Порівняння електрофізичних характеристик нелегованих кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe, Cd_{1-y}Mn_yTe$ та $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$ ($x, y \le 0,1$)

П. Фочук¹, Є. Никонюк², З. Захарук¹, С. Дремлюженко¹, С. Солодін¹, О. Копач¹, А. Опанасюк³

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. М. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

² Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, 33000 Рівне, Україна

³ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 27.05.2016, у відредагованій формі – 22.11.2016, опубліковано online 29.11.2016)

Проведено аналіз температурної залежності (T = 80.360 К) електрофізичних властивостей кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-y}Mn_yTe$ та $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$ ($x, y \le 0,1$), вирощених вертикальним методом Бріджмена. Встановлено, що в кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ провідність контролюється як акцепторами $A_1(\varepsilon_A^0 = 0.03.0,05 \text{ eB})$, так і акцепторами $A_2(\varepsilon_A^0 \approx 0,12 \text{ eB})$, енергія іонізації яких не залежить від складу, а в кристалах $Cd_{1-x}Jn_xMn_yTe$ лише акцепторами A_2 , при цьому залежність $\varepsilon_{A2}(y)$ описується рівнянням: $\varepsilon_{A2} = 0,12$ (1 + 5,5y), eB.

Ключові слова: Тверді розчини Cd_{1-x}Zn_xTe, Cd_{1-y}Mn_yTe та Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe, Монокристали, Метод Бріджмена, Електрофізичні властивості.

DOI: 10.21272/jnep.8(4(1)).04011

PACS numbers: 72.20. – i, 72.80.Ey

1. ВСТУП

Перспективи практичного застосування напівпровідникових матеріалів обумовлені в першу чергу електричними властивостями кристалів. Тверді розчини $Cd_{1-x}Zn_{x}Te i Cd_{1-y}Mn_{y}Te$ широко застосовуються в багатьох оптоелектронних пристроях, таких як оптичні фільтри, фоторефрактивні елементи, детектори рентгенівського та гамма-випромінювання [1-4] тощо. Перевагою твердих розчинів є можливість широкого варіювання ширини забороненої зони, параметрів гратки та деяких інших характеристик матеріалів при зміні співвідношення компонентів [5]. В процесі вирощування таких кристалів нами було встановлено, що якість одержуваних кристалічних блоків матеріалу залежить від рівномірності розподілу компонентів в твердому розчині та тривалості синтезу і вирощування злитків [6, 7]. Основним фактором, який впливає на взаємодію шихти і матеріалу контейнера, є наявність залишкових оксидів, які вносяться з вихідним матеріалом, а також ступінь їх чистоти. Слід відмітити, що коефіцієнти сегрегації марганцю (k = 1) і цинку (k = 1,35) в СdТе суттєво різняться між собою. Внаслідок цього, кристали Cd1-уМпуТе мають рівномірний розподіл Мп по всьому злитку і однорідніші від кристалів Cd1-xZnxTe [2] Вивчення нового твердого розчину Сd1-x-уZnxMnyTe повинно розширити можливості технологічного впливу на електрофізичні параметри кристалів даної групи. Відзначимо, що переважна кількість робіт, яка існує на наш час, присвячена вивченню кристалів з низькою концентрацією носіїв струму (з великим опором), як правило, спеціально легованих мілкими донорами. Значно менше уваги приділено нелегованим кристалам з високою концентрацією носіїв, вирощеним традиційним методом Бріджмена. Саме на таких кристалах доцільно порівняти електрофізичні характеристики. Раніше нами вивчені оптичні та деякі електрофізичні характеристики плівок та монокристалів Cd_{1-y}Mn_yTe [8-10].

2. ОБ'ЄКТ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Кристали Сd_{1-x}Zn_xTe (КЦТ), Cd_{1-y}Mn_yTe (КМТ) та Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe (КЦМТ) одержували з шихти, приготовленої зі стехіометричних наважок вихідних компонентів класу чистоти не нижче 5N. Після тривалого синтезу (72 год.) проводили вирощування монокристалів методом Бріджмена (градієнт температури на фронті кристалізації 10÷15 К/см, швидкість росту – 2 мм/год).

