

О СТЕПЕНИ ИОНИЗАЦИИ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ $Cd_xHg_{1-x}Te$ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Елизаров А. И., Богобоющийся В. В., Берченко Н. Н.

Изучено поглощение ИК излучения ($\lambda=10.6$ мкм) легированными индием и медью кристаллами $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0.220\div 0.226$) n - и p -типа при температурах $150\div 330$ К в зависимости от дозы легирования. Показано, что поглощение ИК излучения в кристаллах p -типа и собственных осуществляется свободными дырками путем возбуждения их переходов из зоны тяжелых в зону легких дырок. Определены количественные параметры процесса поглощения. Изучен эффект Холла при $10\div 100$ К в магнитном поле $B=0.24$ Т в кристаллах p - $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x\approx 0.22$), содержащих собственные либо примесные (медь) акцепторы. На основе данных по поглощению ИК излучения и эффекту Холла в нелегированных кристаллах $Cd_xHg_{1-x}Te$ p -типа показано, что вакансии металла при $T > 200$ К полностью (дважды) ионизированы. Найдено, что медь создает один акцепторный уровень с энергией 6 мэВ, а собственные дефекты — два с энергиями 9 и 26 мэВ соответственно. Вывод о двукратной понижении вакансии сопоставляется с результатами исследования фазовой диаграммы $Cd_xHg_{1-x}Te$, полученными различными методами.

Собственные точечные дефекты (СТД) в силу их электрической активности способны существенно влиять на свойства узкощелевых полупроводников $Cd_xHg_{1-x}Te$. Обычно анализ термодинамического равновесия СТД в кристаллах ведется в рамках формализма квазихимических реакций, изложенного в [1]. Экспериментальные данные для такого анализа могут быть получены различными способами. Так, в [2] фазовая диаграмма $Cd_xHg_{1-x}Te$ исследуется путем измерения электрофизических параметров кристаллов после отжига при заданных температуре и давлении паров компонентов, а в [3] — соответственно путем изучения диффузионного распределения радиоактивных изотопов. Хот оба подхода при выполнении определенных условий вполне правомерны, фазовые диаграммы, полученные в этих работах, на отдельных участках существенно различаются не только величиной, но и знаком отклонения от стехиометрии. Поэтому необходимы независимые методы исследования свойств $Cd_xHg_{1-x}Te$, позволявшие бы уточнить ее вид.

В настоящей работе изучается степень ионизации СТД в широком интервале температур, поскольку данные [2, 3] в этом аспекте противоречивы: согласно [2], при $T \geq 700$ К в условиях, близких к насыщению Те, преобладают двукратно заряженные СТД, тогда как, согласно [3], — однократно заряженные. Для этого здесь развит метод измерения концентрации свободных дырок по величине ИК поглощения, предложенный ранее в [4, 5].

Методика эксперимента

Исследовались монокристаллы $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0.220\div 0.226$), прошедшие термообработку в насыщенных парах ртути при 550 К. Согласно [6], включения второй фазы, которые могли бы повлиять на поглощение ИК излучения, в таких кристаллах отсутствуют.

Легирование индием осуществлялось в процессе выращивания кристаллов, тогда как медь вводилась диффузионным способом при условиях, идентичных исходной термообработке. Доза легирования медью регулировалась ее коли-

чеством в источнике, напыленном в вакууме слое. СТД генерировались путем отжига кристаллов в насыщенных парах ртути при 685–750 К. Длительность процессов легирования и отжига выбиралась достаточной для полной гомогенизации образцов в соответствии с данными [7–10].

Состав и концентрация собственных носителей при комнатной температуре в нелегированных кристаллах измерялись до введения акцепторов.

Измерение поглощения ИК излучения проводили на зеркально полированных плоскопараллельных пластинах. В качестве источника использовался стабильный лазер с $\lambda = 10.6$ мкм. Коэффициент поглощения вычислялся с учетом многократного внутреннего отражения.

Концентрация легирующей примеси (In, Cu) отождествлялась с концентрацией носителей тока при 77 К, так как вымораживание примесных носителей при 77 К, по данным эффекта Холла, в легированных кристаллах не наблюдалось, а их количество в исходных нелегированных образцах было достаточно малым ($\sim 10^{14}$ см $^{-3}$).

Концентрация дырок при температурах выше точки инверсии знака эффекта Холла вычислялась из условия электронейтральности и закона действующих масс исходя из известных значений концентрации легирующей примеси и собственных носителей (см. [5]).

