

Поверхностно-барьерные структуры на монокристаллах четырехкомпонентных твердых растворов CdMgMnTe: создание и свойства

© В.Ю. Рудь[¶], Ю.В. Рудь*, Е.И. Теруков*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 апреля 2010 г. Принята к печати 7 мая 2010 г.)

Методом направленной кристаллизации расплава выращены монокристаллы четверных твердых растворов в системе Cd–Mg–Mn–Te по псевдобинарным разрезам $Cd_{0.75-x}Mg_xMn_{0.25}Te$, $Cd_{0.75-x}Mg_{0.25}Mn_xTe$ и $Cd_{1-2x}Mg_xMn_xTe$. На полученных в пределах каждого из указанных разрезов монокристаллах созданы первые фоточувствительные структуры — барьеры Шоттки In/CdMgMnTe. Получены спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования, и обнаружена широкополосная фоточувствительность новых структур. На основании спектральных зависимостей фоточувствительности обсуждается характер мезонных переходов и определены соответствующие им значения ширины запрещенной зоны. Установлены возможности применения выращенных монокристаллов четверных твердых растворов CdMgMnTe в широкодиапазонных фотопреобразователях оптических излучений.

Трехкомпонентные твердые растворы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Cd_{1-x}Mg_xTe$, получаемые вследствие контролируемого замещения атомов Cd на атомы Mn и Mg, образуют непрерывные ряды разбавленных магнитных полупроводников (РМП) [1–3]. Такие вещества обычно совмещают в себе традиционные полупроводниковые свойства с сильным магнетизмом, что в конечном счете может приводить к возникновению новых относительно немагнитных твердых растворов явлений, как, например, гигантские эффекты Зеемана и Фарадея и магнитный поляронный эффект. Вот уже более трех десятилетий продолжается интенсивное развитие исследований в объемных, а в последние годы и в наноразмерных магнитных полупроводниках оптических явлений, сопровождающих межзонные и внутрицентровые излучательные процессы в недостроенных *3d*-оболочках магнитных ионов [3–6], тогда как фотоэлектрические свойства структур четверных РМП остаются все еще не изученными.

Настоящая работа посвящена созданию первых фоточувствительных структур на основе объемных монокристаллов четверных твердых растворов CdMgMnTe и исследованию фотоэлектрических процессов в них, что может открыть новые возможности для изучения их взаимодействия с внешними магнитными полями. Если до сих пор фотоэлектрические явления изучались только в структурах из трехкомпонентных твердых растворов [7,8], то настоящая работа открывает новый этап изучения межатомного взаимодействия в четверных системах, что существенно расширит возможности управления фундаментальными параметрами РМП, как это в свое время произошло в полупроводниках $A^{III}B^V$ [9,10].

1. Монокристаллы системы CdMgMnTe выращивались кристаллизацией из расплавов, состав которых принадлежал псевдобинарным разрезам *A*, *B* и *C* (рис. 1). Точками 1–15 на этих разрезах указаны составы выращенных

монокристаллов четверных твердых растворов. Синтез и рост монокристаллов проводились методом направленной кристаллизации с использованием тиглей из стеклоглера, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы. При выращивании монокристаллов твердых растворов, состав которых испытывал конгруэнтное плавление в области температур не выше 1200°C, использовался метод направленной кристаллизации при скоростях перемещения фронта кристаллизации ~ 2 мм/ч вдоль расплава. В результате исследований было установлено, что состав полученных монокристаллов был близок к заданному атомному составу расплава (рис. 1). В случае более тугоплавких составов твердого раствора использовался метод зонной перекристаллизации в градиенте температуры с использованием теллура в качестве движущегося растворителя.

Элементный состав выращенных монокристаллов определялся микрозондовым рентгеноспектральным анализом на установке „Самеса-SX100“ с точностью ± 5 ат%. Согласно этим исследованиям, было установлено, что в выращенных слитках концентрация компонентов твердых растворов по разрезам *A*, *B* и *C* оказалась близкой к расчетной для исходной шихты, при этом в средней части выращенных слитков твердых растворов их состав не более чем на 5 мол% обогащается MgTe по отношению к его расчетному значению. Рентгеноструктурные исследования полученных слитков показали, что в образцах из разрезов *A*, *B* и *C* (рис. 1) для богатых CdTe образцов характерна кубическая структура сфалерита, а при понижении концентрации CdTe до ~ 5 мол% наступает структурный фазовый переход сфалерит \rightarrow вюрцит, как и для трехкомпонентных твердых растворов $Cd_{1-x}Mg_xTe$ и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [11,12].