З вирощених кристалів виготовляли зразки для електрофізичних досліджень у формі прямокутних паралелепіпедів розміром ($12 \times 2 \times 1,5$) мм³. Струмові контакти і дві пари симетричних холлівських контактів до експериментальних зразків виготовлялись шляхом осадження шару золота з краплі AuHNO₃, після іскрової обробки контактних площадок. Вимірювання проводились на постійному струмі, в магнітному полі з індукцією 0,5 Тл. Сигнали фіксувались цифровим вольтметром з вхідним опором 10^7 Ом і чутливістю 0,01 мВ, а при низьких температурах електрометром з вхідним опором 10^{12} Ом і чутливістю 0,1 мВ.

В області температур T = 80.360 К досліджувались температурні залежності (ТЗ) коефіцієнта Холла R_H і холлівської рухливості носіїв струму μ . Величина μ визначалась за формулою $\mu = \sigma R_H$, де σ – питома електропровідність кристалу.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Досліджені зразки мали діркову провідність з питомим опором при 300 К в межах $\rho = (3 \div 20)$ Ом·см і рухливістю дірок в межах $\mu = (50 \div 70)$ см²/В·с. На рис. 1 представлені ТЗ коефіцієнта Холла R_H зразків різного складу.

Наявність на кривих як області виморожування

2077-6772/2016/8(4(1))04011(4)

П. ФОЧУК, Є. НИКОНЮК ТА ІН.

носіїв (низькі температури), так і області повної іонізації ($p_{\text{пас}}$) акцепторів (високі температури), дозволило, в рамках моделі компенсованих акцепторів, визначити їх енергію іонізації ε_{A^0} , ступінь компенсації $[A^-]/[A]$, а за точкою $p_{\text{нас}} = [A] - [A^-]$ і концентрацію відповідних акцепторів [A]. При цьому вважалось, що ефективна маса носіїв струму в зразках усіх складів $m_p = 0,63m_0$, статистичний фактор для мілких акцепторів A_1 (зр.1, 2) $\beta = 4$, а для глибших акцепторів A_2 (зр. 3-8) $\beta = 2$. Результати аналізу узагальнені в таблиці 1 та на рис. 2.

Додаткову інформацію про параметри дефектнодомішкової системи отримано з аналізу ТЗ рухливості дірок (рис. 3).



Рис. 1 – Температурна залежність коефіціента Холла в зразках кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (1, 3 – x = 0,04; 2, 4 – x = 0,10); $Cd_{1-y}Mn_yTe$ (5, 6, 7 – y = 0,04; 0,06; 0,100 відповідно); $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$ (8 – x = 0,05, y = 0,10)

Таблиця 1 - Концентрація центрів в кристалах твердих розчинів



Рис. 2. – Залежність енергії іонізації акцепторів (ε_A^0) від складу (*x*, *y*) кристалів Cd_{1-x}Zn_xTe (O), Cd_{1-y}Mn_yTe (\triangle) і Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe (\Box)

Зокрема, оцінено концентрацію іонізованих розсіюючих центрів N_i . Для цього за правилом Матіссена виділялась рухливість μ_0 , обумовлена розсіянням на іонізованих домішках μ_1 , і за формулою Брукса-Херінга розраховувались значення N_i :

$$1/\mu = 1/\mu_0 + 1/\mu_1; \ \mu_0 = 57[\exp(252/T) - 1], \ (\text{cm}^2/\text{B}\cdot\text{c});$$

 $\mu \mathbf{I} = 0.83 \cdot 10^{18} T^{3/2} N_i^{-1} (\ln b + 3.4) / (\ln b + 3.8)^2, (\text{cm}^2/\text{B·c}),$

де $b = 10^{13} T^2 (p')^{-1}$, а $p' \approx p_{\text{нас.}}$

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

В нелегованих кристалах телуриду кадмію, вирощених вертикальним методом Бріджмена (без додаткового тиску), завжди реалізується діркова провідність, яка контролюється акцепторами двох типів: A_1 , з енергією іонізації (0,03-0,05) еВ, та A_2 , з енергією іонізації ~ 0,12 еВ. У випадку кристалів твердих розчинів ситуація радикально не змінюється. При цьому якщо в кристалах $Cd_{1-x}Zn_x$ Те ТЗ R_H визначається як акцепторами A_1 (1, 2 рис. 1), так і акцепторами A_2 (3, 4), то у випадку кристалів $Cd_{1-y}Mn_y$ Те не виявлено жодного зразки, де б акцептори A_1 контролювали ТЗ R_H . Але і в цьому випадку концентрація таких акцепторів є не меншою, ніж в кристалах $Cd_{1-x}Zn_x$ Те (табл. 1) (вона розраховується через N_I : $[A_1] = 0,5 N_I - [A_2]$).



