянной решетки. Вторая — хаотически распределенные дефекты, представляющие собой обычные доноры и акцепторы, расположенные на средних расстояниях. Соотношение между концентрацией КАД-пар, с одной стороны, и хаотически расположенными собственными дефектами, с другой, зависит от соотношения между температурой отжига и энергией кулоновского взаимодействия двух зарядов на расстоянии порядка постоянной решетки [9].

Доноры независимо от происхождения (собственные или примесные) и валентности в  $p$ -HgCdTe играют роль компенсирующей примеси и не различимы. Их суммарная концентрация обозначена  $N_D$ . Концентрация собственных акцепторов (вакансии Hg) обозначена  $N_v$ .

Уравнение электронейтральности на основании вышесказанного можно записать в виде

$$p_v + p_p = 2N_v'' + N_v' - N_D. \quad (1)$$

Здесь  $p_v$  — концентрация дырок в валентной зоне,  $p_p$  — концентрация дырок на парах [5]

$$p_p = 4N_p \exp(-E_F/kT),$$

причем энергия связи на КАД-паре считается малой величиной по сравнению с  $E_F$  при всех температурах. Концентрации одно- и двукратно ионизированных двухвалентных акцепторов равны соответственно [3]

$$N_v' = N_v \left[ 1 + \frac{1}{4} \exp\left(\frac{E_1 - E_F}{kT}\right) + \frac{1}{4} \exp\left(\frac{E_F - E_2}{kT}\right) \right],$$

$$2N_v'' = 2N_v \left[ 1 + 4 \exp\left(\frac{E_2 - E_F}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_1 + E_2 - 2E_F}{kT}\right) \right],$$

где  $E_{1,2}$  — энергия ионизации первой и второй дырок акцептора. Величины  $N_p$ ,  $E_1$  и  $E_2$  — подгруппочные параметры. Концентрации  $N_v$  и  $N_D$  могут быть определены из эксперимента по значениям коэффициента Холла в областях истощения мелкого и глубокого уровней двухвалентного акцептора.

## 2. Зависимость коэффициента Холла от температуры

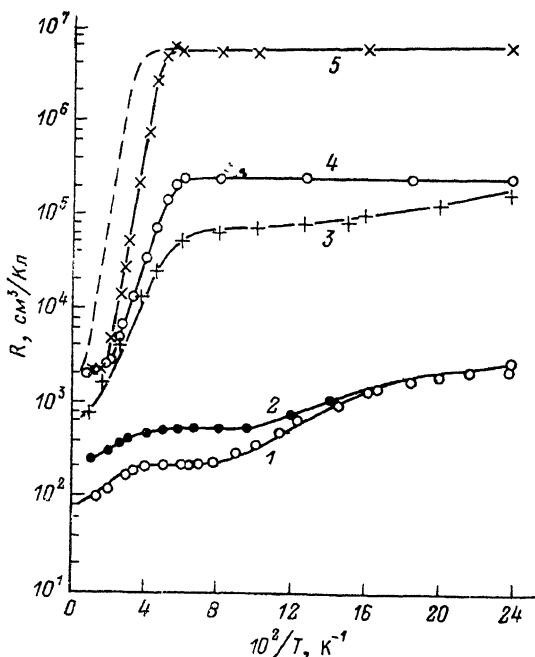
На рис. 1 показана температурная зависимость коэффициента Холла в исследованных образцах  $p$ -HgCdTe в области примесной проводимости ( $R > 0$ ). Для качественного объяснения этих зависимостей в образцах  $I-3$  достаточно предположить присутствие доноров и двухвалентных акцеп-

Параметры образцов, полученные из совмещения расчетных и экспериментальных зависимостей  $R(T)$

Номер образца	$\alpha$	$N_v \cdot 10^{-15}, \text{см}^{-3}$	$E_1, \text{мэВ}$	$E_2, \text{мэВ}$	$N_D \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$	$N_A \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$	$N_p \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$
1	0.23	33.0	6.2	18	18.11	18.39	15.0
2	0.23	10.9	5.5	20	9.74	10.0	15.0
3	0.22	8.84	1.6	18	2.74	1.595	0.25
4	0.26	3.093	2.5	25	4.15	3.84345	7.50
5	0.28	2.9986	3.2	44	1.33486	1.03514	2.50

Примечание. Образцы 1-3 — эпитаксиальные слои; 4, 5 — объемные кристаллы. Все образцы, кроме образца 3, подвергнуты изотермическому отжигу при  $T \approx 200^\circ\text{C}$ .

