

## Обнаружение третьего уровня ( $A^+$ ) вакансии ртути в $Cd_xHg_{1-x}Te$

© С.Г. Гасан-заде<sup>¶</sup>, М.В. Стриха, Г.А. Шепельский

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 15 ноября 2011 г. Принята к печати 21 ноября 2011 г.)

В соединениях  $Cd_xHg_{1-x}Te$  обнаружено существование ранее неизвестного мелкого акцепторного состояния (глубина залегания  $\sim 1$  мэВ), принадлежащего не примеси, а собственному дефекту полупроводникового кристалла. Из анализа экспериментальных данных сделан вывод, что это состояние является третьим уровнем вакансии ртути  $V_{Hg}$ , возникающим благодаря захвату нейтральным акцептором дополнительной дырки (состояние  $A^+$ ).

Проблеме вакансии ртути ( $V_{Hg}$ ) в  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (КРТ) посвящено много работ. Это объясняется тем, что  $V_{Hg}$  являются важнейшими собственными дефектами, которые определяют свойства этого полупроводникового соединения — основного материала для создания фотоприемников излучения инфракрасного диапазона. Такая роль  $V_{Hg}$  определяется прежде всего слабой связью атомов ртути в кристаллической решетке тройного соединения КРТ. Последнее делает  $V_{Hg}$  довольно подвижным и в то же время электрически активным дефектом акцепторного типа. В результате кристалл, получаемый из расплава, содержит значительное количество  $V_{Hg}$  (за счет испарения атомов ртути) и, следовательно, оказывается материалом  $p$ -типа проводимости с большой концентрацией дырок,  $p > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Материал же с заданным типом проводимости и нужной концентрацией носителей заряда можно получить, лишь осуществляя отжиг исходного материала в парах ртути при разных режимах давления паров и температуры. Кроме того, согласно утверждениям многих авторов, вакансии ртути проявляет себя еще и как эффективный центр рекомбинации неравновесных носителей тока. На основании изложенного кажется очевидным, что наиболее полное определение энергетического спектра вакансии ртути представляет как теоретический, так и значительный прикладной интерес.

К настоящему времени энергетический спектр  $V_{Hg}$  считался установленным: вакансия ртути рассматривалась как двухзарядный акцептор с двумя основными (без учета возбужденных состояний) уровнями, расположенными на энергетических расстояниях в диапазонах 8–20 и 30–40 мэВ от вершины валентной зоны соответственно [1–4]. При этом в литературе имеется большой разброс в оценке указанных энергий, прежде всего более мелкого уровня вакансии, поскольку эта энергия существенно зависит от концентрации дефектов и степени компенсации полупроводника.

В то же время в [5] на основании расчета энергетических уровней  $V_{Hg}$  в рамках модели эффективной массы было сделано предположение о существовании еще одного, третьего, уровня  $V_{Hg}$ , на глубине 3–4 мэВ от вершины валентной зоны, который возникает из-за

захвата нейтральным акцептором дополнительной дырки благодаря обменному взаимодействию (состояние  $A^+$ ). Очевидно, что при достаточно низкой температуре ( $T < 10$  К) акцепторный уровень указанной глубины должен был бы проявиться, например, в температурных зависимостях эффекта Холла или удельной электропроводности. Этого, однако, не наблюдалось в многочисленных низкотемпературных экспериментах. По-видимому, данные расчета [5] оказались недостаточно точными. Здесь уместно заметить, что модель эффективной массы, вообще говоря, не вполне подходит к описанию многозарядной вакансии с относительно глубокими уровнями энергии 32 и 16 мэВ (при ширине запрещенной зоны  $E_g \approx 100$  мэВ). Понятно, что связь дырки с нейтральным акцептором должна быть достаточно слабой. Кроме того, в исследуемом соединении  $Cd_xHg_{1-x}Te$  необходимо учитывать дополнительное размытие уровня прежде всего из-за флуктуации состава ( $x$ ), а также из-за вырождения уровня как следствия вырождения валентной зоны. Очевидно, по указанным причинам уровень  $A^+$  в КРТ не проявляется в эксперименте даже при низких температурах и до сих пор не был обнаружен.