Рис. 3 – Температурна залежність рухливості дірок в зразках кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-y}Mn_yTe$, $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$ (нумерація кривих відповідає рис. 1)

Широкий діапазон концентрацій акцепторних центрів у кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і $Cd_{1-y}Mn_yTe$ в табл. 1 зумовлений узагальненням за великим масивом зразків (більше 10 кожного складу); в цей час досліджено лише два зразки зроблені з одного кристалу $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$. Відмітимо, що нижня межа концентрацій стосується зразків з початкових (по ходу росту кристалу) ділянок злитків. Це вказує на те, що переважна кількість неконтрольованих домішок має коефіцієнт сегрегації менший від одиниці.

Оскільки акцептори A_1 в кристалах $Cd_{1-y}Mn_y$ Те повністю компенсовані, то можна стверджувати, що концентрація компенсуючих донорів в кристалах $Cd_{1-y}Mn_y$ Те вища, ніж в кристалах $Cd_{1-x}Zn_x$ Те. Можливо, причина тривіальна: використаний нами марганець забруднений домішкою, яка проявляє донорну дію. Але вартий уваги той факт, що кристаПорівняння електрофізичних характеристик...

ли CdTe-Mn при концентрації домішки Mn меншій від 10^{19} см⁻³ мають провідність *n*-типу, чого не спостерігається в кристалах Cd_{1-x}Zn_xTe вирощених в аналогічних умовах.

Принципова відмінність між кристалами $Cd_{1-x}Zn_xTe$, з одного боку, і кристалами $Cd_{1-y}Mn_yTe$ (і $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$), з іншого, полягає в характері залежності енергії іонізації акцепторів A_2 від складу кристалу (рис. 2).

В кристалах Cd_{1-x}Zn_xTe суттевих змін значень ϵ_{A2} з ростом значень x не виявлено. В цей же час в кристалах Cd_{1-y}Mn_yTe аналогічна залежність $\epsilon_{A2}(y)$ описуеться рівнянням: $\epsilon_{A2} = 0,12(1 + 5,5y)$, eB. У це рівняння вкладаються значення ϵ_{A2} для зразків кристалу Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe. Слід відмітити, що практично таку ж саму залежність $\epsilon_{A2}(y)$ отримано при дослідженні спектрів люмінесценції кристалів Cd_{1-y}Mn_yTe.

Вважається, що акцептори А2 це комплекси (DcdVcd), тобто обидва компоненти катіонного походження. І тому енергетичне положення комплексу прив'язане до дна зони провідності. В такому разі в кристалах твердих розчинів швидкість відносного віддалення акцепторного рівня А2 від вершини валентної зони повинна бути співмірною зі швидкістю відносної зміни ширини забороненої зони. Усереднюючи дані робіт [5, 11], можемо записати: Тоді $(\Delta E_g/E_g)/\Delta x = (\Delta \varepsilon_{A2}/\varepsilon_{A2})/\Delta x \approx 1$ eB/моль. при $\Delta x = 0,1$ отримаємо $\Delta \varepsilon_{A2} \approx 0,01$ eB, що лежить в межах точності експерименту. А це означає, що з кристалами Cd1-xZnxTe в цьому аспекті проблем немає. Стосовно «проблематичних» кристалів Сd_{1-у}Мn_уTe, враховуючи збереження іоном Mn²⁺ магнітного моменту в матриці кристалу [12], можна запропонувати, як робочу, версію про «локалізоване» і «делокалізоване» входження атомів Mn в гратку при різних концентраціях. На підставі такої ідеї можна спробувати пояснити і зміну типу провідності матеріалу при 10^{19} см⁻³ Mn і аномально високу швидкість зміни ε_{A2} . Але це тема окремого дослідження.