торов. Тогда уменьшение коэффициента Холла с увеличением температуры от 4.2 К и насыщение можно связать с ионизацией и истощением мелкого уровня  $E_1$ , а последующее экспоненциальное уменьшение  $R$



при высоких температурах — с ионизацией глубокого уровня  $E_2$  двухвалентного акцептора. Однако в образцах 4, 5 не наблюдается ионизации мелкого уровня, что в рамках данного ( $N_p=0$ ) подхода требует жесткого условия  $E_1=0$ .

Перейдем к количественному анализу зависимости  $R(T)$  для случая  $N_p=0$ . На рис. 1 штриховой линией приведена подгонка зависимости

Рис. 1. Зависимости коэффициента Холла от обратной температуры.

Сплошные линии — расчетные зависимости  $R(T)$  при  $N_p \neq 0$ , штриховая линия — то же для образца 5 при  $N_p=0$ , цифры у кривых — номера образцов.

$R(T) = (ep_v)^{-1}$  для образца 5, полученная из решения уравнения (1), причем, как уже отмечалось, необходимо положить в этом случае  $E_1=0$ . Концентрации  $N_v$  и  $N_D$  найдены по экспериментальным значениям  $R$  в областях истощения мелкого и глубокого уровней. Из сравнения расчетной и экспериментальной зависимостей  $R(T)$  видно, что в области ионизации глубокого уровня имеется большой дефицит свободных дырок. Аналогичные результаты справедливы и для других образцов.

Удовлетворительное согласие между расчетными  $R(T) = [e(p_v + p_p)]^{-1}$  и экспериментально наблюдаемыми зависимостями  $R(T)$  достигнуто в предположении присутствия КАД-пар (рис. 1). При этом введение пар позволяет также жесткое условие  $E_1=0$  для образцов 4, 5 заменить неравенством  $E_1 \leq 3$  мэВ (см. таблицу). Дело в том, что при низких температурах из уравнения (1) можно получить следующее выражение для концентрации дырок  $p = p_v + p_p$ :

$$p = \frac{[N_v - (N_D - N_A)](p_v + 4N_p)}{(p_v + 4N_p) + \frac{1}{4}(N_D - N_A) \exp(E_1/kT)}, \quad (2)$$

где  $P_v$  — плотность состояний валентной зоны. Видно, что активационная зависимость  $R(T)$  в области ионизации мелкого уровня  $E_1$  может быть экспериментально обнаружена только в образцах с относительно низкой концентрацией КАД-пар  $N_p$  при температурах, обеспечивающих превышение второго члена в знаменателе (2) над первым. Это условие выполняется только для образцов 1—3, в которых и наблюдается ионизация мелкого уровня (рис. 1) в отличие от образцов 4, 5. Найденные энергии ионизации  $E_1$  и  $E_2$  (см. таблицу) находятся в рамках разброса соответствующих значений, известных из литературы [3, 4, 10, 11].

Отметим, что для образцов 1, 2 совмещение расчетных и экспериментальных зависимостей  $R(T)$  требует в уравнении (1) вместо  $N_D$  записать  $N_D - N_A$ , причем  $N_A \geq N_D$ . Здесь  $N_A$  — новый подгоночный параметр, который следует интерпретировать как концентрацию акцепторов, не имеющих связанных состояний с дырочной энергией на фоне сплошного спектра валентной зоны. Раздельно значения  $N_D$  и  $N_A$  будут получены при анализе подвижности дырок. Будет показано, что акцепторы с дырочной энергией в валентной зоне присутствуют и в других образцах, но их концентрация  $N_A \leq N_D$ . Смещение примесных уровней в разрешенной зоне может быть следствием образования комплексов из атомов посторонних примесей и компенсирующих их собственных дефектов [12, 13].

### 3. Подвижность дырок

При низких температурах подвижность дырок в исследованных образцах увеличивалась с температурой как  $\mu \sim T^{3/2}$  (рис. 2), что характерно для рассеяния носителей заряда на заряженных центрах. При высоких температурах, но ниже температуры Дебая, которая оценивалась по данным работы [3], подвижность дырок изменялась как  $\mu \sim T^{-1/2}$ . Следовало предположить поэтому, что в этой области температур наряду с рассеянием дырок полярными оптическими фононами [3] в исследованных образцах действует более сильный механизм рассеяния.

