УДК 546.48'711'24

ISSN 1729-4428

Є.С. Никонюк[2], З.І. Захарук[1], Г.І. Раренко[1], М.О. Ковалець[2], В.Л. Шляховий[2], О.В. Галочкін[1]

Глибокі центри в кристалах $Cd_{1-X}Mn_XTe$, легованих домішкою Sn

[1]Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул.. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна, E-mail: microel@chnu.cv.ua
[2]Український державний університет водного господарства і природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33000, Україна, E-mail: semirivne@mail.ru

Досліджені температурні залежності питомого опору та постійної Холла в кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$:Sn з різним вмістом Mn (x = 0,2÷0,4). Встановлено, що легування домішкою олова супроводжується підвищенням питомого опору на декілька порядків і утворенням глибоких центрів, енергетичні рівні яких лежать біля середини забороненої зони.

Ключові слова: телурид кадмію, легування, глибокі акцептори, питомий опір.

Стаття поступила до редакції 11.05.2005; прийнята до друку 30.05.2005.

Відомо [1, 2], що при легуванні кристалів телуриду кадмію амфотерними домішками олова та германію вводяться глибокі донори чи акцептори, енергетичні рівні яких лежать біля середини забороненої зони. Таке легування забезпечує досить високу фоточутливість матеріалу, зумовлену центрами повільної рекомбінації, які пов'язані із вказаними домішками. Слід очікувати, що вказані особливості будуть зберігатись в кристалах твердих розчинів на основі CdTe, зокрема в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (КМТ), легованого домішкою Sn.

Для виготовлення сплавів використовували вихідні матеріали такої чистоти: Mn – 99,999%, Cd і Te – 99,9999%. Сплавлення і вирощування кристалів проводили у вакуумованих кварцових ампулах, покритих піролітичним графітом. Домішку Sn в концентрації $N_{Sn} = 8{,}5\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ загружали в ампулу разом із вихідними компонентами Cd, Te і Mn. Для одержання рівномірного розподілу ізовалентних компонентів проводили довготривалий синтез і примусове перемішування розплаву. Лінійність зміни x вздовж злитку досягається часом синтезу $Cd_{1-x}Mn_xTe$ не менше 70 год [3]. Негативним фактором при одержанні сплавів, що містять марганець, є їх взаємодія з матеріалом кварцової ампули. Тому проведення довготривалого синтезу, особливо для $x > 0{,}25$ часто приводило до її пошкодження.

Вирощування кристалів проводили методом Бріджмена. Модифікація цього методу розроблялась з врахуванням властивостей телуриду кадмію і його твердих розчинів з метою отримання злитків з високою структурною досконалістю. Для вирощування кристалів модифікованим методом Бріджмена використовувались установки двох типів. В першому випадку був використаний нерухомий нагрівач, що забезпечував градієнт температури на фронті кристалізації 10^{-15} град/см. Ампулу, закріплену на стальному тросі, опускали в температурному полі зі швидкістю 2 ÷ 5 мм/год. При переміщенні ампули відносно нерухомого нагрівача неможливо позбутися її вібрації, мікророзкачування та інших порушень монотонності руху, що негативно впливає на структуру вирощеного кристалу. В другому випадку нагрівач переміщувався відносно нерухомої ампули. Для стабілізації руху вага нагрівача врівноважувалася двома масивними противагами. Для попередження розкачування нагрівач був зв'язаний з нерухомою рейкою системою роликів. В рухомому нагрівачі порушення монотонності руху усуваються завдяки великій масі, направляючій рейці та демпферуючій дії роликів. Кристали вирощенні установці з рухомим нагрівачем виявилися більш структурно досконалими і однорідними.

Електрофізичні виміри проводилися на механічно відполірованих монокристалічних зразках в формі прямокутного паралелепіпеда розмірами: 12×2×1,5 мм^3, які вирізались з різних ділянок вирощених кристалів. Для позначення положення зразка у злитку, користувалися приведеною осьовою координатою $g = \frac{y}{l}$, де y – відстань від початку злитка, l – повна довжина злитка. Струмові і зондові

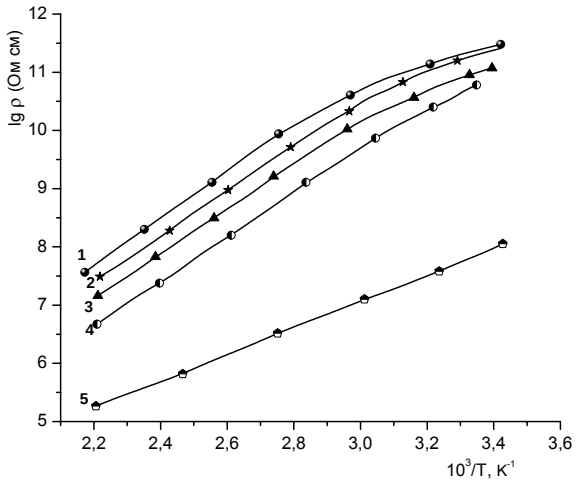

Рис. 1. Температурна залежність питомого опору зразків: 1, 2 – КМТ:Sn (x=0,2), g = 0,8; 0,15, відповідно; 3, 4 – КМТ:Sn (x=0,4), g = 0,8; 0,2, відповідно; 5 – КМТ (x=0,3), g = 0,5.

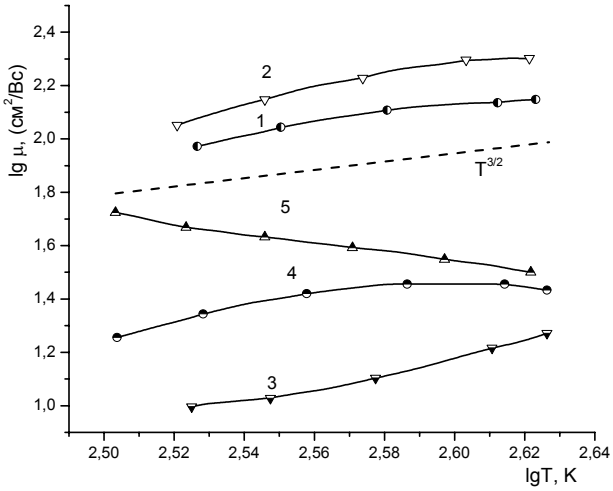

Рис 2. Температурна залежність рухливості носіїв в кристалах КМТ:Sn. Нумерація кривих відповідає рис. 1 і табл. 1.

контакти (дві симетричні бокові пари) до зразків виготовляли за допомогою осадження міді з краплі $CuSO_4$ на свіжоочищену контактну площадку [7]. Напругу на зондових контактах і послідовному еталонному опорі вимірювали електрометричним методом. Фінішна обробка поверхні зразків і конструкція вимірювальної установки забезпечували відсутність шунтування поверхнею чи елементами установки при $R<10^{12}$ Ом. Кріостатний блок дозволяв проводити вимірювання питомої електропровідності (σ) і коефіцієнту Холла (R_x) в області від 290 до 454 К, при індукції магнітного поля ~ 0,5 Тл. Концентрацію носіїв заряду p(n) та їх рухливість $\mu_p(\mu_n)$ розраховували за формулами:

$$p(n)=(e\cdot R_x)^{-1}, \quad \mu_p(\mu_n)=\sigma\cdot R_x,$$

тобто холл-фактор приймали рівним одиниці.

На рис. 1 представлені температурні залежності питомого опору ρ кристалів КМТ, легованих Sn, а також, для порівняння, нелегованого КМТ (x=0,3). Видно, що при $\rho\geq10^{10}$ Ом·см для усіх легованих зразків має місце відхилення від експоненційного закону залежності ρ від $10^3/T$. Можливо, це пов'язано із шунтуючою дією поверхні зразків після механічної обробки. Екстраполяція експоненційних ділянок до 300 К для зразків 1 і 2 дає досить велике значення $\rho = (1{,}1 \div 2{,}5)\cdot10^{12}$ Ом·см , а для зразків 3 і 4 $\rho = (1{,}0 \div 5{,}5)\cdot10^{11}$ Ом·см. Із порівняння нахилів кривих для легованих зразків 1-4 і нелегованого зразка 5 випливає, що в легованих зразках провідність контролюється центрами, енергетичні рівні яких залягають глибше, ніж в нелегованому зразку КМТ.

У зв'язку з високим опором зразків, надійні дослідження ефекту Холла можна було провести лише при підвищених температурах T>330 K. В результаті досліджень встановлено, що при x=0,2 (зразки 1 і 2) спостерігається електронна провідність, а при x=0,4 (зразки 3 і 4) – діркова. На основі аналізу температурних залежностей коефіцієнту Холла в моделі компенсованого напівпровідника розрахували енергію активації εA (табл.), яка визначає положення донорних чи акцепторних рівнів відносно країв

Таблиця

Основні характеристики зразків: 1, 2 – КМТ:Sn (x=0,2); 3, 4 – КМТ:Sn (x=0,4); 5 – КМТ (x=0,3).

Зразки	x	Тип провід-ності	ε_a, еВ	E_g^0, еВ	E_g^{300}, еВ	E_c-$E_д$, E_A-E_V, еВ T = 420К	E_c-F, F-E_V, еВ T=420К	E_g^{420}, еВ розрах.	μ_n (μ_p), см²/ В·с T=420 К
1	0,2	n	0,87	1,89	1,75	0,78	0,76	1,69	205
2	0,2	n	0,87	1,89	1,75	0,78	0,78	1,69	145
3	0,4	p	0,86	2,19	2,02	0,77	0,71	1,95	26
4	0,4	p	0,86	2,19	2,02	0,77	0,74	1,95	18
5	0,3	p	0,54	2,04	1,88	0,48	0,62	1,82	31

відповідних зон при 0 К. Для розрахунків використовували значення ширини забороненої зони кристалів КМТ при 0 К (E_g^0) і 300 К (E_g^{300}), приведені в роботах [4], [5] та значення ефективних мас густини станів $m_n^*=0{,}11m_0$, $m_p^*=0{,}63m_0$ для телуриду кадмію [6]. Крім того, припускали лінійну температурну залежність ширини забороненої зони $E_g = E_g^0 - бT$ і енергії активації $e_a = e_a^0 - б\frac{e_a^0}{E_g^0}T$, де температурний коефіцієнт α приймали рівним $4\cdot10^{-4}$ eB/K. Оскільки найбільш надійні результати визначення концентрації носіїв заряду отримані при високій температурі, то в таблиці наведені розраховані значення ширини забороненої зони Eg і положення енергетичних рівнів відносно країв відповідних зон (E_C-$E_Д$, E_A-E_V) при 420 К. В таблиці приведено також положення рівня Фермі (E_C-F, F-E_V) при 420 К.

Результати досліджень свідчать про те, що при легуванні оловом кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ утворюються додаткові центри: донори при x = 0,2 і акцептори при x = 0,4. При цьому, як і у випадку CdTe:Sn, енергетичні рівні донорів лежать поблизу середини забороненої зони. Твердження про введення акцепторів не є категоричним, оскільки спостережувані акцепторні рівні при E_V + 0,77 еВ можуть бути зумовлені неконтрольованими домішками, слабокомпенсованими донорами, введеними за рахунок домішки Sn (рівень Фермі лежить дещо нижче від рівнів акцепторів).

