

## ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ РЕЛАКСАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ В НЕЛЕГИРОВАННОМ АНТИМОНИДЕ КАДМИЯ

Грицюк Б. Н., Сирота А. В., Халамейда Д. Д.

Обнаружены долговременные релаксации (ДР) проводимости нелегированных монокристаллов CdSb, находящихся при гелиевой температуре в условиях стационарной «подсветки» фоновым тепловым излучением (температура излучателя 300 К). На участке релаксационного увеличения проводимости существует локальный минимум. Изменение проводимости во времени описывается экспоненциальным законом. Постоянная времени релаксационного процесса с течением времени изменяется. Авторы исследований СВЧ фотопроводимости и гальваномагнитных характеристик образцов указывают на возможную причину долговременных релаксаций в CdSb — существование у центров рекомбинации либо «индивидуального», либо «коллективного» отталкивающего кулоновского барьера величиной 10–12 мэВ. Однако ни в одной из предложенных моделей не объяснены все особенности долговременных релаксаций в CdSb.

В нелегированном CdSb точечные дефекты создают вблизи валентной зоны акцепторные состояния, которые, по-видимому, являются двухвалентными [1]. Зарядовое состояние таких примесных центров оказывает существенное влияние на статистику носителей тока и рекомбинационные процессы в полупроводниках. Экспериментальное исследование этого влияния проводилось в [2], где впервые наблюдались ДР, обусловленные рекомбинацией носителей на двухвалентных акцепторах. В однократно заряженном состоянии центры обладают «индивидуальным» отталкивающим барьером для захвата второго электрона [3]. Сечение захвата таких центров очень мало и определяет границу применимости классической теории рекомбинации для объяснения величины наблюдаемого в эксперименте времени жизни неравновесных носителей. Большие времена жизни требуют привлечения модели «коллективного» отталкивающего барьера у центров рекомбинации [4]. В соответствии с этой моделью в неоднородных полупроводниках, в которых существуют встроенные электрические поля, происходит разделение в пространстве неравновесных носителей и центров рекомбинации. Для попадания в области пространства, содержащие центры рекомбинации, неравновесным носителям необходимо преодолеть потенциальный барьер.

### Образцы и методика эксперимента

Нелегированные монокристаллы CdSb выращивались методом зонной плавки и обладали низкой концентрацией точечных дефектов. Образцы вырезались из слитка так, чтобы кристаллографическая ось [100] была направлена вдоль наибольшего размера образца; размеры образцов  $6 \times 1 \times 0.8$  мм. После механической и химической обработок поверхности к образцам низкотемпературным припоем на основе Pb, Sn, Bi, Cd припаивались токовые и потенциальные контакты. Параметры образцов определялись по «темновым» температурным измерениям коэффициента Холла  $R$  и проводимости  $\sigma$  в диапазоне  $T=4.7 \div 100$  К. Изучалось изменение во времени СВЧ фотопроводимости (ФП) и гальваномагнитных характеристик образцов при гелиевой температуре под воздействием ИК подсветки от теплого конца волновода, находящегося при  $T=300$  К. Контакты образца облучению не подвергались. Падающая на образец СВЧ мощность достигала 50 мВт, длина волны излучения — 2.5 мм. Сигнал ФП ( $U_{ФП}$ )

регистировался по методике синхронного детектирования. Магнитополевые зависимости записывались в геометрии Фарадея. ДР регистрировались по изменению во времени напряжения на потенциальных контактах образца при постоянном токе через образец. Производилось охлаждение образца от 300 до 4.2 К при постоянной фоновой ИК «подсветке». Регистрация зависимости  $\sigma(t)$  начиналась в момент установления теплового равновесия между образцом и гелиевой ванной. Откачка паров жидкого гелия позволяла понижать температуру до 1.8 К. С помощью низкотемпературного фильтра (Ge, легированный Sb) можно было проводить эксперимент в отсутствие фоновой подсветки. В этом случае ДР отсутствовали.

## Долговременные релаксации проводимости

На рис. 1 показаны температурные зависимости  $R$  и  $\sigma$ . Кривые имеют характерный для примесного полупроводника вид [5]. В области температур 20 ÷ ÷100 К  $R$  имеет ступеньку.

