

## Акцепторы в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ( $x < 0.1$ )

© А.И. Власенко, В.Н. Бабенцов, З.К. Власенко, С.В. Свечников, И.М. Раренко\*, З.И. Захарук\*,  
Е.С. Никонюк\*, В.Л. Шляховый\*

Институт физики полупроводников Национальной академии наук  
Украины, 252650 Киев, Украина

\* Черновицкий государственный университет, Черновцы, Украина

(Получена 7 августа 1996 г. Принята к печати 25 октября 1996 г.)

Экспериментально выявлены и исследованы электрическими и люминесцентными методами акцепторные дефекты, контролируемые проводимость и рекомбинацию в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). Определены их энергетические уровни и их зависимости от состава. Обсуждается физико-химическая природа этих дефектов.

Интерес к изучению полумагнитных полупроводниковых материалов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  обусловлен рядом факторов. Ряд их параметров, в первую очередь такие как ширина запрещенной зоны, показатель преломления, коэффициент поглощения и другие, зависят от концентрации марганца и могут изменяться под действием магнитного поля [1,2]. Возможность получения высокосовершенных деградационно-устойчивых пластин большого диаметра делает их перспективными для создания оптических устройств управления мощным лазерным излучением, фотопреобразователей и других элементов интегральной опто- и микроэлектроники, использования в качестве подложек для эпитаксиального наращивания варизонных слоев  $\text{Cd}_y\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$  [3], для изготовления квантовых структур, эффективно локализующих носители заряда [4], и др. Это определяет актуальность исследований энергетической структуры собственных и примесных дефектов в этом материале, процессов их взаимодействия и эволюции.

Известно, что в монокристаллах состава  $x < 0.4$  ширина запрещенной зоны  $E_g < 2$  эВ и спектр фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов оказывается качественно подобным спектру ФЛ  $p$ - $\text{CdTe}$  при том отличии, что полосы ФЛ в нем сильно уширены из-за флуктуаций состава и наличия структурных дефектов [3,5,6]. В кристаллах с  $0.4 < x < 0.7$  в ФЛ доминирует полоса в области энергий квантов  $\sim 2$  эВ, связанная с внутрицентровыми переходами в ионах  $\text{Mn}^{2+}$  [2].

Сведения о влиянии марганца на проводимость  $\text{CdTe}$  и об энергетическом положении акцепторных уровней в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  в литературе практически отсутствуют.

Данная работа посвящена исследованию влияния примеси  $\text{Mn}$  на проводимость  $\text{CdTe}$ , определению энергетических уровней и природы акцепторных состояний в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x < 0.1$ ).

### Приготовление образцов, методика эксперимента

Объемные монокристаллы  $\text{CdTe}:\text{Mn}$ , как и твердые растворы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.1$ ), выращивались модифицированным методом Бриджмена в наклоненных к горизонту вращающихся ампулах, где проис-

ходило движение фронта кристаллизации относительно расплава. Это способствовало перемешиванию расплава и выравниванию его состава и температуры во время выращивания по всему объему, что не достигается при вертикальном расположении контейнера. При легировании  $\text{CdTe}$  сверхстехиометрическим  $\text{Mn}$  и при получении разбавленных твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ )  $\text{Mn}$  вводился в исходные навески в виде легатуры на основе  $\text{Cd}$  с учетом необходимого количества  $\text{Cd}$  в конечной навеске (что приводило к увеличению концентрации внедренного  $\text{Mn}$ ).

Измерения постоянной Холла ( $R_H$ ), удельной проводимости ( $\sigma$ ) проводились по стандартным методикам на образцах прямоугольной формы в температурном диапазоне 77–300 К. Спектры ФЛ измерялись на свежих сколах образца при возбуждении He–Ne-лазером ( $\lambda = 632.8$  нм) мощностью 15 мВт при  $T = 77$  К; в качестве приемника излучения применялся ФЭУ-62. Контроль структурного совершенства кристаллов проводился рентгенотопографическими методами Берг–Баррета и Ланга, микроанализ состава — электронным микроскопом-микроанализатором РЭМ-101 М.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

При концентрации  $\text{Mn}$  в расплаве ( $N_{\text{Mn}}$ ) до  $10^{19}$  см $^{-3}$  получали  $n$ - $\text{CdTe}$  с концентрацией электронов  $n \leq 10^{15}$  см $^{-3}$ . Увеличение  $N_{\text{Mn}}$  выше  $\approx 10^{19}$  см $^{-3}$  приводило к изменению типа проводимости материала в  $p$ -тип с концентрацией дырок  $p \approx 10^{15}$  см $^{-3}$  (рис. 1).