Для определения удельного сопротивления ρ путем скальвания и последующей шлифовки из слитков изготавливались прямоугольные параллелепипеды

[¶] E-mail: rudvas@rambler.ru

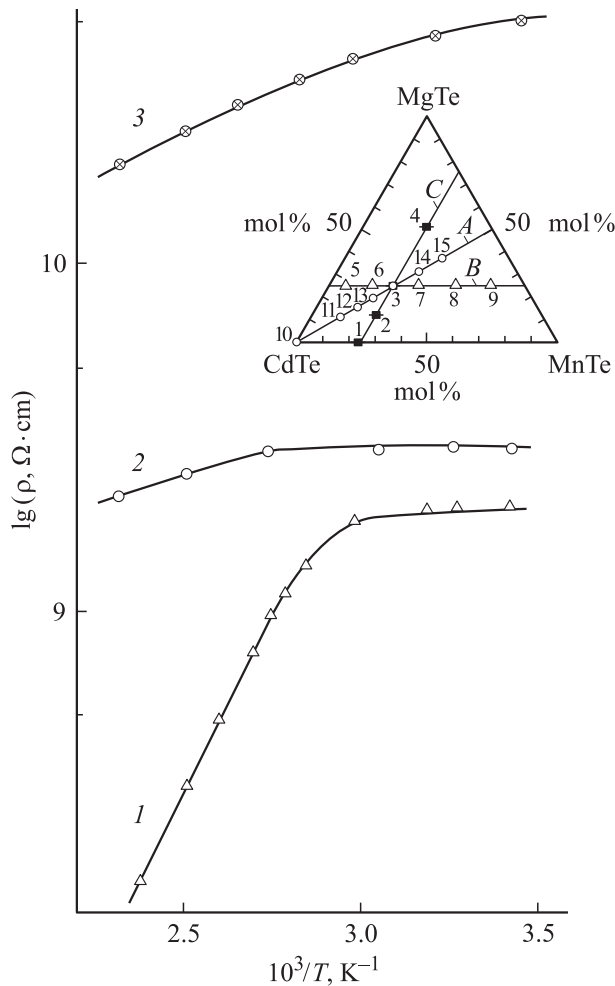


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллов CdMgMnTe: 1 — образец 12, разрез A; 2 — образец 3, разрезы A, B и C; 3 — образец 8, разрез B. На вставке — схема образования четверных твердых растворов системы CdMgMnTe вдоль разрезов Cd_{0.75-x}Mg_xMn_{0.25}Te (A), Cd_{0.75-x}Mg_{0.25}Mn_xTe (B) и Cd_{1-2x}Mg_xMn_xTe (C); точками обозначены составы полученных вдоль разрезов A, B и C монокристаллов твердых растворов, (1–15) — номера образцов.

со средними размерами ~ 0.3 × 2 × 15 мм. Вакуумным напылением на поверхность сколотых и химически полированных образцов твердых растворов наносились тонкие пленки золота (~ 1 мкм), к которым с помощью висмута припаивались медные проводники. Выполненные на постоянном токе измерения удельного сопротивления обнаружили, что для монокристаллических образцов твердых растворов в системе CdTe–MnTe–MgTe в отсутствие преднамеренного введения в шихту посторонних примесей удельное сопротивление составляет ρ ≈ 10⁹–10¹¹ Ом · см при температуре T = 300 К (см. таблицу).