Нами в кристаллах  $p$ - $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $x = 0.2–0.3$ , концентрация дырок  $p = 5 \cdot 10^{15}–5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  — см. таблицу) обнаружен ранее неизвестный акцепторный уровень на энергетическом расстоянии  $\sim (1–1.5)$  мэВ от потолка валентной зоны, который, по нашему мнению, возникает именно в результате присоединения дырки к нейтральному акцептору  $V_{Hg}$ , когда оба более глубоких уровня заполнены.

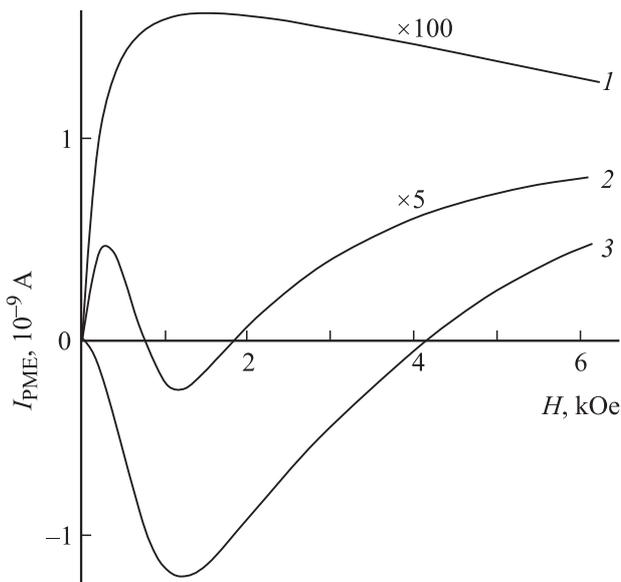
Замысел эксперимента заключался в создании дополнительной, неравновесной концентрации носителей за

Параметры исследованных образцов  $p$ - $Cd_xHg_{1-x}Te$  при  $T = 78$  К

№ образца	$x$	$p, \text{ см}^{-3}$
1	0.215	$3.12 \cdot 10^{15}$
2	0.205	$8.23 \cdot 10^{15}$
3	0.220	$2.19 \cdot 10^{16}$
4	0.315	$5.49 \cdot 10^{15}$

Примечание. Образец 3 легирован мелкой акцепторной примесью Cu.

<sup>¶</sup> E-mail: gassan@isp.kiev.ua



**Рис. 1.** Магнитополевые зависимости тока ФМЭ,  $I_{\text{ФМЭ}}(H)$ , для образца 2 при  $T = 4.2$  К и разных значениях интенсивности возбуждающего излучения  $J$ : 1 —  $0.01J_0$ , 2 —  $0.2J_0$ , 3 —  $J_0$ .  $J_0 \approx 5 \cdot 10^{16}$  квант/см<sup>2</sup> · с ( $\lambda = 0.63$  мкм).

ряда. При возбуждении полупроводника внешним излучением из области межзонного поглощения уровень  $A^+$  может проявить себя в виде центра захвата (или прилипания) для неравновесных дырок. Если процесс захвата дырки оказывается эффективным по сравнению с обратным процессом термического возбуждения захваченной дырки в валентную зону, а интенсивность внешнего излучения достаточно большой, то в приповерхностной области полупроводника образуется значительный неравновесный пространственный заряд с положительным знаком.

Наличие положительного пространственного заряда в приповерхностном слое полупроводника в свою очередь должно приводить к значительным изменениям фотоградиентных эффектов, например, фотоэлектромагнитного эффекта (ФМЭ), в котором приповерхностный пространственный заряд играет существенную роль [6].

Ранее [7] в  $p$ -КРТ, „легированном“ вакансиями ртути, нами были обнаружены при низких температурах ( $T < 10$  К) аномалии ФМЭ в виде знакопеременного поведения фотомагнитного тока в зависимости от магнитного поля  $H$  и интенсивности излучения. Попытки объяснить аномалии существованием ранее не известных поверхностных состояний противоречили полученным из эксперимента количественным оценкам величины пространственного заряда, необходимой для смены знака ФМЭ.