Расчет сечения поглощения свободными дырками производился в соответствии с результатами работы [4].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе [5] экспериментально исследовано поглощение ИК излучения ($\lambda = 10.6$ мкм) кристаллами p -Cd $_x$ Hg $_{1-x}$ Te, содержащими СТД. Так как степень ионизации последних в зависимости от температуры точно неизвестна, строгий анализ полученных данных невозможен. В настоящей работе аналогичные исследования проведены на легированных кристаллах Cd $_x$ Hg $_{1-x}$ Te. В отличие от СТД донорные (In) и акцепторные (Cu) примеси однозарядны [2] и при $T \geq 77$ К ионизированы полностью. Поэтому можно без каких-либо дополнительных предположений определить параметры основных механизмов поглощения ИК излучения и, используя данные [5], установить степень ионизации вакансий металла (V_M).

Установлено, что коэффициент поглощения (α) при 294 К в легированных Cu кристаллах ($p > n$) строго пропорционален концентрации дырок при этой температуре вплоть до $p \approx 1.5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ (рис. 1). Следовательно, в этом случае подавляющий вклад в поглощение вносят свободные дырки. В легированных In кристаллах, где $p \ll n$, наблюдается поглощение свободными электронами (рис. 1). Сечения поглощения дырками (σ_p) и электронами (σ_n) соответственно

$$\sigma_p = 5.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-2}, \quad \sigma_n = 0.8 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-2} \quad (1)$$

и находятся в хорошем согласии с данными [4].

Сечение поглощения σ_p убывает с ростом температуры (рис. 2) и не зависит от концентрации дырок при $p \leq 1.5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Сопоставление экспериментальных данных с результатами расчета (рис. 1, 2) показывает, что механизм поглощения дырками связан с их прямыми переходами между подзонами валентной зоны вблизи точки Г, а эффективная масса тяжелых дырок

$$m_{hh} = 0.52 m_0 \quad (2)$$

если матричный элемент оператора импульса $P = 8.5 \cdot 10^{-8}$ эВ·см [11]. Таким образом, используя полученные здесь данные, можно при помощи оптических измерений определить локальную концентрацию дырок в области не только дырочной, но и смешанной проводимостей. Следует отметить, что полученные этим методом результаты не зависят от механизма рассеяния [4], а значит, и от степени компенсации образцов.

Анализ результатов исследования поглощения ИК излучения нелегированными кристаллами p -Cd $_x$ Hg $_{1-x}$ Te [5] показал: при $T > 200$ К количество

заполненных акцепторных уровней (N_A^-) СТД не изменяется с ростом T в пределах ошибки измерения (рис. 3, а). Следовательно, вакансии V_m в этих условиях ионизированы полностью (предположительно дважды), так как в отличие от примеси Cu вакансии V_m — двузарядный акцептор [2, 3]. Исходя из такого предположения можно оценить энергию вторичной ионизации V_m : судя по данным рис. 3, а, при концентрациях $V_m \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ она не превышает 20 мэВ.

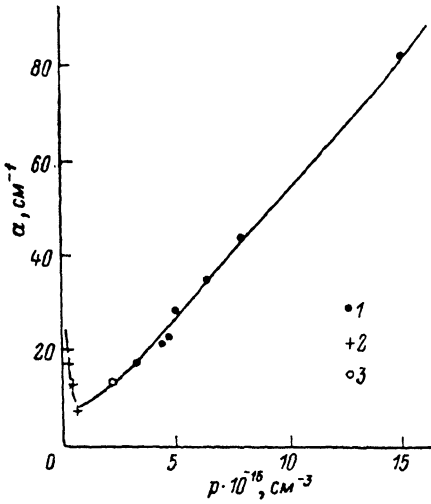


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициента поглощения ИК излучения ($\lambda=10.6$ мкм) кристаллами при 294 К. Кристаллы: 1 — легированные медью, 2 — легированные индием, 3 — нелегированный; сплошная кривая — расчетный коэффициент поглощения свободными дырками ($m_{hh}=0.52 m_0$).

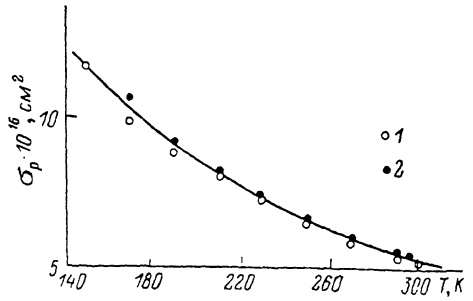


Рис. 2. Сечения поглощения свободными дырками в зависимости от температуры. N_{Cu} , см^{-3} : 1 — $4 \cdot 10^{16}$, 2 — $1.5 \cdot 10^{17}$. Сплошная кривая — расчет ($m_{hh}=0.52 m_0$).