В расчетах зависимостей  $\mu(T)$  нами сначала были учтены рассеяние на заряженных центрах и полярных оптических фононах по процедуре, описанной в [3]. Количественное согласие с экспериментом при низких температурах ( $T \leq 15$  К) получено за счет подгонки концентрации рассеивающих центров  $N_D + N_A$  и сохранения разности  $N_D - N_A$ , полученной ранее при обработке зависимостей  $R(T)$ . Концентрации доноров  $N_D$  и акцепторов  $N_A$  в каждом из исследованных образцов мало отличаются друг от друга (см. таблицу). Результирующая зависимость  $\mu(T)$  для образца 3 с учетом рассеяния на заряженных центрах и полярных оптических фононах представлена на рис. 2 штриховой линией. При  $T > 15$  К расчетные значения подвижности превосходили экспериментально наблюдаемые вплоть до самых высоких температур. Аналогичное расхождение расчета и эксперимента имело место для других образцов. Количественное согласие расчетных и экспериментальных зависимостей  $\mu(T)$  может быть получено, если дополнительно учесть механизм рассеяния, для которого  $\mu \sim T^{-1/2}$ , т. е. сечение рассеяния не зависит от энергии носителей заряда. К этому случаю относятся, в частности, рассеяние на флуктуациях состава [14], на дислокациях и областях пространственного заряда [15]. Анализ, проведенный в этих работах, показывает, что для характерных значений параметров кристаллов указанные механизмы рассеяния дают завышенные по сравнению с экспериментом значения подвижности.

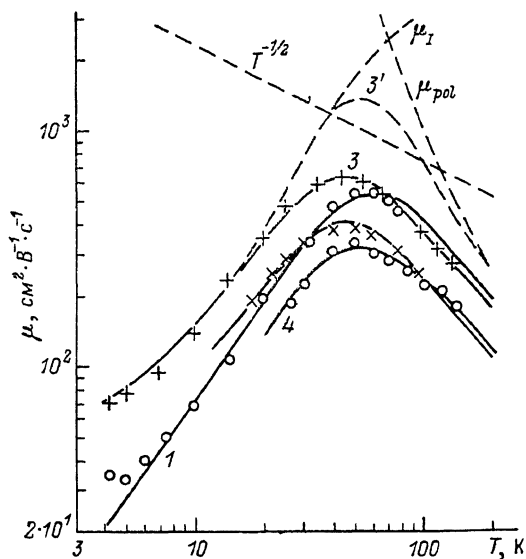
С другой стороны, в ряде работ [4, 16] сообщалось об обнаружении в HgCdTe глубокого уровня неидентифицированных дефектов. Подвижность дырок в вырожденной зоне, ограниченная рассеянием на короткодействующем потенциале в пределе  $m_l/m_h \rightarrow 0$ , может быть представлена в виде [17] ( $m_l, m_h$  — массы легкой и тяжелой дырок)

$$\mu_{DL} = \frac{1}{3} \frac{em_h^{1/2} E_{DL}}{(2\pi^3)^{1/2} h^2 N_{DL}} (kT)^{-1/2}, \quad (3)$$

где  $N_{DL}$  — концентрация глубоких центров с энергией  $E_{DL}$ . Значение подвижности при 77 К, изменяющейся как  $\mu \sim T^{-1/2}$ , получено из совпадения расчетных и экспериментальных зависимостей  $\mu(T)$  в исследованных образцах и по порядку величины составляет  $10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Принимая энергию уровня  $E_{DL}=70 \text{ мэВ}$  [16], из уравнения (3) для концентрации  $N_{DL}$  получим  $N_{DL} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Итак, температурную зависимость подвижности можно объяснить, предполагая присутствие в образце порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  глубоких центров с энергией 70 мэВ выше потолка валентной зоны.

Отметим, что борновское приближение, которое лежит в основе расчета рассеяния на ионизованных центрах, для образцов 1, 2 с высокой концентрацией центров справедливо только по порядку величины. Поэтому в этом случае кулоновский логарифм в выражении для подвижности

(3) заменен на единицу. На рис. 2 сплошными линиями приведены результирующие зависимости  $\mu(T)$  с учетом рассеяния на заряженных примесях, глубоких центрах и полярных оптических фононах.



Итак, модель коррелированных акцепторно-донорных пар позволяет объяснить количественно температурные зависимости коэффициента

Рис. 2. Зависимости подвижности дырок от температуры.

Сплошные линии — расчетные зависимости  $\mu(T)$  с учетом комбинированного рассеяния на заряженных центрах, полярных оптических фононах и глубоких центрах; штриховые линии — то же для образца 3 с учетом рассеяния на фононах ( $\mu_{pol}$ ), заряженных центрах  $\mu_I$  и комбинированного действия этих механизмов ( $3'$ ).

Холла и подвижности в узкощелевых полупроводниках HgCdTe *p*-типа. Пары увеличивают эффективную плотность состояний валентной зоны, что влечет за собой увеличение концентрации свободных дырок. Концентрация КАД-пар, как правило, значительно превышает концентрацию хаотически расположенных дефектов. Учет КАД-пар позволяет исключить дефицит свободных дырок, имеющий место при обработке эксперимента в рамках модели хаотически расположенных дефектов.