На рис. 2 показана зависимость  $\sigma$  от времени наблюдения  $t$ . В течение первых 113 мин значение  $\sigma$  оставалось неизменным и совпадало с темновым (кривая 3). Далее происходил резкий скачок  $\sigma$  с последующей медленной, близкой к экспоненциальной релаксацией к стационарному низкоомному значению. Увеличение  $\sigma$  во времени можно описать выражением

$$\sigma(t) = \sigma_r + \sigma_0 \exp(t/\tau_1), \quad (1)$$

где  $\sigma_r = 4.83 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  — «темновое» значение проводимости;  $\sigma_0 = 9.6 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  — начальное значение проводимости при ДР в момент времени 113 мин;  $\tau_1 = 18$  мин — постоянная времени нарастания вблизи первоначального скачка проводимости. С течением времени постоянная времени изменялась.

На участке релаксационного увеличения  $\sigma$  наблюдался локальный минимум. Уменьшение  $\sigma$  в интервале от  $t_1 = 152$  до  $t_2 = 168$  мин можно представить выражением

$$\sigma(t) = \left\{ \rho_0 + \rho_A \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t - 152 \text{ мин}}{\tau_2}\right) \right] \right\}^{-1}, \quad (2)$$

где  $\rho_0 = 94.3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  — начальное значение удельного сопротивления при  $t_1 = 152$  мин;  $\rho_A = 746.3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  — значение, примерно равное амплитудному:  $\rho(t_2) - \rho(t_1)$ ;  $\tau_2 = 7.7$  мин — постоянная времени спада.

Интересно отметить, что уменьшение температуры образца на участках постоянного как низкоомного, так и высокоомного значений проводимости вызвало ее увеличение.

После установления в ходе ДР низкоомного состояния повышение температуры от 4.2 до 300 К и последующее охлаждение до 4.2 К приводили к восстановлению высокоомного состояния  $\sigma$  и ДР. Такое термоциклирование образца приводило к изменению абсолютных темновых значений  $\sigma$  и  $R$  при 4.2 К. На вставке к рис. 2 показано увеличение  $\sigma$  для пяти термоциклов. Номера кривых на рис. 2 соответствуют номерам термоциклов.

Параллельное измерение во время ДР  $\sigma$  коэффициента Холла показало его изменение в тех же временных интервалах (рис. 2).

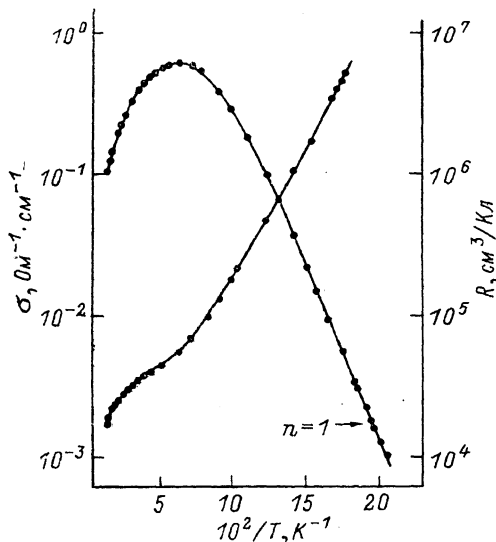


Рис. 1. Температурные зависимости  $\sigma$  и  $R$ .

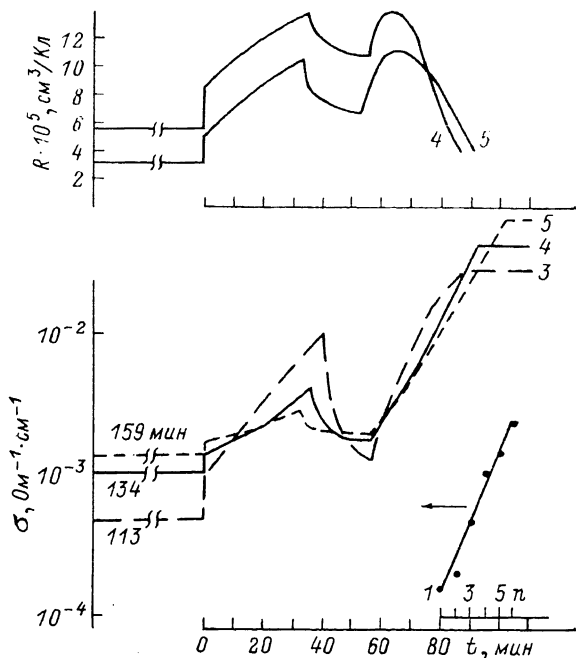


Рис. 2. Временные зависимости  $\sigma$  и  $R$  ( $T=4.2$  К; ИК подсветка образца).  
 $n$  — номер термодвижения, который привел к изменению значений  $\sigma$  и  $R$ .

