

©1995 г.

ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$

П.Н.Букивский, Ю.П.Гнатенко, А.Х.Рожко

Институт физики Академии наук Украины,
252650, Киев, Украина

(Получена 16 мая 1994 г. Принята к печати 5 октября 1994 г.)

В области температур (4–70) К проведены сравнительные исследования темновой проводимости и спектров фотопроводимости нелегированных и легированных кобальтом кристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ (концентрация Co порядка 10^{17} см^{-3}). Обнаруженные особенности температурных зависимостей и спектрального распределения фоточувствительности объясняются тем, что примесь Co обуславливает дополнительный захват и рекомбинацию дырок, уменьшение количества собственных структурных дефектов, а также усиление собственных полумагнитным полупроводникам магнитополяронных эффектов.

Характерной особенностью полумагнитных полупроводников является наличие обменного взаимодействия между спинами электронов, локализованных на $3d$ -оболочке магнитной компоненты кристаллов, и спинами свободных или связанных носителей. Наличием такого взаимодействия объяснялся ряд особенностей проводимости полумагнитных полупроводников [1–3]. С другой стороны, в полупроводниковых кристаллах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, активированных элементами группы железа, прежде всего Co и Ni, обнаруживается существенное влияние таких элементов на различные свойства кристаллов [4].

В настоящей работе исследуется влияние примеси Co на темновую проводимость и фотопроводимость (ФП) кристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ в низкотемпературном интервале ($\lesssim 70$ К). Для исследования использовались образцы, выколотые в виде прямоугольных параллелепипедов из массивных, выращенных методом Бриджмена, монокристаллов. Примесь Co с концентрацией 10^{17} см^{-3} вводилась при их выращивании. Контакты изготовлялись путем осаждения меди из электролита CuSO_4 на торцевые грани образцов, к которой при помощи олова припаивались медные проводники. Внешнее напряжение, соответствующее напряженности поля 100 В/см, прикладывалось от источника ТЕС-9. Регистрация темнового тока и фототока осуществлялась работающими в токовом режиме электрометром У5-9 и (или) самописцем К-100. В качестве спектрального прибора использовался монохроматор МДР-6, а источником света служила лампа накаливания КГМ-100.

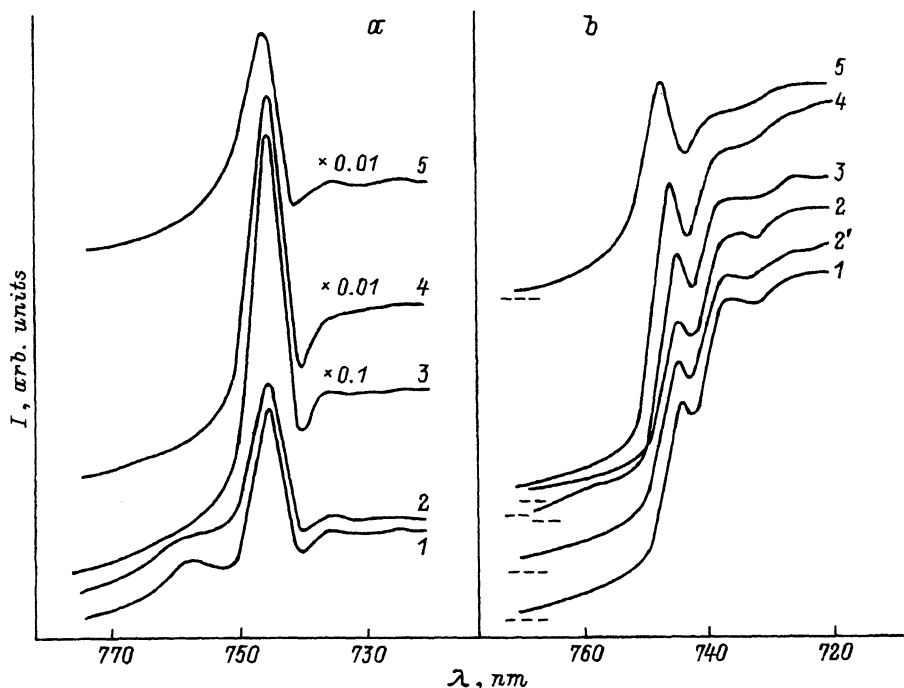


Рис. 1. Спектры фотопроводимости кристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ (а) и $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$ ($N_{\text{Co}} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (б) при различных температурах T, K : 1 — 4.5, 2' — 7, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40. Темновой ток кристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$ относительно соответствующего спектра фотопроводимости показан пунктирными линиями.