Аналогичное изменение типа проводимости  $n \rightarrow p$  можно получить отжигом нелегированного  $n$ - $\text{CdTe}$  в вакуумированной ампуле за счет редиффузии  $\text{Cd}$  из объема и образования вакансий кадмия, которые заполняются атомами I группы, образующими в узлах кадмия дополнительные акцепторы [7]. При легировании марганцем из расплава дополнительных вакансий кадмия не образуется и изменение типа проводимости  $n \rightarrow p$  может происходить за счет диффузии из объема кристалла атомов I группы, находящихся в междоузлиях, их выхода в легирующий раствор или на стоки и уменьшения за счет этого концентрации остаточных доноров.

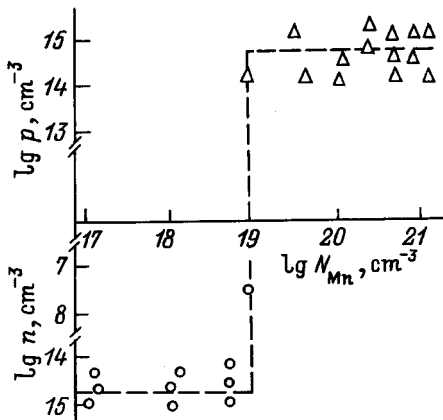


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей в CdTe:Mn от концентрации марганца  $N_{Mn}$  в расплаве ( $T \approx 300$  К).

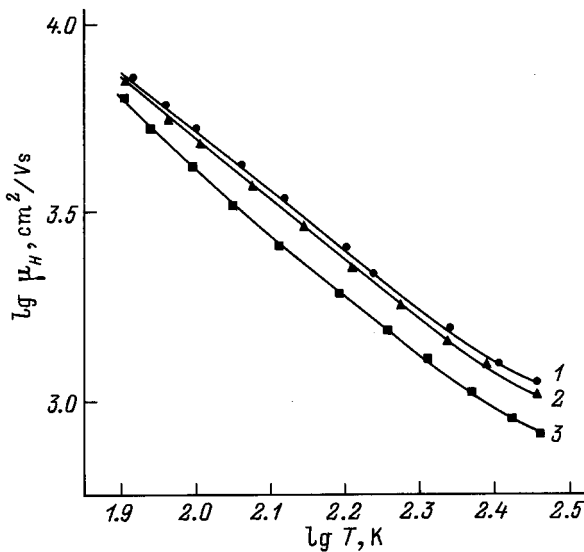


Рис. 2. Температурные зависимости холловской подвижности  $\mu_H$  для кристаллов CdTe:Mn с концентрацией Mn в расплаве: 1 —  $N_{Mn} \cong 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $n_{0300\text{К}} \cong 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; 2 —  $N_{Mn} \cong 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $n_{0300\text{К}} \cong 1.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; 3 —  $N_{Mn} \cong 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $n_{0300\text{К}} \cong 7.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Хотя по данным [8] в CdTe:Mn при концентрации примеси марганца  $N_{Mn} \leq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  превалирует механизм одиночного внедрения атомов, не исключено, что при концентрациях  $N_{Mn} > 10^{19} \text{ см}^{-3}$  образуются области, обогащенные Mn, или выделяются его микропреципитаты, которые могут играть роль геттеров или стоков для неконтролируемой фоновой донорной примеси, находящейся в междоузлиях. Тогда в процессе охлаждения  $n$ -CdTe:Mn до комнатной температуры происходит уменьшение концентрации доноров в объеме и перекомпенсация CdTe:Mn в  $p$ -тип, подобно тому, что наблюдалось в [5] в процессе хранения  $n$ -CdTe, полученного отжигом в парах Cd. Следует отметить, что авторы [6] в твердых растворах CdMnTe ( $x \approx 0.2$ ) при исследовании процессов сублимации кристаллов при