По-видимому, высокой подвижностью и кулоновским взаимодействием межузельных атомов ртути с ее вакансиями, приводящим к образованию КАД-пар при высоких температурах в условиях общего дефицита ртути в кристаллах, объясняются известные трудности [4] ее обнаружения в качестве донора.

В литературе имеются данные, которые косвенно подтверждают наличие КАД-пар в HgCdTe. Так, в [15] сообщалось об исследовании подвижности дырок в образцах  $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x=0.223$  и  $0.228$ ) со слабой и умеренной степенью компенсации. Концентрации доноров и акцепторов определены экспериментально. Отмечалось, что наблюдаемая подвижность дырок при низких температурах аномально низка для рассеяния на хаотически расположенных ионизированных донорах и акцепторах. Наблюдаемые значения подвижности авторы объяснили рассеянием на полях напряжений, вызванных высокой (порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) концентрацией нейтральных точечных дефектов.

В [18] предлагается объяснение необычной температурной зависимости термоэдс HgTe. При  $T < 10 \text{ К}$  величина термоэдс большая и положитель-

ная, несмотря на электронный тип проводимости. Эффект фононного увлечения дырок может объяснить необычную величину и знак термоэдс. Однако для описания температурной зависимости этой величины авторам пришлось предположить наличие высокой концентрации (порядка  $10^{17}$ — $10^{19}$  см $^{-3}$ ) точечных центров, рассеивающих коротковолновые фононы. Мы полагаем, что КАД-пары могут проявляться как рассеивающие фононы центры.

Наряду с изолированными вакансиями ртути, проявляющимися как двухвалентные акцепторы, и КАД-парами, состоящими из вакансий ртути и, по-видимому, междоузельных атомов ртути, в исследованных образцах обнаружены акцепторы с уровнями в сплошном спектре валентной зоны. Таким акцепторам всегда сопутствуют доноры с концентрацией, приблизительно равной  $N_A$ . Смещение донорных и акцепторных уровней из запрещенной зоны в соответствующие разрешенные зоны может быть связано с образованием комплексов из атомов посторонних примесей и рождением в кристалле компенсирующих их собственных дефектов [12, 13]. Идентификация комплексов в HgCdTe требует дополнительных исследований.

Авторы признательны О. А. Матвееву и М. Э. Райху за весьма полезные обсуждения и В. И. Иванову-Омскому за поддержку работы.

#### Список литературы

- [1] Vydyanath H. R. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. N 12. P. 2609—2619.
- [2] Finkman E., Nemirovsky Y. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 1205.
- [3] Höschl P., Moravec P., Prosser V., Szöcs V., Grill R. // Phys. St. Sol. (b). 1988. V. 145. P. 637—648.
- [4] Doruhaus R., Nimitz G. Springer Tracts in Modern Physics / Ed. G. Höhler. 1983. V. 98. P. 119—281.
- [5] Аблязов Н. Н., Огородников В. К. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2159—2166.
- [6] Гельмонт Б. Л., Дьяконов М. И. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 2. С. 713—722.
- [7] Аблязов Н. Н., Райх М. Э. // ФТП. 1984. Т. 18. № 5. С. 883—891.
- [8] Ivanov-Omskii V. I., Berchenko N. N., Elizarov A. I. // Phys. St. Sol. (a). 1987. V. 103. P. 11—28.
- [9] Ланно М., Бургузи Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. М.: Мир, 1984.
- [10] Elizarov A. I., Кружаев В. В., Миньков Г. М., Никитин М. С., Рут О. Э. // ФТП. 1987. Т. 21. № 3. С. 472—476.
- [11] Арапов Ю. Г., Поникаров Б. Б., Цидильковский И. М., Несмелова И. М. // ФТП. 1979. Т. 13. № 4. С. 695—700.
- [12] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.
- [13] Агринская Н. В., Матвеев О. А. // ФТП. 1983. Т. 17. № 3. С. 394—397.
- [14] Berding M. A., Krishnamurthy S., Sher A., Chen A. B. // J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. P. 3014—3018.
- [15] Meyer J. R., Bartoli F. J., Hoffman C. A. // J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. P. 3035—3039.
- [16] Андрухив М. Г., Мальцева В. А., Иванов-Омский В. И., Огородников В. К., Тотиева Т. Ц. // ФТП. 1979. Т. 13. № 2. С. 362—364.
- [17] Герчиков Л. Г., Харченко В. А. // ФТП. 1988. Т. 22. № 5. С. 863—867.
- [18] Алиев С. А., Гаджиев Т. Г., Селим-заде Р. И. // ФТТ. Т. 31. № 2. С. 293—294.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
10 января 1990 г.