На рис. 1 (кривые 1–3) представлены впервые полученные температурные зависимости удельного сопротивления ρ(T) нескольких типичных образцов четверных твердых растворов. Для этих зависимостей, как

и для тройных твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe [7,8], оказалось характерным снижение величины ρ с ростом температуры образца в интервале 300–425 К. Важно при этом отметить, что полученные зависимости ρ(T) при термоциклировании образцов в исследованном диапазоне температур не обнаружили каких-либо гистерезисных явлений, что указывает на отсутствие фазовых переходов первого рода. На основании изученных зависимостей ρ(T) в работе получена первая оценка энергии активации дефектов в предположении их высокой степени компенсации: E_A ≈ 0.1–0.4 эВ. Важно отметить, что для полученных четверных твердых растворов при изменении их атомного состава вдоль трех различных псевдобинарных разрезов A, B и C (рис. 1) наблюдается сильное возрастание величины удельного сопротивления по отношению к трехкомпонентным твердым растворам Cd_{1-x}Mn_xTe [7].

2. Скалыванием полученных монокристаллов на воздухе вдоль плоскостей спайности создавались плоскопараллельные пластины твердых растворов CdMgMnTe, выращенных вдоль разрезов A, B и C. Средние размеры пластинок достигали ~ 0.3 × 3 × 3 мм, в проходящем свете лампы накаливания пластины с показателем состава x > 0.2 были однородно окрашены и цвет с ростом x изменялся от темно-вишневого до светло-красного. Однородная окраска пластинок, как и локальное распределение атомного состава компонент в пластинах по их поверхности, указывают на достаточную высокую однородность пластинок CdMgMnTe в отношении состава образцов из разрезов A, B и C (рис. 1). Отметим, что вследствие высокого совершенства плоскостей естественных сколов не требовалось какой-либо дополнительной обработки их поверхности. Исследования явлений на контакте твердых растворов с металлами (In, Ag, Cu) привели к обнаружению эффекта выпрямления, которое в таблице отражено коэффициентом K, определяемым как отношение тока в прямом и обратном направлениях при фиксированном напряжении смещения U.

На рис. 2 представлены типичные стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) I(U) некоторых структур In/CdMgMnTe при T = 300 К, которые показывают наличие эффекта выпрямления. Оказалось, что пропускному направлению в этих структурах всегда соответствует отрицательная полярность внешнего смещения на кристалле при различных показателях состава x. Начальные участки ВАХ (напряжения U = 0.05–0.2 В) для полученных поверхностно-барьерных структур In/CdMgMnTe на монокристаллах разрезов A, B и C следуют известному диодному уравнению [13]

$$I = I_S [\exp(eU/\beta kT) - 1]. \quad (1)$$

Характерные для этих структур значения фактора неидеальности β = 1.4–1.8 могут служить основанием для предположения, что токоперенос в таких барьерах контролируется рекомбинационными процессами, тогда как проявляющаяся тенденция к увеличению β с ростом x

Фотоэлектрические свойства структур In/CdMgMnTe на основе твердых растворов по разрезам *A*, *B* и *C* ($T = 300$ К)