На рис. 1 приведены спектры ФП кристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ (а) и $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$ (б), полученные при различных температурах. Как видно из рисунка, спектры а и б качественно подобны в области длин волн $\lambda < 750 \text{ нм}$. В этом интервале наблюдается несколько максимумов. Структура спектра как качественно, так и количественно подобна структуре, наблюдаемой при низких температурах в спектре ФП кристаллов CdTe p -типа [5]. В соответствии с [5] наиболее длинноволновый максимум ФП $\lambda = 744 \text{ нм}$ (рис. 1, б, кривая 1) может быть связан с развалом экситонов, появляющихся в кристалле при поглощении света без участия фононов. Более коротковолновые максимумы ($\lambda \approx 736, 726 \text{ нм}$), расположенные на фоне ФП, обусловленной зона-зонными переходами, соответствуют экситонным переходам с испусканием продольных оптических (LO) фононов. Очевидно, как и для случая CdTe [5,6], основным механизмом образования носителей из экситонов следует считать их диссоциацию на дефектах с переводом лишь одного из носителей в зону разрешенных энергий. В то же время относительный рост максимума с ростом температуры указывает и на термическую диссоциацию экситонов.

Следует отметить, что энергетические положения свободных экситонов, определенных из спектров отражения, несколько не совпадают с положениями максимумов в спектре ФП, что, очевидно, обусловлено влиянием поверхностной рекомбинации [7].

Основные отличия спектров ФП легированных Со и нелегированных кристаллов обнаруживаются в области длин волн $\lambda > 750$ нм. В кристаллах $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$, не содержащих Со, при температурах (4.5–10) К наблюдается максимум вблизи $\lambda = 760$ нм, что соответствует энергии $E_g - 0.05$ эВ (E_g — ширина запрещенной зоны), в то время как в спектрах ФП легированных кристаллов такой максимум не наблюдается. Кроме того, характерным для $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$ является отсутствие фототока в области длин волн $\lambda > 780$ нм, где, как показано на рис. 1, *b*, величина фототока сравнима с темновым током, т.е. кристаллы практически не фоточувствительны (значения темнового тока при соответствующих температурах показаны пунктирной линией). В нелегированных кристаллах в этой области спектра вплоть до $\lambda = 900$ нм (более длинноволновая область спектра нами не исследовалась) величина фототока в несколько раз превышала темновой ток при всех температурах измерений. Согласно [1,3], фототок в области $\lambda > 750$ нм обусловлен переходами на акцепторные уровни, при этом фотопроводимость является монополярной и определяется свободными дырками [3]. Отсутствие фототока при $\lambda > 780$ нм в легированных Со кристаллах не может быть связано с дополнительным, не приводящим к образованию свободных носителей, поглощением, обусловленным переходами между уровнями незавершенной 3*d*-оболочки ионов Со, поскольку ближайшее поглощение, связанное с такими переходами, расположено в области $\lambda > 810$ нм [8].

Исследования зависимостей сопротивления R кристаллов от температуры T показали, что темновая проводимость носит активационный характер с энергией активации 0.05 и 0.15 эВ для нелегированных и легированных кристаллов соответственно. Большая величина энергии термической активации темновой проводимости в легированных Со кристаллах, а также отсутствие максимума ФП при $\lambda = 760$ нм, отдаленного от края фундаментального поглощения на 0.05 эВ, указывает на стимулированное Со изменение энергетической структуры в запрещенной зоне $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$. Очевидно, как и для кристаллов CdTe [9], введение Со в $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ сопровождается уменьшением количества структурных дефектов, прежде всего вакансий Cd (V_{Cd}), ответственных за акцепторные уровни $E_v + 0.05$ эВ [10] и $E_c - 0.05$ эВ (согласно [10], это комплекс $V_{\text{Cd}}-\text{Cl}_{\text{Te}}$, проявляющийся в спектрах ФП нелегированных кристаллов). Полученная из темновой проводимости энергия активации в легированных Со кристаллах (0.15 эВ) может быть связана с более глубоким акцептором с энергией $E_v + 0.15$ эВ. Очевидно, в кристаллах $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$, как и в CdTe [10], эти акцепторные уровни обусловлены межузельными атомами Те (Te_i). Уменьшение количества V_{Cd} при легировании Со кристаллов приводит к проявлению более глубокого акцептора $E_v + 0.15$ эВ, что и вызывает изменение энергии активации темновой проводимости легированных кристаллов.