отжиге наблюдали на границах структурных дефектов выделения, обогащенные Mn ( $x \approx 0.5$ ). В пользу этой гипотезы могли бы свидетельствовать данные о температурных зависимостях холловской подвижности  $\mu_H$  в кристаллах CdTe:Mn после отжига в расплаве с различной концентрацией  $N_{Mn}$  (рис. 2), которые для значений  $N_{Mn} > 10^{18} \text{ см}^{-3}$  представляют набор практически параллельно смещенных кривых, что может свидетельствовать об образовании в кристалле локальных неоднородностей [9]. В кристаллах CdTe:Mn, как и в CdHgTe, такие неоднородности могут возникать за счет образования перекомпенсированных областей, выделений второй фазы и др. [10]. Рентгеновским микроанализом нам не удалось обнаружить такие области, что в принципе не исключает мелкодисперсной преципитации Mn (со средним размерами преципитатов  $\leq 1 \text{ мкм}$ , не обнаруживаемых локальным зондированием электронным пучком диаметром  $\approx 2\text{--}3 \text{ мкм}$ ).

Не исключено, что при легировании кристаллов в концентрации  $N_{Mn} > 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и уменьшении расстояния между отдельными атомами Mn образуются сложные ассоциаты акцепторного типа, включающие атомы Mn, неконтролируемой примеси и собственные точечные дефекты. Не исключено также и то, что изменение типа проводимости обусловлено возрастающим компенсирующим действием неконтролируемых примесей, присущих исходному Mn, при увеличении содержания Mn в легирующем растворе. В то же время могут доминировать и другие процессы.

В спектре ФЛ при 77 К большинства образцов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при  $x < 0.02$  наблюдаются три полосы излучения (рис. 3). Высокоэнергетическая полоса (FE) обусловлена излучательным распадом экситонов. Изменение ее положения с точностью до энергии связи экситона ( $\sim 10 \text{ мэВ}$  в CdTe) характеризует увеличение с ростом  $x$  ширины запрещенной зоны в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  относительно

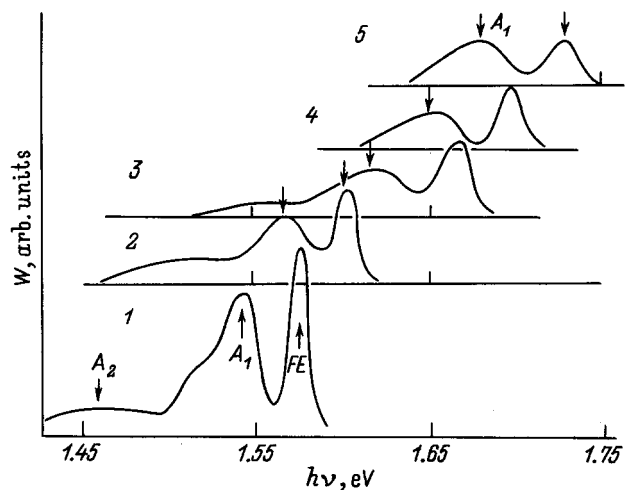
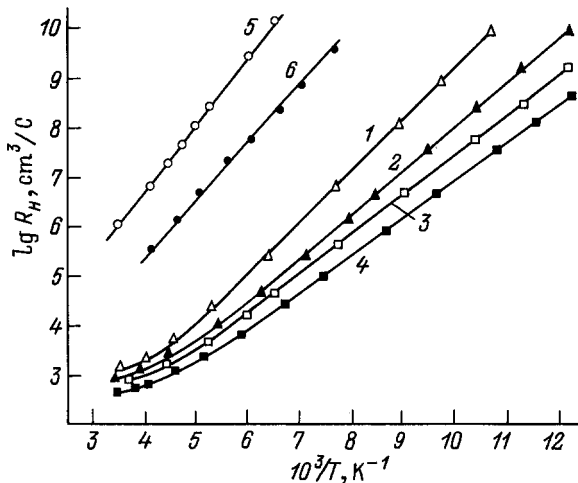


Рис. 3. Спектры ФЛ при 77 К монокристаллов CdTe:Mn (1) и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  (2–5) различных составов  $x$ , %: 2 — 2, 3 — 6, 4 — 8, 5 — 10.



**Рис. 4.** Температурные зависимости коэффициента Холла монокристаллов  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  различных составов  $x$ , %: 1 — 10, 2 — 6, 3 — 4, 4 — 2 (соответственно образцам, в спектре ФЛ которых наблюдаются три полосы), 5 — 10, 6 — 2 (ФЛ в этих образцах очень слабая).