Разрез	№ образца	x	Атомный состав кристалла	K ($U \approx 2-5$ В)	R_0 , Ом	Φ_B , эВ	$\hbar\omega^m$, эВ	δ , эВ	S_U^m , В/Вт	E_G^{in} , эВ	E_G^{d} , эВ
<i>A</i>	10	0	CdTe	$8 \cdot 10^5$	10^5	1.4	1.6–1.8	1.3	$2 \cdot 10^5$		1.44
	11	0.125	Cd _{0.75} Mg _{0.125} Mn _{0.125} Te	$3 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	0.8	3.4	>0.5	50	1.60	1.72
	12	0.15	Cd _{0.70} Mg _{0.15} Mn _{0.15} Te	10^2	$2 \cdot 10^9$		3.1–3.8	>0.9	10	1.84	2.28
	13	0.2	Cd _{0.60} Mg _{0.20} Mn _{0.20} Te	50	$5 \cdot 10^{10}$		2.5–3.1	>1.2	35	2.13	2.28
	3	0.25	Cd _{0.50} Mg _{0.25} Mn _{0.25} Te	30	$3 \cdot 10^{10}$		2.8–3.0	>1.1	30	2.22	2.50
	14	0.3	Cd _{0.40} Mg _{0.30} Mn _{0.30} Te	5	$5 \cdot 10^{10}$	0.91	3.2–3.5	>1.2	25	2.10	2.35
<i>B</i>	15	0.375	Cd _{0.25} Mg _{0.375} Mn _{0.375} Te	5	$8 \cdot 10^{10}$		3.0	>1.3	40	2.13	2.29
	5	0.05	Cd _{0.70} Mg _{0.25} Mn _{0.05} Te	11	$2 \cdot 10^9$		1.73	0.2	100	1.55	1.68
	6	0.15	Cd _{0.60} Mg _{0.25} Mn _{0.15} Te	7	10^{10}		2.08	0.25	30	1.73	1.85
	3	0.25	Cd _{0.50} Mg _{0.25} Mn _{0.25} Te	30	$3 \cdot 10^{10}$		2.8–3.0	>1.1	30	2.22	2.50
	7	0.375	Cd _{0.375} Mg _{0.25} Mn _{0.375} Te	20	$8 \cdot 10^9$		2.07	0.3	10	1.67	1.84
	8	0.5	Cd _{0.25} Mg _{0.25} Mn _{0.50} Te	10	$5 \cdot 10^{10}$	1.57	3.6	>0.5	30	1.68	1.81
<i>C</i>	9	0.65	Cd _{0.10} Mg _{0.25} Mn _{0.65} Te	12	$2 \cdot 10^{10}$		2.8	0.5	45	2.06	2.16
	1	0	Cd _{0.75} Mn _{0.25} Te	8	$2 \cdot 10^5$	1.3	1.96–2.12	1.2	200	1.79	1.86
	2	0.15	Cd _{0.60} Mg _{0.15} Mn _{0.25} Te	17	10^9	1.23	2.2–2.9	1.1	180	2.14	2.24
	3	0.25	Cd _{0.50} Mg _{0.25} Mn _{0.25} Te	30	$3 \cdot 10^{10}$		2.9–3.3	>1.0	30	2.22	2.50

может быть отнесена на счет возможных процессов самоорганизации в четырехкомпонентных твердых растворах, которые в области составов с $x > 0.15$ приводят к фазовому переходу первого рода сфалерит→вюрцит [12].

Из рис. 2 также следует, что в структурах In/CdMgMnTe (кривые 1 и 2) при смещениях $U > 1.5$ В прямой ток начинает следовать уже линейному закону

$$I = (U - U_0)/R_0, \quad (2)$$

где U_0 — напряжение отсечки, а остаточное сопротивление R_0 полученных структур In/CdMgMnTe, структур, созданных на гомогенных пластинах твердых растворов с определенным показателем состава x на каждом из псевдобинарных разрезов *A*, *B* и *C* системы Cd–Mg–Mn–Te (рис. 1), как видно из таблицы, растет с ростом x .

Из таблицы видно, что значение R_0 в образцах из разрезов *A*, *B* и *C* обнаруживает четкую тенденцию к увеличению с ростом концентрации атомов Mg и Mn в твердом растворе CdMgMnTe. Это обстоятельство, как и в случае структур на основе термкомпонентных твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe [7,8], дает основания предположить, что в процессах замещения атомов Cd атомами Mg и Mn происходит возрастание степени компенсации в монокристаллах CdMgMnTe, атомный состав которых принадлежит разрезам *A*, *B* и *C* (рис. 1).

Анализ обратных ВАХ поверхностно-барьерных структур In/CdMgMnTe в двойном логарифмическом масштабе (рис. 2, кривая 1''') показал, что между током и напряжением при обратном смещении возникает степенная зависимость $|I| \sim |U|^m$ и при этом значение показателя степени m оказалось достаточно близким к единице ($m \approx 0.9$). Установленная закономерность может быть связана с процессами туннелирования или

же с токами, ограниченными пространственным зарядом в режиме насыщения скорости движения носителей заряда [14].