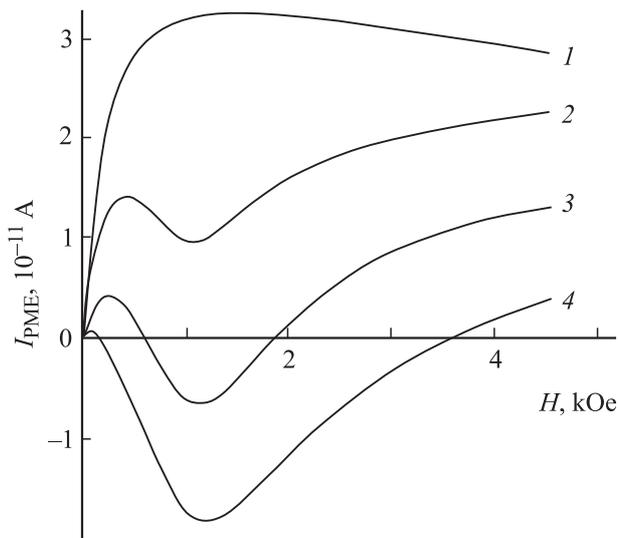
Как известно, магнитополевая зависимость ФМЭ (фотомагнитного тока  $I_{\text{ФМЭ}}$ ) в полупроводнике  $p$ -типа проводимости определяется подвижностью неосновных носителей — электронов ( $\mu_n$ ) и имеет вид кривой

с насыщением в области  $\mu_n H/c \gg 1$ . При наиболее слабых уровнях возбуждения образца ослабленным излучением гелий-неонового лазера ЛГ-126 с интенсивностью  $J = 10^{14}$  квант/см<sup>2</sup> · с (длина волны излучения  $\lambda = 0.63, 1.15$  и  $3.39$  мкм) наблюдается полевая зависимость именно такого вида (рис. 1, кривая 1). Однако при достаточно высоких уровнях возбуждения (рис. 1, кривые 2, 3) и  $T = 4.2$  К в  $p$ -КРТ наблюдается знакопеременный ФМЭ. Это свидетельствует о наличии наряду с обычным „нормальным“ еще и „аномального“ (отрицательного) ФМЭ. Последний может возникнуть только при появлении в приповерхностной области образца положительного пространственного заряда, который будет создавать поле, затягивающее неосновные носители заряда назад к освещенной поверхности [6]. Достаточно узкий температурный диапазон существования аномалий ( $T < 10$  К) и их зависимость от интенсивности возбуждения свидетельствуют о том, что пространственный заряд возникает в результате захвата дырок на некоторые мелкие приповерхностные примесные уровни. Мелкие доноры в КРТ ионизованы даже при самых низких температурах. Поэтому центрами захвата дырок могут быть только мелкие акцепторы с глубиной залегания не более 1–1.5 мэВ.

Специальный эксперимент с применением одноосной упругой деформации показал, что указанные центры действительно являются акцепторами, уровни которых формируются состояниями валентной зоны. Упругая направленная деформация  $P$ , как известно, снимает вырождение валентной зоны в точке  $k = 0$ , перемещивая при этом состояния легких и тяжелых дырок. Эффективная масса дырок в верхней из расщепившихся подзон оказывается значительно меньше исходной массы тяжелых дырок. В результате энергия термической ионизации мелкого водородоподобного акцептора, созданного кулоновским примесным потенциалом, заметно уменьшается. С другой стороны, и в модели потенциала нулевого радиуса энергия ионизации акцепторного уровня вследствие расщепления валентной зоны также должна уменьшаться [8]. Именно такую модель уровня мы будем рассматривать далее.