ее величины в CdTe. Наилучшее совпадение экспериментальных данных с расчетом дает зависимость  $E_g(x)$ , аппроксимированная выражением  $E_g = 1.58(1 + 0.92x)$  эВ. Более длинноволновая полоса ( $A_1$ ) обусловлена, как и в легированном  $p$ -CdTe, излучательной рекомбинацией электрона из зоны проводимости с дыркой, захваченной мелким акцепторным уровнем  $A_1$ . При  $0 < x < 0.1$  точность определения глубины залегания уровня в запрещенной зоне  $E_{A1}$  ограничивается точностью определения положения полос излучения и поглощения свободного экситона, которая вследствие уширения полос в твердом растворе составляет величину 5–6 мэВ [1,11]. Найденная из спектра ФЛ величина  $E_{A1}$  при  $x < 0.05$  зависит от состава (аппроксимация дает выражение  $E_{A1} \approx 0.032(1 + 8x)$  эВ) и выходит на насыщение —  $E_{A1} \approx 50$  мэВ при  $x > 0.05$ .

Полоса излучения  $A_2$ , обусловленная переходом электрона из зоны проводимости на акцептор с энергией термической ионизации  $E_{A2}$ , отчетливо наблюдалась только на образцах CdTe:Mn и  $Cd_{1-x}Mn_xTe$   $x < 0.02$ . Положение ее максимума отличается от  $E_g$  на энергию  $E_{A2} \approx 120 \pm 5$  мэВ, что практически совпадает со значением  $E_{A2}$ , определенным по температурной зависимости коэффициента Холла  $R_H(T) - E_{A2} \approx 0.125$  эВ при  $x \approx 0.02$  (рис. 4). Зависимость  $E_{A2}(x)$  в этой области составов  $x$  аппроксимируется выражением  $E_{A2} \approx 0.125(1 + 5x)$  эВ.

На некоторых образцах  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  наблюдался спектр ФЛ, в котором присутствовала только очень слабая полоса FE с интенсивностью, на порядок меньшей, чем в типичном спектре ФЛ. На этих образцах зависимость коэффициента Холла от температуры дает значение энергии ионизации акцептора  $A_3$  ( $E_{A3} = 215$  мэВ для  $x = 0.02$ ) (рис. 4). Изменение величины  $E_{A3}$  от состава в этой области  $x$  описывается выражением

$E_{A3} = 0.215(1 + 1.1x)$  эВ. В CdTe полоса ФЛ с энергией около 200 мэВ наблюдается, как правило, в кристаллах с низкой степенью структурного совершенства.

Положим, что в  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , как и в  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  [12], изменение  $E_g$  происходит в основном за счет изменения энергетического положения дна зоны проводимости. В этом случае отсутствие изменения  $E_{A1}$  и  $E_{A3}$  (при  $x \geq 0.05$ ) с ростом  $x$  можно объяснить тем, что правило общего аниона распространяется и на акцепторы, являющиеся дефектами катионной подрешетки ( $V_{Cd}$ ,  $Mn_{Cd}$  и пр.), ближайшее окружение которых (четыре атома теллура) не зависит от состава твердого раствора. В  $p$ -CdTe акцептором с энергией ионизации 50 мэВ является  $Li_{Cd}$  [13], который, по-видимому, сохраняется и в  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ . По данным [14], энергетическое положение уровня Mn в CdTe, отщепленного от валентной зоны, оценивается значением  $\approx 36$  мэВ. Таким образом, изменение  $E_{A1}$  от  $\approx 32$  до  $\approx 50$  мэВ с ростом  $x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ), как и установление природы  $E_{A1}$ , требует дальнейших исследований.

В структурно-совершенном  $p$ -CdTe отсутствует акцептор с  $E_{A3} \approx 215$  мэВ, поэтому, возможно, в  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  таким акцептором является комплекс, состоящий из атомов I группы в подрешетке кадмия ( $Cu_{Cd}$ ,  $Ag_{Cd}$ ) и расположенных рядом атомов Mn.