3. Освещение полученных структур In/CdMgMnTe, изготовленных на монокристаллах четверных твердых растворов, выращенных вдоль псевдобинарных разрезов *A*, *B* и *C*, как впервые установлено в настоящей работе, сопровождается появлением фотовольтаического эффекта. Фоточувствительность таких структур оказывается наибольшей при их освещении со стороны барьера, тогда как в геометрии освещения структур с обратной стороны всегда возникает коротковолновый спад, энергетическое положение которого оказалось близким к оценкам ширины запрещенной зоны однородных монокристаллов CdMgMnTe, основанной на определении спектрального положения области резкого возрастания коэффициента оптического поглощения [12]. Максимальные значения вольтовой фоточувствительности S_U^m поверхностно-барьерных структур наряду со значениями показателя состава x кристаллов CdMgMnTe приведены в таблице.

Исследования фоточувствительности новых структур In/CdMgMnTe показали, что независимо от места попадания светового зонда (диаметр ~ 0.3 мм) на поверхность структур подложка всегда заряжается положительно, что согласуется с полярностью выпрямления в этих же барьерных структурах. Следует также подчеркнуть, что максимальная вольтовая фоточувствительность для этих первых и пока не оптимизированных фоточувствительных структур оказалась достаточно высокой (см. таблицу) и по величине не уступает фоточувствительности аналогичных структур, созданных на трехкомпонентных твердых растворах Cd_{1-x}Mn_xTe [7,8].