Чтобы однозначно установить степень ионизации V_m при $T > 200$ К, была сопоставлена температурная зависимость эффекта Холла в поле $B=0.24$ Т в легированных медью и нелегированных кристаллах p -типа с концентрацией дырок при 77 К около 10^{16} см^{-3} (рис. 3, б). Такое сопоставление позволяет в значительной мере исключить влияние холл-фактора на результаты анализа полученных зависимостей. Видно, что в области $T < 30$ К наклон обеих зависимостей примерно одинаков, тогда как при $T > 30$ К их поведение различное: в легиро-

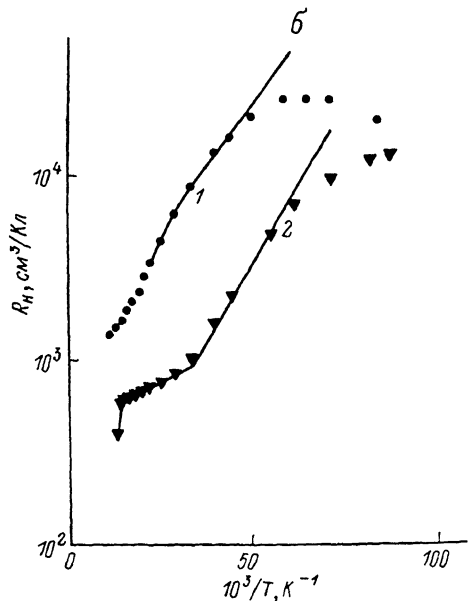
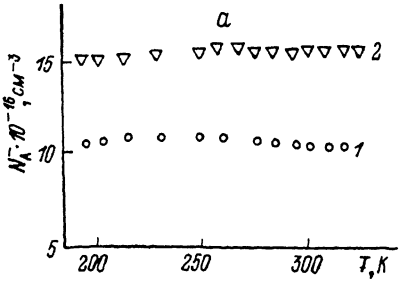


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации заполненных акцепторных уровней СТД (а) и коэффициента Холла в нелегированном (1) и легированном медью (2) кристаллах (б) в $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0.2$).

$p \cdot 10^{16}, \text{ см}^{-3}$ (77 К): 1 — 5, 2 — 7.5.

ванном образце наблюдается истощение примесной проводимости, а в нелегированном — нет. Этот эффект может быть связан с частичной ионизацией при $T > 30$ К второго акцепторного уровня СТД. Действительно, удовлетворительное согласие расчета с экспериментальной зависимостью $R_H(T)$

Количество заполненных акцепторных состояний СТД при различных температурах и концентрациях СТД по данным поглощения (294 К) и эффекта Холла (77 К) в нелегированных кристаллах $Cd_xHg_{1-x}Te$

№ образца	x	294 К			77 К		$\frac{N_A^- (77 К)}{N_A^- (294 К)}$
		$n_i \cdot 10^{-16}, \text{ см}^{-3}$	$\alpha, \text{ см}^{-1}$	$N_A \cdot 10^{-16}, \text{ см}^{-3}$	$R_H, \text{ см}^2/\text{Кл}$	$N_A^- \cdot 10^{-16}, \text{ см}^{-3}$	
1	0.222	2.20	16.2	1.30	+718	0.87	0.67
2	0.223	2.16	22.4	2.93	+425	1.47	0.502
3	0.229	2.20	27.7	4.08	+314	1.99	0.488
4	0.222	2.20	29.7	4.50	+268	2.33	0.517
5	0.223	2.16	34.1	5.45	+219	2.86	0.525
6	0.222	2.20	45.7	7.73	+163	3.84	0.497
7	0.221	2.24	56.7	9.82	+126	4.95	0.504
8	0.221	2.24	83.4	14.8	+83	7.5	0.506

достигается только при том, что кристаллы слабокомпенсированы ($N_D \approx \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$): медь создает один акцепторный уровень с энергией 6 мэВ, а вакансия — два акцепторных уровня с энергиями 9 и 26 мэВ соответственно. С учетом понижения энергии ионизации при высоких концентрациях дефектов это вполне согласуется с данными поглощения.

Таким образом, при $T > > 200 \text{ К}$ вакансии металла ионизированы двукратно. При $T < 200 \text{ К}$ степень ионизации V_M снижается, так что при 77 К они оказываются ионизированными в среднем однократно (см. таблицу), что согласуется с данными [4, 5] и противоречит [2], где на основе сравнения подвижности дырок в нелегированных и легированных медью кристаллах p -типа сделан вывод о двукратной ионизации V_M при 77 К.