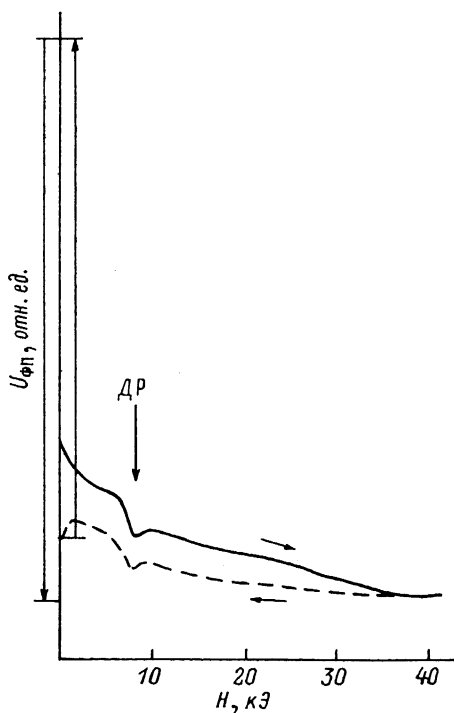


Рис. 3. Магнитополевые зависимости  $U_{\text{ФП}}$  ( $T=4.2$  К; ИК подсветка образца).

СВЧ фотопроводимость изучалась нами ранее [5] при гелиевой температуре в магнитном поле без ИК подсветки. В чистых образцах при выполнении соответствующих условий на магнитополевой зависимости ФП наблюдалась линия циклотронного резонанса. При фоновой ИК подсветке имела место неоднозначная зависимость  $U_{ФП}(H)$ : величины  $U_{ФП}$  при увеличении и уменьшении  $H$  не совпадали. После возвращения в точку  $H=0$  регистрировались ДР ФП. На рис. 3 приведена запись  $U_{ФП}(H)$  на участке постоянного высокоомного значения  $\sigma$  в момент времени  $t=109$  мин (рис. 2, кривая 5). Стрелками показано поведение  $U_{ФП}$  во время ДР, продолжавшихся 20 мин. Сигнал ФП сначала увеличивался, а затем, пройдя через максимум, уменьшался до нового стационарного значения.

Обнаружена зависимость величины  $U_{ФП}$  от взаимной ориентации вектора электрического поля СВЧ волны  $E_{\sim}$  и вектора постоянного электрического поля смещения  $E_0$ .  $U_{ФП}$  в случае  $E_{\sim} \parallel E_0$  всегда превышает  $U_{ФП}$  в случае  $E_{\sim} \perp E_0$ .

Следует заметить, что в отсутствие постоянного электрического поля смещения при облучении образца СВЧ излучением на его контактах регистрировалось некоторое напряжение. Величина ЭДС анизотропна по отношению к направлению магнитного поля.

### Обсуждение результатов

ДР  $\sigma$  наблюдались во многих полупроводниках [6], однако в CdSb они обнаружены впервые. Значительная амплитуда ДР ( $\sigma_n/\sigma_{\tau} \geq 60$ ,  $\sigma_n$  — стационарное низкоомное значение проводимости образца в условиях ИК подсветки) в сочетании с большим характерным временем релаксационного процесса находятся в противоречии с теорией туннельной межпримесной рекомбинации [7]. Поэтому наблюдаемые ДР трудно объяснить большим временем жизни неравновесных носителей тока, осуществляющих прыжковую проводимость по примесной зоне. Изменение  $R$  в тех же временных интервалах, что и  $\sigma$ , указывает на концентрационный механизм ДР. Температурные гальваномангнитные измерения показывают существование в CdSb двух акцепторных уровней с различными энергиями ионизации; ступенька на  $R(T)$  обусловлена ионизацией более глубокого энергетического уровня. В области температур 4.2—20 К происходит ионизация мелкого уровня, и изменение концентрации дырок валентной зоны описывается выражением