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$

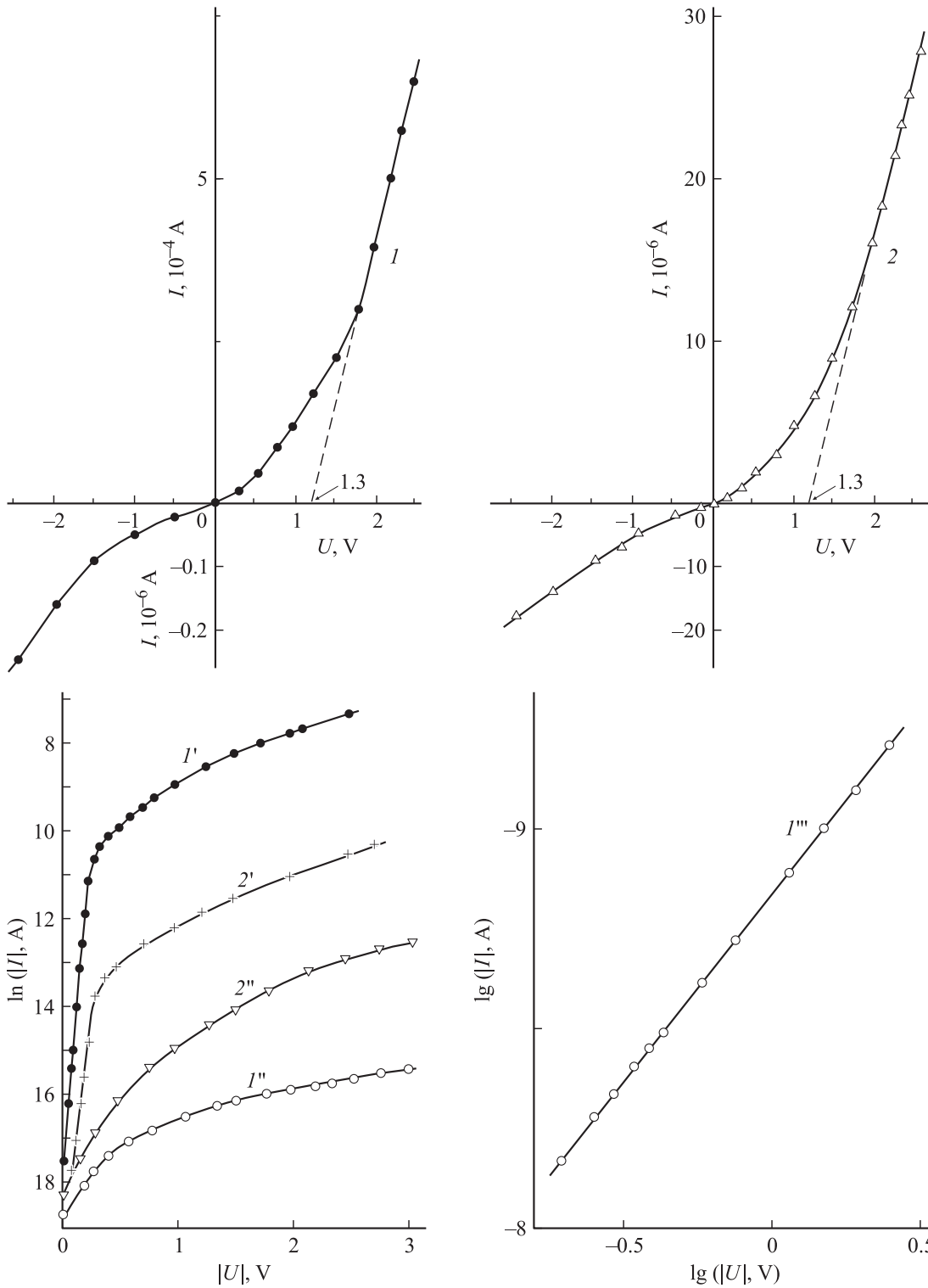


Рис. 2. Стационарные вольт-амперные характеристики структур In/CdMgMnTe в различных координатах. $1, 1', 1'', 1'''$ — образец 11, разрез A; $2, 2', 2''$ — образец 2, разрез C. $1, 2'$ — прямые ветви, $1'', 1''', 2''$ — обратные. $T = 300$ К.

новых поверхностно-барьерных структур на монокристаллах твердых растворов разрезов A, B и C приведены на рис. 3–5, а их главные фотоэлектрические параметры наряду с показателем состава при $T = 300$ К приведены в таблице. Главные закономерности впер-

вые полученных спектров $\eta(\hbar\omega)$ четверных твердых растворов в системе Cd–Mg–Mn–Te состоят в следующем.

Для структур, созданных на составах разреза A (рис. 3, таблица), спектры $\eta(\hbar\omega)$ — широкополосные,

охватывают спектральный диапазон 1–3.5 эВ. Длинноволновый край fotocувствительности с увеличением x от 0 до 0.375, что представляет собой максимальную по концентрации протяженность разреза A , и спектральная область максимальной fotocувствительности $\hbar\omega^m$ (см. таблицу) смещаются в коротковолновый диапазон. Это обусловлено ростом ширины запрещенной зоны твердых растворов по мере увеличения показателя состава x . Полная ширина спектров fotocув-

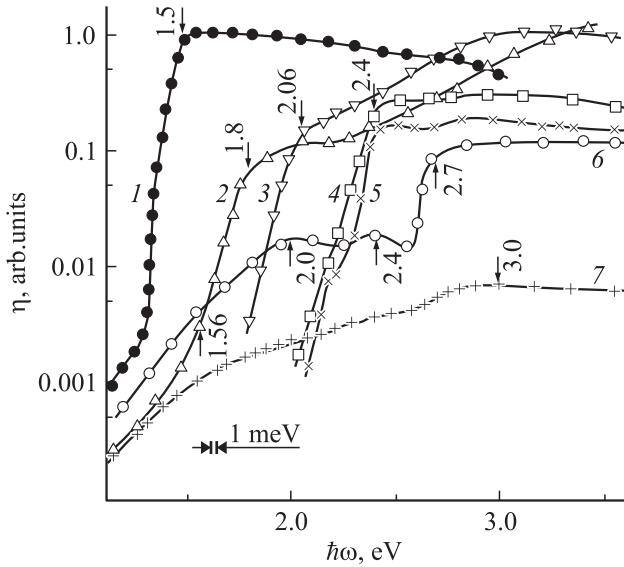


Рис. 3. Спектры квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ структур 10 (1), 11 (2), 12 (3), 13 (4), 3 (5), 14 (6), 15 (7) на монокристаллах разреза A . Освещение структур со стороны барьеров. Спектры смещены по оси ординат для исключения наложений. Указаны энергии спектральных особенностей в эВ. $T = 300$ К.