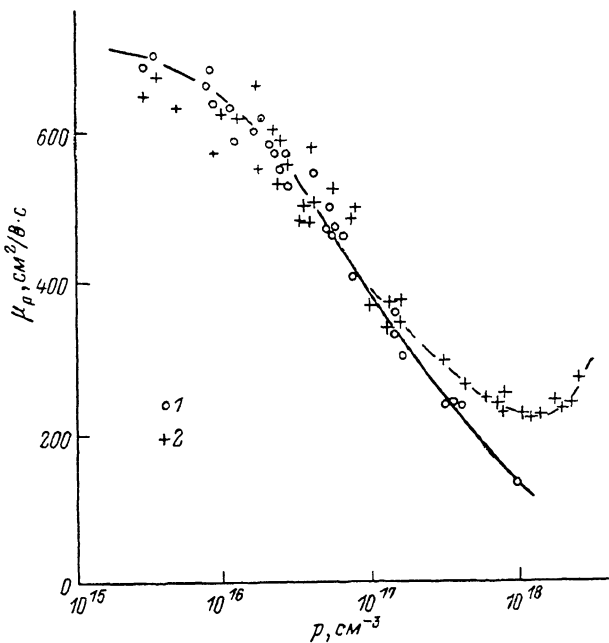


Рис. 4. Подвижность дырок при 77 К в p - $Cd_xHg_{1-x}Te$ в зависимости от концентрации СТД (1) или меди (2).

Для выяснения причин расхождения исследовалась подвижность дырок при 77 К в области более низких, чем в [2], концентраций собственных (V_M) и примесных (Cu) акцепторов (менее 10^{17} см^{-3}). Оказалось, что при таких концентрациях дефектов подвижность не зависит от природы акцепторов (рис. 4) и, следовательно, их средняя степень ионизации действительно одинакова. Различие, появляющееся при $p > 10^{17} \text{ см}^{-3}$, вызвано постепенным переходом от проводимости по валентной зоне к зависящей от природы акцептора сначала прыжковой, а затем металлической проводимости по акцепторной зоне [10], а не различиями в степени ионизации дефектов. Именно с этим явлением связан рост подвижности дырок с увеличением концентрации Cu при $p > 10^{18} \text{ см}^{-3}$, необъяснимый в рамках представлений [2].

Используя полученные значения массы тяжелых дырок (2) и энергии ионизации V_M , легко показать, что при $T \sim 700 \text{ К}$ СТД при концентрациях ниже 10^{19} см^{-3} ионизированы двукратно, это согласуется с выводами [2] и противоречит результатам [3], согласно которым при $T \sim 700 \text{ К}$ в условиях, близких

к насыщению Te , где концентрация $V_{\text{м}}$ не превышает 10^{19} см^{-3} , они ионизируются преимущественно однократно.

Выводы. Показано, что концентрация дырок в кристаллах $\text{Cd}_{x}\text{Hg}_{1-x}$ ($x \approx 0.2$) в области смешанной и дырочной проводимостей при $p \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ может быть надежно определена на основе измерения поглощения оптического излучения с $\lambda = 10.6 \text{ мкм}$.

При анализе температурной зависимости кинетических коэффициентов в $p\text{-Cd}_{x}\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ необходимо учитывать ионизацию второго акцепторного уровня СТД.

Установлено, что если при 77 К СТД ионизированы однократно, то при 200 К они ионизированы двукратно, что позволило уточнить данные [2, 3].

Список литературы

- [1] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 456 с.
- [2] Vidyunath H. R. // Sol. St. Sci. Techn. 1981. V. 128. N 12. P. 2609—2629.
- [3] Зайтов Ф. А., Исаев Ф. К., Горшков А. В. Дефектообразование и диффузионные процессы в некоторых полупроводниковых твердых растворах. Баку, 1984. 212 с.
- [4] Mroczkowsky J. A., Nelson A. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 4. P. 2041—2051.
- [5] Богобойный В. В., Елизаров А. И., Петряков В. А. // УФЖ. 1984. Т. 31. В. 2. С. 286—289.
- [6] Schaake H. F., Tregilgas J. H., Beck J. D., Kinch M. A., Gnade V. E. // J. Vac. Sci. Techn. 1985. V. A3. N 1. P. 143—149.
- [7] Богобойный В. В., Елизаров А. И., Гаврилюк Ю. Н., Корниш А. А. // Матер. VI Всес. симп. «Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы». Львов, 1987. С. 163—166.
- [8] Богобойный В. В., Елизаров А. И., Иванов-Омский В. И., Петренко В. Р., Петряков В. А. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 5. С. 819—824.
- [9] Богобойный В. В., Елизаров А. И., Петряков В. А., Стафеев В. И., Северцев В. Н. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 8. С. 1969—1971.
- [10] Базакуца В. А., Белозерцева В. И., Богобойный В. В., Елизаров А. И., Петряков В. А. // Матер. Всес. семинара «Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках». Павлодар, 1987. С. 148—151.
- [11] Елизаров А. И., Мартынюк Е. К., Петряков В. А., Сизов Ф. Ф. // ЖПС. 1984. Т. 4. В. 6. С. 1017—1021.

Львовский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Получена 8.09.1989
Принята к печати 24.10.1989