В эксперименте аномалии ФМЭ исчезали уже при значениях упругого напряжения  $P \approx 1$  кбар ( $T = 4.2$  К). Такое значение  $P$  мало, для того чтобы термически ионизовать электрически активное состояние вакансии, ответственное за концентрацию дырок в валентной зоне (состояние  $A^0$ ). Однако оно оказывается вполне достаточным для „ионизации“ обнаруженного мелкого акцепторного уровня с энергией 1–1.5 мэВ.

В другом контрольном эксперименте была применена дополнительная стационарная подсветка с той же длиной волны, что и модулированное излучение, на частоте модуляции которого 40–400 Гц записывался сигнал ФМЭ. Выяснилось, что по отношению к перезарядке акцепторов воздействие стационарной подсветки и модулированного излучения идентичны. Варьируя



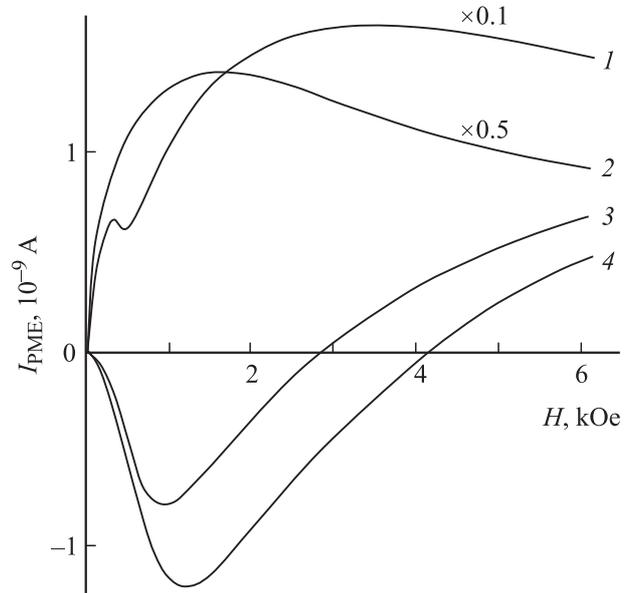
**Рис. 2.** Магнитополевые зависимости тока ФМЭ,  $I_{\text{ФМЭ}}(H)$ , для образца 2 при интенсивности модулированного излучения  $J_{\sim} \approx 5 \cdot 10^{14}$  квант/см $^2 \cdot$  с ( $\lambda = 0.63$  мкм) с добавлением подсветки  $J_{\text{add}}$ .  $J_{\text{add}}$ : 1 — 0, 2 —  $0.25J_0$ , 3 —  $0.60J_0$ , 4 —  $J_0$ .  $J_0 \approx 5 \cdot 10^{16}$  квант/см $^2 \cdot$  с ( $\lambda = 0.63$  мкм).  $T = 4.2$  К.

интенсивность подсветки при постоянной слабой интенсивности модулированного излучения, можно полностью управлять видом полевой зависимости ФМЭ, включая и смену знака (рис. 2).

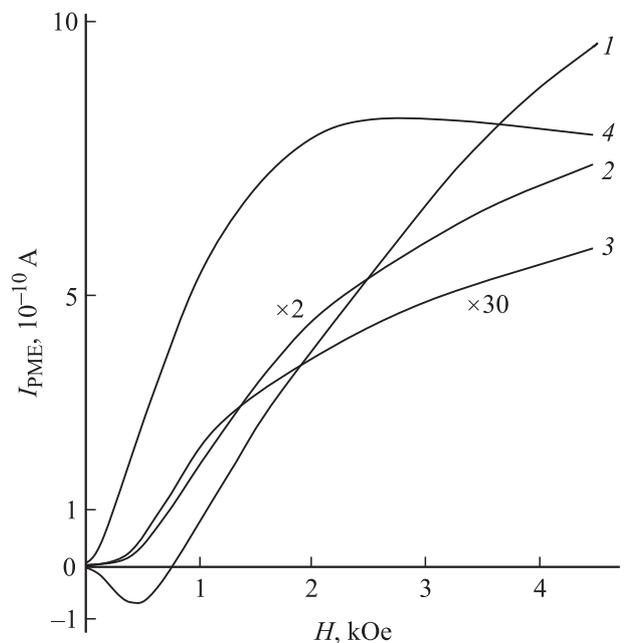
Если исходить из экспериментального значения фотомагнитного тока, простая оценка поверхностной плотности заряда, необходимой для смены знака ФМЭ, дает величину  $\sim 10^{13}$  см $^{-2}$ . Такую большую плотность не могут обеспечить чисто поверхностные состояния. Однако необходимая плотность заряда может быть достигнута, если акцептор принадлежит не поверхности, а объему кристалла. Действительно, в этом случае перезарядка акцепторов излучением будет распространяться в глубь образца на несколько атомных слоев (хотя бы на глубину, равную обратному коэффициенту поглощения  $\alpha^{-1}$ ). Таким образом, появление аномалий может быть объяснено наличием некоторого, ранее не известного акцептора, принадлежащего не поверхности, а объему кристалла.

Важно отметить, что описанные выше аномалии ФМЭ наблюдаются в различных кристаллах  $p$ -КРТ, разного происхождения и после разных технологических процедур, но при одном неперменном условии: все они должны быть „легируемыми“ именно вакансиями ртути в достаточной концентрации (см. рис. 3 и таблицу). Аномалии ФМЭ наблюдаются и в достаточно однородных пленках  $p$ -КРТ, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, в которых концентрация дырок обеспечивается опять-таки наличием  $V_{\text{Hg}}$  (рис. 4). С другой стороны, аномалии практически отсутствуют в наиболее „чистых“ относительно  $V_{\text{Hg}}$  кристаллах  $p$ -КРТ даже при максимальных в эксперименте интенсивностях внешнего

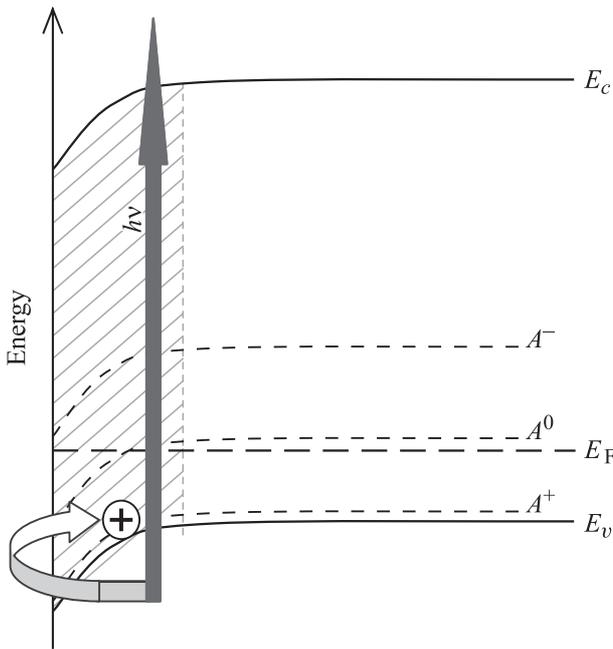
излучения (рис. 3, кривая 1). Наконец, аномалии ФМЭ отсутствуют в  $p$ -КРТ, специально легированном мелкой однозарядной акцепторной примесью: например, Си (рис. 3, кривая 2). Таким образом, рассматриваемым ак-



**Рис. 3.** Магнитополевые зависимости тока ФМЭ,  $I_{\text{ФМЭ}}(H)$ , при  $T = 4.2$  К и интенсивности возбуждающего излучения  $J_{\sim} \approx 5 \cdot 10^{16}$  квант/см $^2 \cdot$  с ( $\lambda = 0.63$  мкм) для образцов  $p$ - $Cd_xHg_{1-x}Te$  1 (1), 2 (3), 3 (2), 4 (4).