Дискусія про природу спостережуваних центрів поки що є передчасною. Відмітимо лише, що ці центри можуть забезпечити домішкову фоточутливість матеріалу в області 1 ÷ 1,5 мкм. Необхідно звернути увагу на суттєве пониження рухливості носіїв заряду в зразках КМТ:Sn у порівнянні із зразками CdTe:Sn і КМТ-нелегованим (рис. 2). Відмітимо, що в нелегованих кристалах КМТ (x = 0,1÷0,5), вирощених з тих же вихідних матеріалів, температурні залежності рухливості дірок, по-перше, вказують на несуттєвий вклад домішкового розсіювання при T ≥ 300 К, а по-друге, не дають підстав очікувати зміни ефективної маси дірок за рахунок росту ширини забороненої зони з ростом вмісту Mn. З пониженням температури в досліджуваних зразках КМТ:Sn рухливості як електронів, так і дірок зменшуються сильніше ніж при домішковому розсіюванні, що може свідчити про існування дрейфових бар'єрів для носіїв. Можливо, наявність бар'єрів зумовлена двійниковими границями, характерними для кристалів КМТ при x > 0,15. Не виключено, що спостережувана температурна активація фотопровідності при 300 К пов'язана не з перезарядкою центрів, а з пониженням висоти дрейфових бар'єрів за рахунок екрануючої дії нерівноважних носіїв струму.

Висновки

Легування кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (x = 0,2÷0,4) домішкою олова забезпечує значне підвищення питомого опору кристалів як при кімнатній, так і при високих температурах. При цьому вводяться глибокі центри, енергетичні рівні яких лежать біля середини забороненої зони. Температурна залежність рухливості носіїв заряду в легованих кристалах вказує на існування дрейфових бар'єрів.

Никонюк Є.С. – к.ф.-м.н., професор;
Захарук З.І. – ст.н.с.;
Раренко Г.І. – к.ф.-м.н., ст.н.с.;
Ковалець М.О. – к.ф.-м.н., доцент;
Шляховий В.Л. – старший викладач;
Галочкін О.В. – аспірант.

[1] O. Panchuk, A. Savitskiy, P. Fochuk et al. IV group dopant compensation effect in CdTe // *J. Cryst. Growth*., **197**, pp .607-611 (1999).
[2] Savitsky A.V., Parfenjuk O.A., Ilashchuk M.I., Ulyanitsky K.S., Savchuk A., Gorley P. Photoelectric properties of CdTe:Sn semiconductor crystals // *Optical materials,* **18(**1), pp. 167-169 (2001).
[3] Захарук З.І., Горбунов В.В., Дремлюженко С.Г., Стецько Ю.П., Раренко І.М. Розподіл Mn у кристалах твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ // *Науковий вісник Чернівецького державного університету*, вип. 66, Фізика, Електроніка. – Чернівці, сс. 88-90 (1999).
[4] А.И. Власенко, В.Н. Бабенцов, С.В. Свечников и др. Акцепторы в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (x≤0,1) // *ФТП*, **31**(8), сс. 1017-1020 (2001).
[5] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерек и др. Оптическая ширина запрещенной зоны полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ // *ФТП*, **35**(8), сс. 937-940 (2001).
[6] K.Zanio. Cadmium Telluride // *Semicond. and Semimet*., **13**, p. 235 (1978).
[7] В.П. Заячкивский, М.А.Ковалец, Н.И.Кучма и др. Получение омических контактов к образцам p-CdTe // *ПТЭ*, **5**, сс. 211-212 (1984).

Ye.S. Nikonyuk[2], Z.I. Zakharuk[1], A.I. Rarenko[1], M.O. Kovaletz[2], Vya.L. Shlyakhoviy[2], O.V. Galochkin[1]

Deep centers in Sn-doped $Cd_{1-X}Mn_XTe$ crystals

[1] 'Yuriy Fedkovich' Chernivtsi National University, 2, Kotsyubynskiy Str., Chernivtsi, 58012,Ukraine, E-mail: microel@chnu.cv.ua
[2]Ukrainian State University of Water Handling Facilities and Nature Management, 11, Soborna Str., Rivne, 33000, Ukraine, e-mail: semirivne@mail.ru

The temperature dependencies of specific resistance and Hall constant in $Cd_{1-x}Mn_xTe$+Sn crystals with different Mn content have been investigated. It was found that Sn impurity doping is accompanied by specific resistance increasing on several orders and deep center formation, which energy levels lie near band gap middle.