На рис. 2 представлены температурные зависимости темнового сопротивления нелегированных (кривая 3) и легированных Со кристаллов (кривая 1) в нулевом внешнем магнитном поле, а также во внешнем магнитном поле напряженностью $H \simeq 3$ кЭ (кривые 3' и 1') соответственно. Кривые 2 и 2' представляют температурные зависимости сопротивления освещенных, легированных Со кристаллов при $H = 0$ и

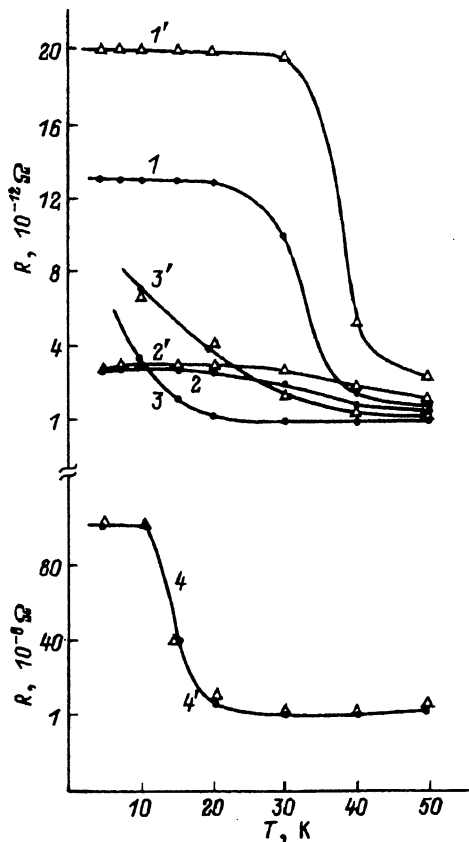


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления R кристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ (3, 3') и $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$ (1, 1'), а также сопротивления освещенных кристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ (4, 4') и $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$ (2, 2'). Кривые 1'–4' соответствуют зависимостям $R(T)$, полученным во внешнем магнитном поле $H = 3 \text{ кЭ}$.

$H \neq 0$ соответственно. Аналогичные зависимости для нелегированных кристаллов практически совпадают (кривые 4 и 4'). Как видно из рисунка, с понижением температуры наблюдается резкий рост сопротивления как легированных Co, так и нелегированных кристаллов. При этом рост сопротивления кристаллов, содержащих Co, начинается при более высоких температурах. Аналогичное поведение сопротивления обнаруживается и для освещенных кристаллов. Помещение кристаллов в магнитное поле сопровождается увеличением их сопротивления и смещением границы его крутого роста в сторону высоких температур. Сопротивление освещенных кристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ практически не изменяется, а легированных Co — несколько возрастает.

Приведенные зависимости $R(T)$ могут быть объяснены с точки зрения образования в кристаллах связанных магнитных поляронов (МП), которые возникают вследствие обменного взаимодействия между спинами локализованных на акцепторах носителей и спинами электронов $3d$ -оболочки ионов Mn. Положительное магнитосопротивление является характерным для применяемых в эксперименте величин магнитного поля [1,11]. Смещение резкого роста сопротивления в сторону более высоких T при помещении кристаллов в магнитное поле связано с уменьшением флуктуаций намагниченности в слабом магнитном поле, которые могут рассматриваться как дестабилизирующий МП фактор. Разное значение температуры, при которой начинается резкий рост

сопротивления для легированных и нелегированных кристаллов, указывает на большую стабильность МП в $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$. Увеличение стабильности МП при легировании кристалла, очевидно, связано с большей глубиной акцепторных уровней, контролирурующих проводимость и являющихся центрами образования МП. Как отмечено выше в полумагнитных проводниках как и в кристаллах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [9], введение Co сопровождается уменьшением количества катионных вакансий (акцепторов с глубиной залегания 0.05 эВ выше валентной зоны [10]) и, как следствие, проявлением более глубоких акцепторов. В пользу такого предположения свидетельствуют и отмеченные выше отличия спектров ФП легированных и нелегированных кристаллов в области длин волн $\lambda > 750$ нм. Соответствующие оценки, проведенные нами по теории [12], показывают, что характеристическая энергия МП, связанного с более глубоким акцептором, возрастает на величину 0.002 эВ. Это находится в согласии с экспериментальными результатами, приведенными на рис. 2. Можно предполагать, что при температурах, соответствующих максимальным сопротивлениям, носители преимущественно связаны в МП. В такой ситуации проводимость определяется двумя возможными механизмами. Первый из них, прыжковый, контролируется флуктуациями намагниченности, которые при больших флуктуативных магнитных полях стимулируют развал МП и перевод носителей в зону. Второй — туннельный, контролируется межполярными барьерами. Вероятность реализации таких механизмов в активированных Co кристаллах меньшая, чем в неактивированных. Вероятность первого механизма уменьшается в силу большей глубины акцептора, а второго — в силу уменьшения борковского радиуса акцептора, вызванного увеличением глубины залегания акцептора, с которым связывается МП.

О туннельном механизме проводимости при низких T , когда носители в основном связаны в МП, свидетельствует тот факт, что при напряженности электрического поля порядка 100 В/см в кристаллах $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$ при включении освещения белым светом через несколько минут возникал пробой. На сколотой поверхности кристалла между контактами прожигался проводящий обугленный (металлизированный) шнур, в результате чего сопротивление кристаллов становилось равным нескольким Омам и не зависело от T . Образцы становились непригодными для исследований. Очевидно, такой пробой возникает в результате последовательных (каскадных) пробоев межполярных барьеров, которые при освещении сужаются вследствие увеличения количества и размеров полярных областей, рожденных светом в приповерхностной области кристалла.

Положительная величина магнитосопротивления освещенных кристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{Co}$ (рис. 2, кривые 2 и 2') свидетельствует о влиянии полярных эффектов на ФП таких кристаллов в низкотемпературном интервале, в то время как в нелегированных кристаллах такое влияние на ФП практически отсутствует (рис. 2, кривые 4 и 4'). Очевидно, введение Co приводит к стабилизации МП вследствие существенного уменьшения обменного взаимодействия магнитных ионов с рожденными светом свободными дырками, которые, как следует из [13], являются мощным дестабилизирующим фактором спиновой поляризации электронов, локализованных на ионах магнитной подсистемы полумагнитного полупроводника. Уменьшение такого дестабилизиру-

ющего обменного взаимодействия, очевидно, объясняется тем, что при введении Со в кристаллы $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$, как и для кристаллов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [6,14], происходит захват свободных дырок и их рекомбинация на созданных Со примесных центрах. Отсутствие фототока в легированных кристаллах указывает на то, что процесс захвата достаточно эффективный.

Таким образом, легирование кобальтом полумагнитных полупроводников $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ обуславливает дополнительный захват и рекомбинацию свободных дырок, уменьшение количества структурных дефектов, а также усиление характерных для полумагнитных полупроводников магнитополяронных эффектов.

Список литературы

- [1] K. Yamada, M. Lindstrom, A. Heleskivi, R.R. Galazka. Japan. J. Appl. Phys. (suppl. 19-3), **19**, 361 (1980).
- [2] J. Calas, J.P. Lascaray, M. Averous, F.E. Darazi. D. Coquillat. Sol. St. Commun., **54**, 371 (1985).
- [3] A.J. Nadolny, A. Zareba. Acta Phys. Polon. A, **67**, 121 (1985).
- [4] R.K. Agarwal. Indian J. Pure Appl. Phys., **14**, 627 (1976).
- [5] В.С. Вавилов, А.Ф. Плотников, А.А. Соколова. В сб.: *Теллурид кадмия* (М., 1968) с. 59.
- [6] В.С. Вавилов, А.Ф. Плотников, А.А. Соколова. В сб.: *Теллурид кадмия* (М., 1969) с. 69.
- [7] Р.Х. Бьюб. В кн. *Физика и химия соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$* (М., 1970).
- [8] P.N. Bukivsky, Yu.P. Gnatenko, A.Kh. Rozhko, I.A. Farina. Infr. Phys., **29**, 753 (1989).
- [9] П.И. Бабий, Н.П. Гавалешко, Ю.П. Гнатенко, П.А. Скубенко. ФТП, **12**, 2206 (1978).
- [10] F.A. Kroger. Rev. Phys. Appl., **12**, 205 (1977).
- [11] J. Jaroszynski, T. Dielt, M. Saviski, E. Janik. Physika, **117B**, 473 (1983).
- [12] J. Spalek, J. Kossut. Sol. St. Commun., **61**, 483 (1987).
- [13] Б.Л. Гельмонт, В.И. Иванов-Омский, Э.И. Цидильковский. ФТП, **22**, 1888 (1988).
- [14] Д. Кюри, Д.С. Пренер. В сб.: *Физика и химия соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$* (М., 1970).

Редактор Т.А. Полянская

Characteristic features of conductivity of $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$:Co crystals

P.N. Bukivsky, Yu.P. Gnatenko, A.Kh. Rozhko

Institute of Physics, Ukrainian Academy of Sciences, 252650 Kiev, the Ukraine

The dark- and photoconductivity of non- and co-doped $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ crystals were studied at $T < 70$ K. Magnetopolaronic effects were shown to have an influence on the dark- and photoconductivity at temperatures below 30 K. The Co doping of $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ semimagnetic semiconductors led to additional trapping and recombination of holes and decreased the density of intrinsic lattice defects, the magnetopolaronic effects becoming more pronounced.