**Рис. 4.** Магнитополевые зависимости тока ФМЭ,  $I_{\text{ФМЭ}}(H)$ , для структуры  $p$ - $Cd_xHg_{1-x}Te/CdTe/GaAs$  ( $x = 0.22$ ,  $p = 8.6 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ ) при разных значениях температуры  $T$  и интенсивности излучения  $J_{\sim}$ : (1-3) —  $T = 4.2$  К,  $J_{\sim} = J_0$  (1),  $0.25J_0$  (2),  $0.3J_0$  (3). 4 —  $T = 20$  К,  $J_{\sim} = J_0$ .  $J_0 \approx 5 \cdot 10^{16}$  квант/см $^2 \cdot$  с ( $\lambda = 0.63$  мкм).



**Рис. 5.** Схематическое изображение энергетических уровней  $V_{\text{Hg}}$  и механизма перезарядки уровня  $A^+$  излучением ( $h\nu$ ) в  $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ . Заштрихована пространственная область перезарядки вакансий.  $E_c, E_v$  — края зоны проводимости и валентной зоны,  $E_F$  — уровень Ферми.

цептором не может быть какая-либо неконтролируемая примесь акцепторного типа.

Все изложенные выше факты свидетельствуют о том, что за перезарядку ответственны именно вакансии ртути. Схема энергетических уровней  $V_{\text{Hg}}$  и механизма перезарядки уровня  $A^+$  излучением показаны на рис. 5.

Обратимся к теоретическому рассмотрению энергетических уровней вакансий  $V_{\text{Hg}}$ . Молекулярная модель вакансии в ковалентном полупроводнике с учетом многоэлектронных эффектов приводит к сложной картине вырожденных уровней для различных зарядовых состояний вакансии [9]. Однако отсутствие информации о конкретном виде потенциала вакансии делает эти результаты малопригодными для сравнения с экспериментом. Теоретическое описание состояния  $V_{\text{Hg}}$ , проведенное в [5] в рамках модели эффективной массы, показало, что в  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  вакансии  $V_{\text{Hg}}$  могут создавать три системы уровней в запрещенной зоне: невырожденный уровень  $A^-$  (энергия связи  $\sim 32$  мэВ), четырехкратно вырожденный  $A^0$  с энергией связи  $\sim 16$  мэВ и четырехкратно вырожденный  $A^+$  с энергией связи 3–4 мэВ.

Однако соответствие полученных значений для глубоких уровней экспериментальным данным следует считать скорее удачным совпадением, поскольку оба известных уровня  $V_{\text{Hg}}$  — намного более глубокие, чем это допускает кулоновская модель. Состояние же  $A^+$  для дырки, локализованной на нейтральном дефекте, в рамках такой модели вообще может быть получено лишь с привлечением обменного взаимодействия.

Поэтому для вакансии ртути, на наш взгляд, более логично использовать модель узкой и глубокой ямы с потенциалом  $U_0$  и радиусом  $r$  порядка постоянной решетки. Как известно (см., например, [10]), при выполнении условия

$$\frac{9\pi^2}{4} < \frac{2m_h U_0 r^2}{\hbar^2} \leq \frac{25\pi^2}{4} \quad (1)$$

( $m_h$  — эффективная масса тяжелой дырки) в такой потенциальной яме могут существовать два энергетических уровня, положение которых может быть найдено как решение системы соответствующих трансцендентных уравнений. На более глубокий уровень могут быть захвачены две дырки, энергия кулоновского взаимодействия между ними  $\sim e^2/\epsilon r$  ( $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость кристалла) обусловит расщепление уровня и появление, таким образом, двух уровней  $V_{\text{Hg}}$ . Энергия третьей дырки, локализованной на ближайшем к валентной зоне уровне, будет модифицирована взаимодействием с двумя другими дырками.

Переход от сферической симметрии ямы к реальной симметрии усложнит задачу, однако сохранит применимость приведенных выше аргументов в определенном диапазоне значений  $U_0$  и  $r$ ; в глубокой и узкой яме могут существовать уровни, которые удерживают три дырки. При этом энергия третьего уровня будет зависеть от полного момента системы трех дырок.