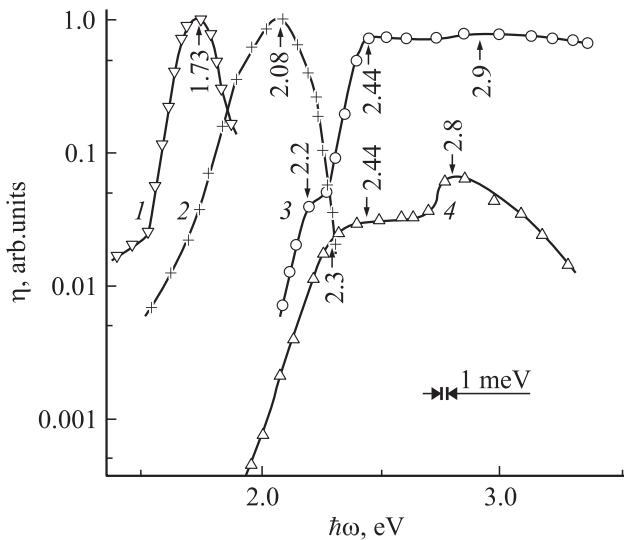


Рис. 4. Спектры квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ структур 5 (1), 6 (2), 3 (3), 9 (4) на монокристаллах разреза B . $T = 300$ К. Указаны энергии спектральных особенностей в эВ.

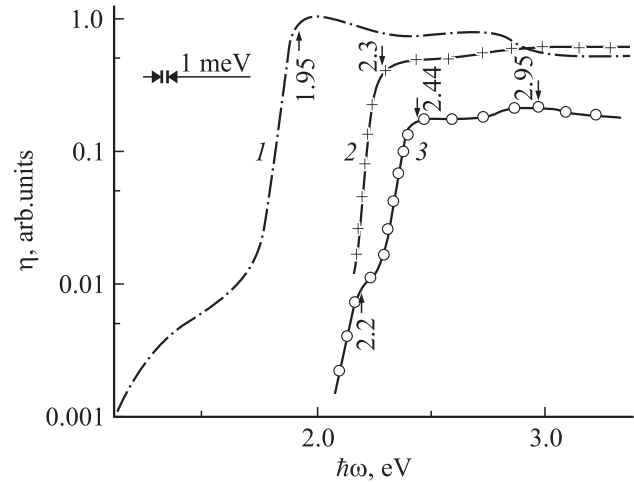


Рис. 5. Спектры квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ структур 1 (1), 2 (2), 3 (3) на монокристаллах разреза C . $T = 300$ К. Указаны энергии спектральных особенностей в эВ.

ствительности на их полувысоте δ при этом сохраняется большой, что свидетельствует о достаточно хорошем качестве первых поверхностно-барьерных структур, созданных на монокристаллах четверных твердых растворов CdMgMnTe.

В случае структур, в которых атомный состав кристалла изменяется по разрезу B (рис. 4, таблица), по мере увеличения показателя состава x также происходит смещение длинноволновой границы спектров $\eta(\hbar\omega)$ и спектральных особенностей в высокоэнергетическую область. Спектральное смещение особенностей спектров при этом остается близким к характерному для структур, сформированных на подложках из разреза A .

Для структур на основе монокристаллов из разреза C (рис. 5, таблица) изменения в x вызывают изменения, аналогичные рассмотренным выше в спектрах широкополосной fotocувствительности структур, построенных на составах разрезов A и B .

Форма спектров фотоактивного краевого поглощения $\eta(\hbar\omega)$ в поверхностно-барьерных структурах In/CdMgMnTe анализировалась также с позиций теории фундаментального поглощения в алмазоподобных полупроводниках [13,15]. Примеры такого анализа представлены на рис. 6 (кривые 1–6), а оцененные значения ширины запрещенной зоны для прямых (E_G^d) и непрямых (E_G^{in}) межзонных переходов в монокристаллах твердых растворов CdMgMnTe сведены в таблицу. Из анализа следует, что краевое поглощение в монокристаллах четверных твердых растворов формируется непрямыми и прямыми межзонными пререходами, причем значения E_G^d и E_G^{in} контролируются величиной показателя состава. В качестве примера на рис. 6 (кривая 7) также показано, что длинноволновое фотоактивное поглощение в созданных барьерных структурах при $\hbar\omega < 1.5$ эВ следует закону Фаулера [15], что позволило для ряда