Что касается акцептора  $A_2$ , глубина залегания которого  $E_{A2}$  в пределах  $0 < x < 0.1$  изменяется довольно сильно ( $\geq 60$  мэВ), то известно, что в CdTe ему соответствует донорно-акцепторный комплекс [15]. В  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  с ростом  $x$  величина  $E_{A2}$ , как и  $E_g$ , увеличивается (последняя за счет изменения энергии дна зоны проводимости). Таким образом, рост энергии  $E_{A2}$  в твердом растворе возможен при увеличении  $x$  в том случае, если акцептор включает в себя дефект катионной подрешетки и близко расположенный мелкий донорный дефект, энергетический уровень которого определяется состояниями зоны проводимости.

В заключение следует также отметить, что исследование кристаллов  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0.01 \leq x \leq 0.1$ ) рентгенотопографическими методами Берг–Баррета и Ланга показало значительное улучшение структурных и механических характеристик этих кристаллов по сравнению с кристаллами чистого CdTe.

## Заключение

Обнаружено изменение типа проводимости  $n \rightarrow p$  в CdTe:Mn при легировании из раствора с концентрациями легирующей примеси  $N_{Mn} \approx 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. В  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $x < 0.1$ ) определена зависимость ширины запрещенной зоны от состава; обнаружены и определены энергии уровней акцепторных дефектов, приведены приближенные выражения для их зависимостей от состава, обсуждается физико-химическая природа этих дефектов.

## Список литературы

- [1] K.Y. Lay, H. Neff, R.J. Bachmann. Phys. St. Sol. (a), **92**, 567 (1985).
- [2] П.Н. Букивский, Ю.П. Гнатенко, А.Х. Рожко. Письма ЖЭТФ, **61**, 380 (1995).
- [3] W.M. Higgins, G.N. Pultz, R.G. Roy, R.G. Lancaster. J. Vac. Sci. Technol. A, **7**, 271 (1989).
- [4] Б.П. Захарчя, А.В. Кудинов, Ю.Г. Кусраев. Письма ЖЭТФ, **63**, 241 (1996).
- [5] В.Н. Бабенцов, А.И. Власенко, Н.И. Тарбаев. ФТП, **29**, 1563 (1995).
- [6] А.В. Савицкий, Н.И. Илащук, О.А. Парфенюк, К.С. Ульяничский. Тез. докл. II Укр. конф. "Материаловедение и физика полупровод. фаз переменного состава" (Нежин, 21–24 сентября 1993) с. 192.
- [7] В.Н. Бабенцов, Л.В. Рашковецкий, Е.А. Сальков, Н.И. Тарбаев. ФТП, **26**, 1088 (1992).
- [8] П.И. Бабий, Н.П. Гавалешко, Ю.П. Гнатенко и др. Препринт № 3 ИФ АН УССР (Киев, 1983).
- [9] М.В. Алексеев, Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев. ФТП, **4**, 414 (1970).
- [10] А.И. Власенко, А.В. Любченко, Е.А. Сальков. УФЖ, **25**, 1317 (1980).
- [11] В.Ф. Агекян, А.Ю. Серов, Ю.А. Степанов, Ле Тхай Лай. ФТГ, **37**, 1090 (1995).
- [12] S.P. Kowalczyk, J.T. Cheung, E.A. Kraut, R.W. Grant. Phys. Rev. Lett., **56**, 1605 (1986).
- [13] E. Molva, J.R. Chamonal, J.L. Pautra, PSS B, **109**, 635 (1982).
- [14] В.И. Соколов. Неорг. матер., **31**, 1310 (1995).
- [15] Н.В. Агринская. Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев. ФТП, **5**, 869 (1971).

Редактор В.В. Чалдышев

## Acceptors in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ( $x < 0.1$ )

A.I. Vlasenko, V.N. Babentsov, Z.K. Vlasenko,  
S.V. Svechnikov, I.M. Rarenko\*, Z.I. Zakharuk\*,  
E.S. Nikoniuk\*, V.L. Shliakhovyi\*

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of the Ukraine  
\* Chernivtsy State University, Chernivtsy, The Ukraine

**Abstract** Experimentally have been revealed and studied by electrical and luminescence methods acceptor defects which control conductivity and recombination in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). Their energy level positions in the band-gap and their dependence on the composition are determined. The physicochemical nature of these defects is being discussed.

E-mail: mickle@semicond.kiev.ua(A.I. Vlasenko)