$$\frac{p(p + N_D)}{N_{A1} - N_D - p} = \beta N_p \exp\left(-\frac{E_{A1}}{kT}\right),$$

$$N_p = 2[2\pi m^* kT / \hbar^2]^{3/2}. \quad (3)$$

С помощью метода наименьших квадратов можно осуществить подбор неизвестных в (3) параметров, так чтобы они наилучшим образом описывали экспериментальную зависимость  $p(T)$ . С учетом того, что фактор спинового вырождения акцепторного уровня  $\beta=0.5$ , а эффективная масса плотности состояний  $m^*=0.456 m_0$  [8], были получены энергия ионизации первого уровня  $E_{A1}=4.52$  мэВ, концентрация акцепторных центров  $N_{A1}=6.18 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup> и степень их компенсации  $N_D/N_{A1}=77\%$ . Вследствие малого значения энергии активации акцепторных центров рекомбинация на них доминирует<sup>1</sup> при низких температурах. Сечение захвата носителей тока центрами рекомбинации дается выражением

$$S = (v_{\tau} \tau \Delta p)^{-1}, \quad (4)$$

где  $v_{\tau}$  — тепловая скорость носителей,  $\Delta p$  — концентрация неравновесных дырок,  $\tau$  — время жизни.

<sup>1</sup> Концентрация неравновесных носителей, определяющих межзонную рекомбинацию и создаваемых излучением абсолютно черного тела при  $T=300$  К, на 4 порядка меньше концентрации неравновесных дырок, обусловленных ионизацией акцепторов.

Подставляя в (4)  $\tau_1 = 18$  мин,  $v_T = 2.3 \cdot 10^6$  см/с,  $\Delta p = 1.5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>, получим оценку сечения захвата, наблюдаемого в эксперименте,  $S \leq 3 \cdot 10^{-23}$  см<sup>2</sup>. Такую величину сечения захвата можно объяснить наличием у центров рекомбинации либо индивидуального, либо коллективного отталкивающего кулоновского барьера. Первыми обладают двухзарядные акцепторные центры в состоянии однократной ионизации. Температурная зависимость коэффициента Холла исследованных образцов показывает существование в CdSb двух акцепторных уровней. Наличие второго уровня может быть обусловлено тем, что акцепторы являются двухвалентными. Это согласуется с результатами работ [1, 8]. Данные по СВЧ фотопроводимости в CdSb свидетельствуют в пользу другой модели — коллективного барьера у центров рекомбинации. ДР ФП и неоднозначная зависимость  $U_{ФП}(H)$  могут быть поняты, если предположить наличие в образцах встроенных электрических полей. В магнитном поле на них должно оказывать влияние электрическое поле Холла. Наличием встроенных электрических полей объясняется в [9] гистерезисная зависимость ФП от  $H$  и ДР в  $n$ -GaAs. По-видимому, этим же обусловлено появление напряжения на контактах образца при его СВЧ облучении в отсутствие постоянного электрического поля смещения. Такие встроенные электрические поля обусловлены неоднородностью полупроводников. В исследованных образцах зарегистрировано изменение величины  $U_{ФП}$  при вращении вектора  $E_0$  относительно  $E_{\perp}$ . Поляризационная зависимость такого типа отмечалась в [10, 11] для сильно легированных компенсированных полупроводников и неоднородных варизонных кристаллов  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . Таким образом, основываясь на полученных экспериментальных данных, нельзя отдать предпочтения какой-либо одной из двух моделей ДР.

В обоих рассмотренных выше случаях время жизни неравновесных носителей без учета их туннелирования сквозь барьер  $E_B$  имеет вид

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_B}{kT}, \quad (5)$$

где  $\tau_0$  — время жизни в отсутствие барьера. Концентрация неравновесных носителей

$$\Delta p = \alpha \eta J \tau \quad (6)$$

( $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $\eta$  — квантовый выход фотоэффекта,  $J$  — интенсивность излучения) должна увеличиваться при уменьшении температуры, что и наблюдалось в эксперименте.

Из (5) можно получить оценку  $E_B = 10 \div 12$  мэВ в предположении, что происходит ионизация акцепторных уровней, созданных точечными дефектами,  $\tau_0 \approx 10^{-9}$  с [1], а время жизни лежит в пределах  $2 \cdot 10^3 \leq \tau \leq 10^7$  с.