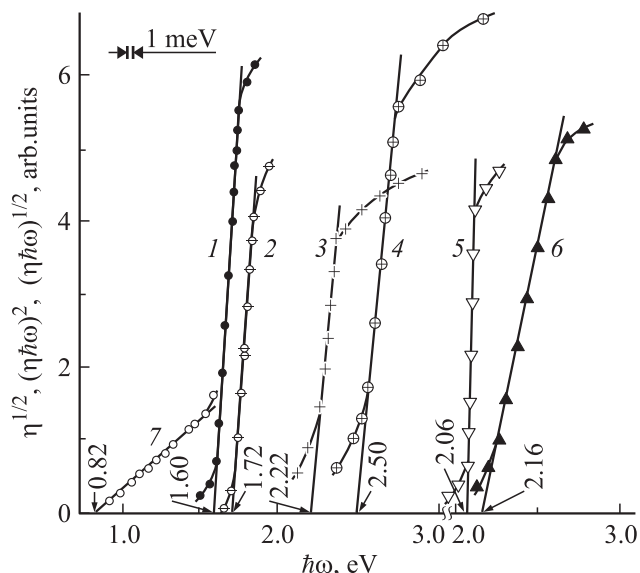


Рис. 6. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (1, 3, 5), $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (2, 4, 6) и $\eta^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (7). 1, 2, 7 — образец 11, разрез А; 3, 4 — образец 3, разрез В; 5, 6 — образец 9, разрез В.

структур оценить высоту энергетических барьеров ϕ_B на контакте In/CdMgMnTe (см. таблицу). Здесь важно подчеркнуть, что значения ϕ_B из фаулеровских зависимостей удовлетворительно согласуются с напряжением отсечки U_0 в ВАХ этих же структур.

4. Таким образом, созданы первые поверхностно-барьерные структуры на монокристаллах четверных твердых растворов типа CdMgMnTe. Осуществлены первые исследования электрических и фотоэлектрических свойств новых структур In/CdMgMnTe, на основании которых обсуждается характер межзонных переходов, и определены соответствующие им значения ширины запрещенной зоны кристаллов CdMgMnTe. Необходимо особо отметить, что создание первых фоточувствительных структур на монокристаллах четырехкомпонентных твердых растворов CdMgMnTe показывает возможность создания широкополосных фотодетекторов нового поколения, обладающих фоточувствительностью и одновременно чувствительностью к магнитным полям.

Список литературы

- [1] W. Giritat, J.K. Furduna. *Semicond. Semimet.*, **25**, 1 (1988).
- [2] O. Goede, W. Heimbrodt. *Phys. Status Solidi B*, **146**, 11 (1988).
- [3] В.Ф. Агемян. *ФТТ*, **44**, 1921 (2002).
- [4] J.A. Gay, R.R. Galazka, N.I. Navrocki. *Sol. St. Commun.*, **25**, 193 (1978).
- [5] J.D. Park, S. Yamamoto, J. Watanabe, K. Takamura, J. Nakaharo. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 3289 (1987).
- [6] В.Ф. Агемян, М.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, G. Kazarewski. *ФТТ*, **47**, 2074 (2005).
- [7] Г.А. Ильчук, Р.Ю. Петрусь, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. *Письма ЖТФ*, **78**, 49 (2008).

- [8] Г.А. Ильчук, Р.Ю. Петрусь, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. *Письма ЖТФ*, **33** (24), 24 (2007).
- [9] Ж.И. Алфёров. *УФН*, **172**, 1073 (2002).
- [10] U. Ozgur, Y.I. Alrov, C. Lio, A. Teke, M.A. Peshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, A.H. Marchoch. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [11] А.Е. Поляков, Н.Б. Смирнов, А.В. Говорков, Е.А. Кожукеев, H.S. Kin, D.P. Norton, А.И. Белогоров. *ФТП*, **43**, 574 (2009).
- [12] Г.К. Аверкиева, М.Е. Бойко, Н.Н. Константинова, Т.Б. Попова, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. *ФТТ*, **34**, 2284 (1992).
- [13] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [14] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [15] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).

Редактор Л.В. Шаронова

Surface-barrier structures in quaternary solid solution GaMgMnTe single crystals: creation and properties

V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'*, E.I. Terukov*

St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia