

Диэлектрическая проницаемость и проводимость на переменном токе полуизолирующих полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$

© П.В. Жуковский, А. Родзик,* Ю.А. Шостак†

Люблинский технический университет, Люблин, Польша

* Ягеллонский университет, Краков, Польша

† Белорусский государственный университет, 220050 Минск, Белоруссия

(Получена 11 июля 1995 г. Принята к печати 25 октября 1996 г.)

Приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и сопротивления на переменном токе соединений $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0.7$), из которых установлено, что дополнительная поляризация соединения обусловлена прыжковой перезарядкой дефектов структуры. Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса и отражения света для этих материалов. Предложена модель, описывающая термически активируемый рост диэлектрической проницаемости полупроводников. Определены основные характеристики и предложена микроскопическая модель структуры дефектов, прыжковая перезарядка которых приводит к росту диэлектрической проницаемости компенсированных полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Введение

При высоких концентрациях дефектов, вносящих глубокие уровни в запрещенную зону, в полупроводниках могут проявляться динамические эффекты, обусловленные прыжковым обменом зарядами между дефектами [1]. Одним из таких эффектов является обнаруженный нами температурно-активируемый рост диэлектрической проницаемости в кристаллах Si, облученного дозами нейтронов более или порядка 10^{18} см^{-2} [2]. Прыжковый обмен электронами между имеющимися в кристалле дефектами приводит к появлению диполей, а следовательно, к росту диэлектрической проницаемости [3]. В бинарных и тройных соединениях дефекты возникают не только в результате облучения, но и в процессе выращивания [4]. Их прыжковая перезарядка также может приводить к росту диэлектрической проницаемости кристаллов.

В данной работе представлена феноменологическая модель, описывающая рост диэлектрической проницаемости сильно дефектных полупроводников, обусловленный прыжковой перезарядкой дефектов, приведены результаты измерений диэлектрической проницаемости и проводимости на переменном токе, а также спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$, что позволило предложить микроскопическую модель структуры дефектов, между которыми происходит прыжковый обмен зарядами.

1. Прыжковый обмен зарядами и диэлектрическая проницаемость сильно дефектных полупроводников

При построении модели будем исходить из того, что в кристалле существует один тип дефектов, которые вносят глубокие уровни в запрещенную зону, а зарядовые состояния дефектов могут принимать значения "0", "+" и "-". Такие дефекты характерны для полупроводников $A^{II}B^{VI}$ [5].

При низких температурах доминирующая часть этих дефектов будет находиться в нейтральном зарядовом состоянии. С ростом температуры может начаться прыжковый обмен зарядами между дефектами. При этом прыжки осуществляются в основном между ближайшими соседями [6]. Средняя длина прыжка $R \simeq N^{-1/3}$, где N — концентрация дефектов. Диполь, возникающий в результате прыжка, имеет момент $p = eR$. Вероятность прыжковой перезарядки определяется, согласно [7]:

$$P(T) = c(\alpha R)^2 \frac{\Delta E}{kT} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

где α — скорость спада волновой функции электрона в потенциальной яме, создаваемой дефектом, ΔE — энергия активации прыжкового обмена зарядами, связанная с энергетическими положениями уровней дефекта в запрещенной зоне и уровнем Ферми, c — коэффициент, определяемый спектром фононов.

Предположим далее, что дефект может находиться в зарядовом состоянии, отличном от 0, некоторое время τ , а затем снова возвращается в нейтральное состояние. Тогда по аналогии с [8] концентрацию дефектов в заряженных состояниях можно оценить следующим образом:

$$N^+ = N^- = \frac{NP(T)\tau}{aP(T)\tau + 1}. \quad (2)$$

В отсутствие электрического поля направления прыжков равновероятны. В электрическом поле с напряженностью E вероятности прыжков по направлению E и против него отличаются на величину $\exp(\pm \frac{eRE}{kT})$.

Таким образом, в объеме кристалла появятся нескомпенсированные диполи, концентрацию которых получим, умножив $P(T)$ в выражении (2) на $\text{sh}(\frac{eRE}{kT})$:

$$N_{\text{dip}} = \frac{NP(T)\tau \text{sh}(\frac{eRT}{kT})}{2P(T)\tau \text{sh}(\frac{eRE}{kT}) + 1}. \quad (3)$$

Используя соотношения $P = N_{\text{dip}}p = N_{\text{dip}}eR$, $P = \epsilon_0\chi E$ и (3), определим дополнительный вклад в диэлектри-

ческую восприимчивость, вызванный прыжковой перезарядкой дефектов:

$$\chi_p = \frac{NP(T)\tau \operatorname{sh}\left(\frac{eRE}{kT}\right)}{\left[2P(T)\tau \operatorname{sh}\left(\frac{eRE}{kT}\right) + 1\right]} \frac{eR}{\varepsilon_0 E}. \quad (4)$$

В случае слабых полей выражение (4) упрощается:

$$\chi_p = \frac{NP(T)\tau e^2 R^2}{\varepsilon_0 kT}. \quad (5)$$

При $P(T)\tau \ll 1$ произведение $NP(T)\tau$, согласно (2), является полной концентрацией диполей (в отличие от (3), где дана концентрация нескомпенсированных диполей). Тогда

$$\chi_p = \frac{N^+ e^2 R^2}{\varepsilon_0 kT} \quad (6)$$

и χ_p с точностью до коэффициента 3 совпадает с величиной, определяемой формулой Дебая–Ланжевена [9]

$$\chi = \frac{Ne^2 R^2}{3\varepsilon_0 kT}, \quad (7)$$

описывающей диэлектрическую восприимчивость кристалла с N диполями.

Таким образом, прыжковая перезарядка многозарядных дефектов, вносящих глубокие уровни в запрещенную зону, в присутствии внешнего электрического поля должна привести к росту диэлектрической проницаемости.

При выводе выражений (4) и (5) мы предполагали $\tau = \text{const}$. При этом дополнительный вклад в χ_p ,

вызванный прыжковой перезарядкой, можно наблюдать только для частот $f \leq 2/\tau$. Однако для разных дефектов времена τ могут различаться между собой. Если они находятся в интервале $\tau_{\min} \leq \tau \leq \tau_{\max}$, то χ_p должна уменьшаться начиная с частоты $f \simeq 2/\tau_{\max}$ и при $f > 2/\tau_{\min}$ обратиться в нуль.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости полуизолирующих материалов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемых материалов толщиной 0.45 мм. Обкладки конденсаторов были получены нанесением серебряной токопроводящей пасты на поверхности пластинок. Измерения емкости и сопротивления проводились цифровым измерителем иммитанса E7-14 на частотах 0.1, 1 и 10 кГц. Точность измерений составляла $\pm 0.1\%$. Температура изменялась от 80 до 450 К. Точность измерения температуры составляла ± 0.5 К.

На рис. 1,2 приведены температурные зависимости емкости конденсатора с диэлектриком $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ различного состава. Из рисунка видно, что при низких температурах величина диэлектрической проницаемости составляет около 9 и совпадает со значением, полученным из оптических измерений в инфракрасной области спектра [10]. В табл. 1 приведены величины энергий активации роста диэлектрической проницаемости ΔE^C ,

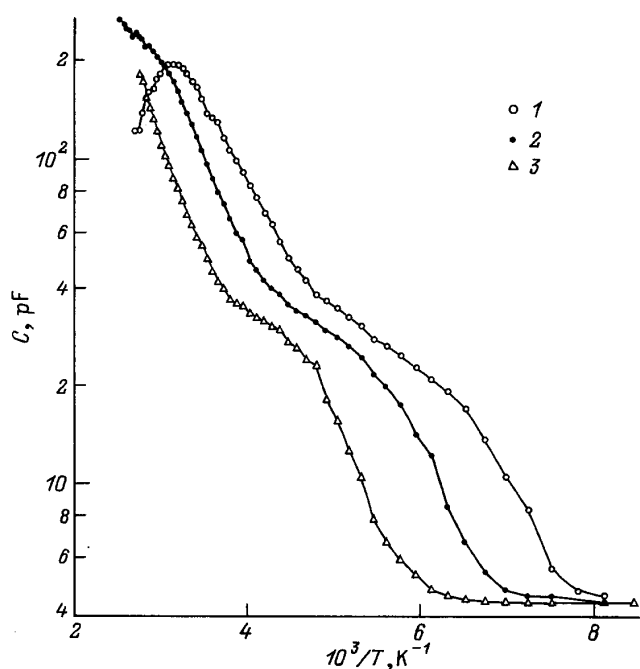


Рис. 1. Температурные зависимости емкости $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$ для частот измерений: f , кГц: 1 — 0.1, 2 — 1, 3 — 10.

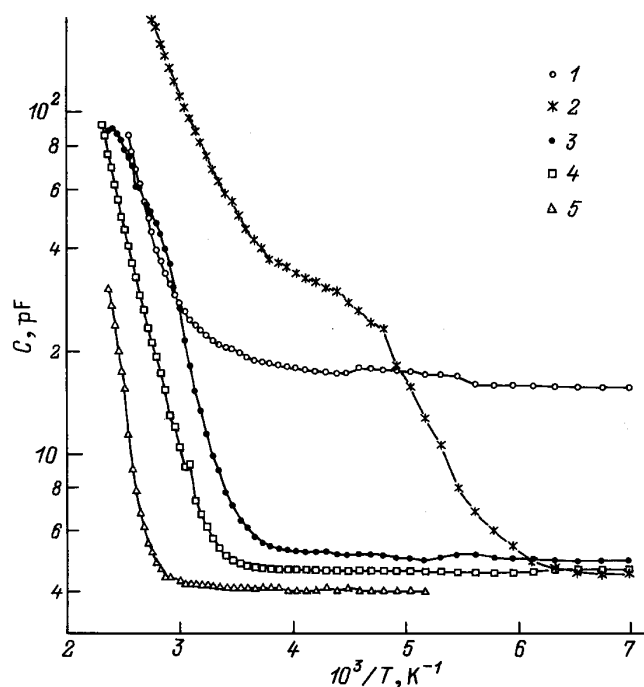


Рис. 2. Температурные зависимости емкости материалов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ $0 \leq x \leq 0.7$, $f = 10$ кГц. Значения x : 1 — 0, 2 — 0.15, 3 — 0.3, 4 — 0.5, 5 — 0.7.

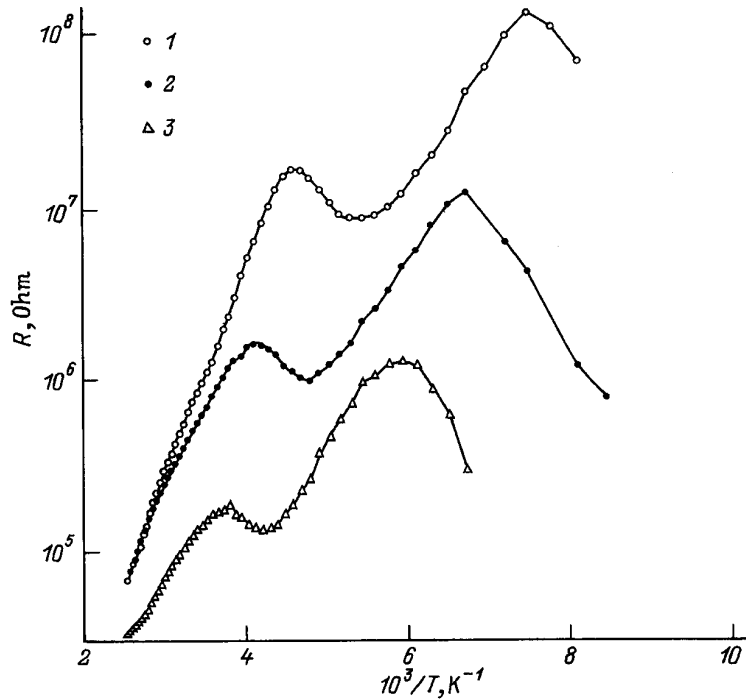


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$ для частот измерений: f , кГц: 1 — 0.1, 2 — 1, 3 — 10.

которые отсчитываются от края зоны проводимости, определенные из зависимостей $\lg C = f(1/T)$ для полупроводников различного состава. С ростом частоты измерений наблюдается уменьшение емкости, как это следует из выражений (4)–(5).

На рис. 3 приведены температурные зависимости сопротивления образца $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$. Сопротивление существенно зависит от частоты измерений, что свидетельствует о прыжковом механизме переноса зарядов в нем [6]. Согласно [6], зависимость проводимости от частоты в этом случае описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 f^s, \quad (8)$$

где $s \leq 0.8$. Выражение (8) справедливо только в тех областях температур, где проводимость определяется прыжковой перезарядкой дефектов одного типа. Исходя из этого на зависимостях $R(1/T)$ были выбраны такие температуры, при которых участок спада сопротивления наблюдается для всех трех частот измерений (см. рис. 3). На рис. 4 приведены зависимости проводимости от частоты измерений для материалов разного состава, а также зависимость $\sigma = \sigma_0 f^{0.8}$. Из рис. 4 видно, что для всех исследованных материалов проводимость зависит от частоты измерений, а показатель s в выражении (8) во всех случаях меньше, чем 0.8. Совпадение температурных участков возрастания диэлектрической проницаемости и проводимости (рис. 1 и 3), энергий активации возрастания емкости ΔE^C и проводимости ΔE^R (табл. 1) и наличие частотных зависимостей емкости и проводимости могут свидетельствовать о том, что все вышеперечисленные процессы определяются прыжковым обменом зарядами между дефектами.

Для того чтобы в силу прыжковой перезарядки произошло столь существенное возрастание диэлектрической проницаемости (до значений $\epsilon \simeq 200$, т.е. более чем в 10 раз), необходимы концентрации дефектов порядка $10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [2]. Для определения концентрации

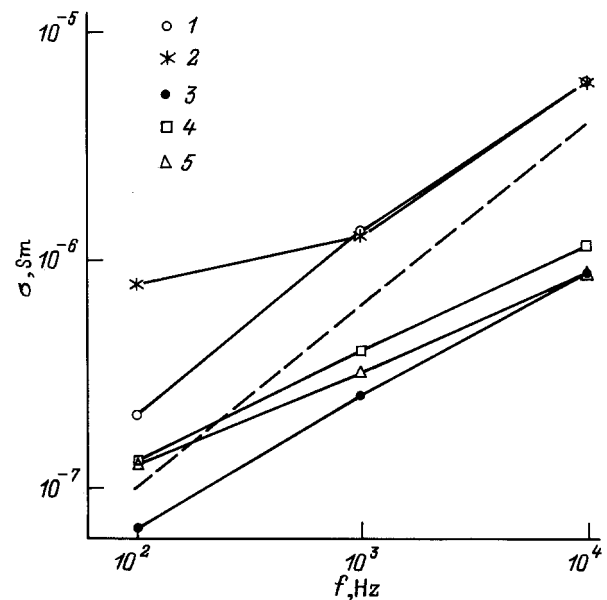


Рис. 4. Частотная зависимость проводимости материалов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ $0 \leq x \leq 0.7$. Состав твердого раствора и температура измерений: 1 — $x = 0$, $T = 358 \text{ K}$; 2 — $x = 0.15$, $T = 278 \text{ K}$; 3 — $x = 0.3$, $T = 283 \text{ K}$; 4 — $x = 0.5$, $T = 328 \text{ K}$; 5 — $x = 0.7$, $T = 378 \text{ K}$; штриховой линией показана зависимость типа $\sigma = \sigma_0 f^{0.8}$.

Таблица 1. Энергии активации диэлектрической проницаемости (ΔE_i^C) и проводимости (ΔE_i^R) на 1-й ($i = 1$) и 2-й ($i = 2$) стадиях возрастания величин C и σ , а также ширина запрещенной зоны E_g для полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$

x	$\Delta E_1^C, \text{эВ}$	$\Delta E_1^R, \text{эВ}$	$\Delta E_2^C, \text{эВ}$	$\Delta E_2^R, \text{эВ}$	$E_g, \text{эВ}$
0	< 0.12	—	0.25 ± 0.05	0.28 ± 0.05	1.50
0.15	0.12 ± 0.03	0.12 ± 0.03	0.14 ± 0.03	0.13 ± 0.03	1.71
0.30	0.27 ± 0.05	0.29 ± 0.05	Не обнаружены		1.90
0.50	0.25 ± 0.05	0.25 ± 0.05	в измеренном		2.19
0.70	0.60 ± 0.10	0.57 ± 0.10	температурном интервале		2.40

дефектов, имеющих в материалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, были измерены спектры ЭПР при $T = 77\text{ К}$. Результаты измерений показали, что в материалах с $x \geq 0.15$ наблюдается широкая изотропная линия, параметры которой — g -фактор и полуширина линии ΔH , а также концентрация дефектов, ответственных за ее появление, — приведены в табл. 2. Из данных ЭПР следует, что в полупроводниках $Cd_{1-x}Mn_xTe$ имеются парамагнитные центры, концентрация которых может быть достаточно велика для того, чтобы прыжковый обмен зарядами между ними привел к возрастанию диэлектрической проницаемости.

В $CdTe$ при температуре 77 К диэлектрическая проницаемость примерно в 3 раза превышает значение, характерное для материалов с $x > 0$ при этой температуре. Это означает, что в $CdTe$ существуют в большой концентрации также дефекты, прыжковая перезарядка которых начинается при температурах, меньших 77 К . Сказать что-либо определенное о величине энергии активации диэлектрической проницаемости не представляется возможным. Можно только предполагать, что она не превосходит величины ΔE_1^C для $x = 0.15$, т.е. 0.12 эВ .

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что после введения Mn в концентрации $x = 0.15$ не были обнаружены в заметном количестве дефекты, ответственные за дополнительную поляризацию $CdTe$ при низких температурах. Так как Mn замещает Cd , можно предположить, что эти дефекты являются дефектами подрешетки Te , а введение Mn приводит к изменению положения их энергетических уровней в запрещенной зоне и, следовательно, к изменению зависимости $\varepsilon(1/T)$.

На рис. 5 приведены энергии активации прыжковой перезарядки и ширина запрещенной зоны, полученная из измерений коэффициента отражения света, в зависимости от концентрации Mn . Как видно из рис. 5, зависимость $E_g(x)$ является линейной во всем исследованном диапазоне концентраций Mn , а зависимость $\Delta E_1^C(x)$ не

Таблица 2. Результаты измерений электронного парамагнитного резонанса (77 К) в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$

x	g	$\Delta H, \text{Гс}$	$N, \text{см}^{-3}$
0.15	2.0035	390	$2.22 \cdot 10^{21}$
0.30	2.0050	215	$4.49 \cdot 10^{21}$
0.50	2.0128	240	$7.58 \cdot 10^{21}$
0.70	2.0152	220	$1.08 \cdot 10^{22}$

является монотонной. До значений $x = 0.30$ величина ΔE_1^C возрастает с ростом x , затем не изменяется до $x = 0.50$, а потом резко возрастает.

Аналогичная зависимость величины от x характерна и для ширины линии сигнала ЭПР. Величина g -фактора также является немонотонной функцией x (табл. 2). Анализ полученных результатов, и в первую очередь немонотонного изменения энергий активации ΔE^C и ΔE^R , позволили разработать модель дефектов, прыжковая перезарядка которых определяет диэлектрическую проницаемость и проводимость на переменном токе компенсированных полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Свойства дефектов определяются прежде всего их микроскопической структурой, т.е. в нашем случае числом входящих в их состав атомов Mn , которое в зависимости от концентрации x может принимать дискретные значения от 0 до 4. Поэтому можно предположить, что при $x = 0.15$ в состав дефекта с энергией активации $\Delta E_1 = 0.12\text{ эВ}$ входит один атом Mn . Для $x = 0.3$ и 0.5 в состав дефекта с $\Delta E_1 \approx 0.27\text{ эВ}$ могут входить 2 атома Mn , а при $x = 0.7$ (дефект с $\Delta E_1 \approx 0.60\text{ эВ}$) — 3 атома Mn . Вторым компонентом дефектов, проявляющихся на первой стадии роста диэлектрической проницаемости, может быть примесь или вакансия в подрешетке Te .

На рис. 6 представлена модель структуры дефектов, которые могут быть ответственны за процессы прыжкового переноса зарядов в материалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0.7$). Исходя из предполагаемой модели структуры дефектов, отличающихся различным числом входящих в их состав атомов Mn , можно объяснить наблюдаемые различия в изменениях с концентрацией Mn ширины запрещенной зоны E_g и энергии активации прыжковой перезарядки ΔE_1^C (рис. 5). Величина E_g определяется для целого кристалла и является непрерывной функцией концентрации Mn . В то же время свойства дефектов являются локальными и определяются небольшим числом атомов, входящих в их состав. Поэтому свойства дефектов должны дискретно изменяться вместе с числом входящих в них атомов Mn . Следовательно, зависимость ΔE_1 от x должна быть немонотонной функцией. При значениях x , близких к 0, дефектом является примесь либо вакансия Te в узле подрешетки Te , обозначенная на рис. 6 как D , а энергия активации для него $\Delta E_1 < 0.12\text{ эВ}$. Для $x \approx 0.25$ в состав дефекта входит атом Mn , при этом $\Delta E_1 \approx 0.12\text{ эВ}$. При значениях x , находящихся в окрестностях 0.5, дефект

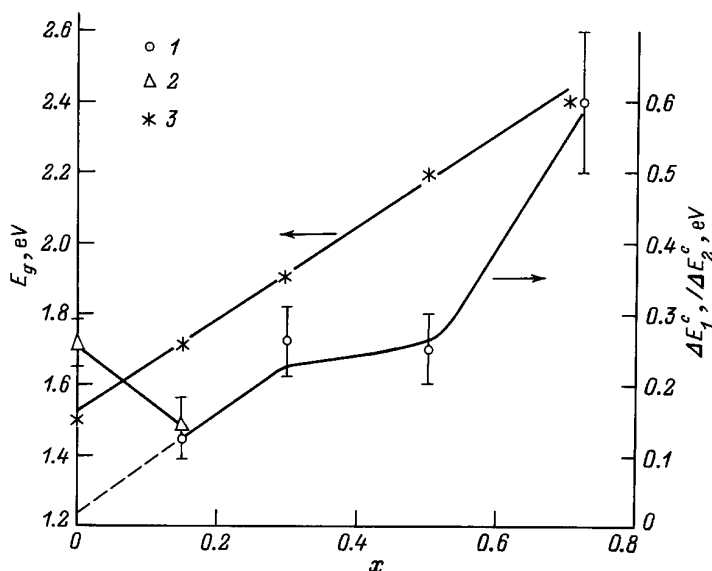


Рис. 5. Энергии активации прыжковой перезарядки ΔE_1^C и ΔE_2^C на 1-й (1) и 2-й (2) стадиях возрастания емкости, а также ширина запрещенной зоны E_g (3) в зависимости от концентрации атомов Mn.

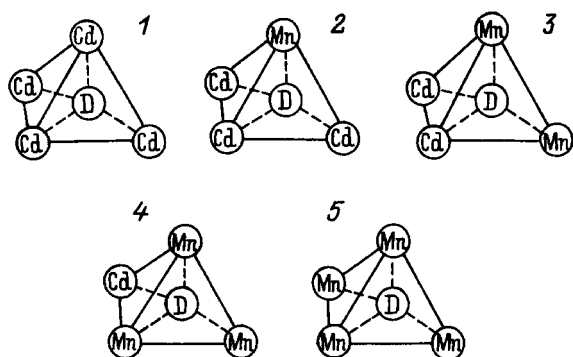


Рис. 6. Модель структуры дефектов, D — вакансия или примесь в узле подрешетки Те.

содержит 2 атома Mn. При этом $\Delta E_1 = 0.25$ эВ. При значениях x , находящихся в окрестностях 0.75, дефект включает 3 атома Mn, а его энергия активации составляет 0.60 эВ.

Исходя из этой модели становится понятным нелинейное изменение ширины линии сигнала ЭПР и g -фактора (табл. 2) с концентрацией Mn. Для каждого из приведенных типов дефектов должны быть характерны свои параметры сигнала ЭПР. Сигнал от $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при разных концентрациях Mn обусловлен комбинацией дефектов нескольких типов, что и приводит к нелинейным зависимостям g -фактора и ширины линии сигнала ЭПР от концентрации атомов Mn.

Заключение

При исследованиях диэлектрических свойств тройных полупроводниковых соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) обнаружено явление термически

активируемого возрастания диэлектрической проницаемости, имеющее ярко выраженную частотную зависимость. Установлена определенная корреляция между основными характеристиками данного эффекта и содержанием Mn в этих материалах. Предложены модели структуры дефектов, прыжковая перезарядка которых приводит, по нашему мнению, к росту диэлектрической проницаемости исследованных полупроводниковых соединений.

Список литературы

- [1] P.W. Zukowski, S.B. Kantorow, D. Maczka, V.F. Stelmakh. Phys. St. Sol. (a), **112**, 695 (1989).
- [2] P.W. Zukowski, S.B. Kantorow, K. Kiszczak, D. Maczka, A. Rodzik, V.F. Stelmakh, E. Czarnecka-Such. Phys. St. Sol. (a), **128**, 117 (1991).
- [3] П.В. Жуковский, С.Б. Канторов, Д. Мончка, А. Родзик, К. Кищак, В.Ф. Стельмах. ДАН Белоруссии, **37**, 41 (1993).
- [4] С.А. Медведев, С.Н. Максимовский, Ю.В. Клевков, П.В. Шапкин. *Теллурид кадмия* (М., Наука, 1968).
- [5] *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$* , под ред. А.Н. Георгобини и М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1.
- [7] S.S. Kirkpatrick. Proc. 5th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semicond. (Garmish-Partenkirchen, 1973) p. 183.
- [8] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М., Физматгиз, 1963).
- [9] Ч. Киттель. *Элементарная физика твердого тела* (М., Мир, 1965).
- [10] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников*. Справочник (Киев, Наук. думка, 1987).

Редактор Т.А. Полянская