Оценки (расчеты будут опубликованы отдельно) показывают, что при параметре потенциальной ямы дефекта  $U_0 \approx 4\text{--}5$  эВ и  $r$ , близком к постоянной решетки, могут реализоваться состояния, отвечающие по порядку величин двум углубленным уровням вакансии ртути, а также уровню  $A^+$  с весьма малой энергией связи,  $\sim 2$  мэВ (реально наблюдаемую величину уменьшает также размытие уровня  $A^+$  с учетом неоднородности кристалла прежде всего за счет флуктуаций состава). Поэтому уровни остаются ионизованными вплоть до весьма низких температур (по крайней мере до 4.2 К) и при этом могут проявлять себя как уровни захвата при  $T < 10$  К. Уровни могут накапливать положительный заряд в приповерхностном слое толщиной, приблизительно равной обратному коэффициенту поглощения  $\alpha^{-1}$  или диффузионной длине  $L_d$  (для определенности примем  $\alpha^{-1} < L_d$ ). Плотность такого заряда, отнесенного к единице освещенной поверхности, можно приближенно оценить из соотношения

$$n_{A^+}^* \approx (N_{V_{\text{Hg}}})^{2/3} \alpha^{-1} / l_0 \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}, \quad (2)$$

где  $N_{V_{\text{Hg}}}$  — объемная концентрация вакансий,  $N_{V_{\text{Hg}}} \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $l_0$  — постоянная решетки. Такой пространственный заряд является достаточным для того, чтобы создать необходимый для смены знака ФМЭ приповерхностный изгиб зон.

Понятно, что в отсутствие внешнего излучения уровень  $A^+$  остается незаполненным и не проявляется в эксперименте. Не наблюдается аномальный ФМЭ и

тогда, когда при более высокой температуре или вследствие приложенного одноосного сжатия уровень  $A^+$  оказывается ионизованным или резонансным [7].

В заключение отметим, что совокупность приведенных выше экспериментальных фактов, находящихся в хорошем соответствии с расчетными оценками, можно считать первым доказательством существования уровня  $A^+$  вакансии ртути в соединениях  $Cd_xHg_{1-x}Te$ .

## Список литературы

- [1] H.R. Vyduyanath. J. Electrochem. Soc., **128**, 2609 (1981).
- [2] В.И. Туринов. ФТП, **38**, 1129 (2004).
- [3] L.Z. Sun, X.S. Chen, Y.L. Sun, X.G. Zhou, Zh.J. Quan, He Duan, Wei Lu. Phys. Rev. B, **73**, 195 206 (2006).
- [4] И.И. Ижнин, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, Ю. Г. Сидоров, В.С. Варавин, М. Поцяск, К.Д. Мынбаев. Письма ЖТФ, **34** (22), 64 (2008).
- [5] В.В. Богобаящий ФТП, **35**, 34 (2001).
- [6] С.М. Городецкий, Н.С. Жданович, Ю.И. Равич. ФТП, **7**, 1270 (1973).
- [7] С.Г. Гасан-заде, М.В. Стриха, Г.А. Шепельский. ФТП, **42**, 431 (2008).
- [8] M. Strikha, F. Vasko. Phys. Status Solidi B, **181**, 447 (1994).
- [9] М. Ланно, Ж. Бургуен. *Точечные дефекты в полупроводниках* (М., Мир, 1984).
- [10] А.С. Давыдов. *Квантовая механика* (М., Наука, 1963).

Редактор Л.В. Шаронова

## Evidence of the third level ( $A^+$ ) of mercury vacancy in $Cd_xHg_{1-x}Te$

S.G. Gassan-zade, M.V. Strikha, G.A. Shepelskii

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kyiv, Ukraine

**Abstract** A hitherto unknown shallow acceptor state (with binding energy  $\sim 1$  meV) was observed in the  $Cd_xHg_{1-x}Te$  compound. This state belongs not to an impurity, but to an intrinsic defect of semiconductor crystal. Basing on experimental data analysis a conclusion have been made that this state is a mercury vacancy  $V_{Hg}$  third level, formed due to capture of an additional hole by a neutral acceptor ( $A^+$  state).