Величину индивидуального кулоновского барьера для двухзарядного акцепторного центра в однократно заряженном состоянии можно оценить в рамках водородоподобной модели. Считалось, что отрицательный заряд —  $e$  сосредоточен в центре акцептора, а максимальное значение барьера достигается при помещении второго электрона на боровскую орбиту наибольшего радиуса  $\sim 60 \text{ \AA}$ . Такой расчет дает  $E_B = 10.5$  мэВ.

В рассмотренных моделях объясняются большие времена релаксационных процессов, однако остаются неясными некоторые экспериментальные результаты: 1) существование постоянного значения  $\sigma_T$  в течение первых  $\sim 2$  ч в условиях фоновой ИК подсветки, температурная зависимость  $\sigma$  на этом интервале времени качественно согласуется с (6), поэтому, несмотря на совпадение значения  $\sigma$  с темновым, это состояние, по-видимому, нельзя считать равновесным, что подтверждается и ДР ФП на участке постоянного значения  $\sigma$ ; 2) кинетика релаксационных процессов не согласуется с кинетикой изменения концентра-

<sup>2</sup> Из экспериментальной зависимости  $\sigma(t)$  определена постоянная времени нарастания  $\tau_1 = 18$  мин. Отметим, что при примесном фотоэффекте постоянная времени нарастания концентрации неравновесных носителей зависит от интенсивности излучения. Однако она не может быть меньше постоянной времени спада, интерпретируемой как время жизни, максимальное значение которого  $10^7$  с [6].

ции неравновесных носителей при примесном фотоэффекте; 3) неизвестно происхождение минимума проводимости на зависимости  $\sigma(t)$  (рис. 2). В [8] при совместном исследовании спектральных зависимостей коэффициента поглощения и фотопроводимости в области примесного поглощения обнаружен мелкий уровень, обозначенный  $\pi$ , ионизация которого ИК излучением приводила к уменьшению  $U_{\text{ФП}} \sim \Delta\sigma/\sigma_r$  ( $\Delta\sigma$  — приращение проводимости при освещении образца). Возможно, что минимум  $\sigma(t)$  в нашем случае также обусловлен ионизацией этого энергетического уровня.

В заключение отметим, что на ДР  $\sigma$  существенное влияние оказывает термодеривирование образцов, которое изменяет темновые значения  $R$  и  $\sigma$  при 4.2 К. Увеличение  $\sigma$  и уменьшение  $R$  сопровождаются увеличением как времени постоянного значения  $\sigma$  в ходе ДР, так и времени самого релаксационного процесса. Можно предположить, что термоудары вызывают генерацию акцепторных центров в образцах, что приводит к увеличению концентрации дырок при низких температурах и оказывает влияние на величину коллективного барьера.

#### Список литературы

- [1] Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Гринберг Я. Х., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения группы  $A^2B^5$ . М., 1978. 256 с.
- [2] Lorenz M. R., Segall B., Woodbury H. H. // Phys. Rev. 1964. V. 134. N 3A. P. A751—A760.
- [3] Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М., 1966. 192 с.
- [4] Маркевич И. В., Шейнкман М. К. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 11. С. 3133—3140.
- [5] Грицюк Б. Н., Сирота А. В., Халамейда Д. Д. // Твердотельная электроника мм и субмм диапазонов. Сб. науч. тр. ИРЭ АН УССР. Харьков, 1988. С. 136—142.
- [6] Шейнкман М. К., Шик А. Я. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 2. С. 209—233.
- [7] Доброго В. П., Рывкин С. М. // ФТТ. 1964. Т. 6. В. 4. С. 1203—1207.
- [8] Stukan V. A., Marenkin S. F., Trifonov V. I., Shevchenko V. Ya. // Phys. St. Sol. (a). 1977. V. 39. P. 445—452.
- [9] Голубев В. Г., Емельяненко О. В., Иванов-Омский В. И. // Изв. АН СССР. Физика. 1978. Т. 42. В. 6. С. 1249—1252.
- [10] Афиногенов В. М., Трифонов В. И. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 7. С. 1256—1263.
- [11] Кичигин Д. А., Раренко И. М., Тальянский Э. Б., Халамейда Д. Д. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 2. С. 263—267.

Институт радиофизики  
и электроники АН УССР  
Харьков

Получена 30.05.1991  
Принята к печати 17.06.1991