5. ВИСНОВКИ

В кристалах Cd_{1-x}Zn_xTe провідність контролюється як акцепторами A_1 ($\varepsilon_A^0 = 0,03\div0,05$ eB), так і акцепторами A_2 ($\varepsilon_A^0 \approx 0,12$ eB), а в кристалах Cd_{1-y}Mn_yTe і Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe лише акцепторами A_2 . Положення енергетичного рівня акцептора A_2 , в кристалах Cd_{1-x}Zn_xTe, жорстко прив'язане до вершини валентної зони. В цей же час в кристалах Cd_{1-y}Mn_yTe залежність $\varepsilon_{A2}(y)$ описується рівнянням: $\varepsilon_{A2} = 0,12(1 + 5,5y)$, eB. У це рівняння вкладаються значення ε_{A2} отримане для зразків кристалу Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe. В кристалах Cd_{1-x}Zn_xTe концентрація акцепторів A_2 лежить в межах (5·10¹⁵÷2·10¹⁶) см⁻³, а в кристалах Cd_{1-y}Mn_yTe – в межах (5·10¹⁵÷ 6·10¹⁶) см⁻³. Величина N_I найбільша в кристалах Cd_{1-y}Mn_yTe ($N_I^{max} = 5\cdot10^{17}$ см⁻³).

6. ПОДЯКИ

Робота була підтримані Міністерством освіти і науки України (Проекти (№ 0115U003242, №0115U000665с).

Сопоставление электрофизических характеристик нелегированных кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe, Cd_{1-y}Mn_yTe$ та $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$ ($x, y \le 0,1$)

П. Фочук¹, Є. Никонюк², З. Захарук¹, С. Дремлюженко¹, С. Солодин¹, О. Копач¹, А. Опанасюк³

¹ Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. М. Коцюбинского, 2 258012 Черновцы, Украина

² Национальный университет водного хозяйства и природопользования, ул. Соборная, 11, 33000 Ровно, Украина

3 Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

Проведен анализ температурных зависимостей ($T = 80 \div 360$ К) электро-физических свойств кристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe, Cd_{1-y}Mn_yTe и Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe ($x, y \le 0,1$) выращенных вертикальным методом Бриджмена. Установлено, что в кристаллах Cd_{1-x}Zn_xTe проводимость контролируется как акцепторами A_1 ($\varepsilon_A^0 = 0,03 \div 0,05$ эВ), так и акцепторами A_2 ($\varepsilon_A^0 \approx 0,12$ эВ), энергия ионизации которых зависит от состава, а в кристаллах Cd_{1-y}Mn_yTe и Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe только акцепторами A_2 , при этом зависимость $\varepsilon_{A2}(y)$ описывается уравнением: $\varepsilon_{A2} = 0,12(1 + 5,5y)$, эВ.

Ключевые слова: Твердые растворы Cd_{1-x}Zn_xTe, Cd_{1-y}Mn_yTe и Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe, Монокристаллы, Метод Бриджмена, Электрофизические свойства.

Comparison of Electrophysical Characteristics of Undoped Cd_{1-x}Zn_xTe, Cd_{1-y}Mn_yTe and Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe ($x, y \le 0,1$) Crystals

P. Fochuk¹, E. Nykonyuk², Z. Zakharuk¹, S. Dremlyuzhenko¹, S. Solodin¹, O. Kopach¹, A. Opanasyuk³

¹ Chernivtsi National University, 2, Kotsyubynskii st., 258012 Chernivtsi, Ukraine

² National University of Water Management and Nature Resources, 11, Soborna st., 33000 Rivne, Ukraine ³ Sumy State University, 2, Rymskogo-Korsakova st., 40007 Sumy, Ukraine

The temperature dependences ($T = 80 \div 360$ K) analysis of electro-physical properties of $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-y}Mn_yTe$ and $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$ ($x, y \le 0,1$) crystals, grown by Vertical Bridgman was carried out. It was installed, that in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystals the conductivity is controlled as acceptors A_1 ($\varepsilon_A^0 = 0.03 \div$

0.05 eV) and acceptors A_2 ($\varepsilon_A^0 \approx 0.12$ eV), ionization energy which does not depend on the composition, and in Cd_{1-y}Mn_yTe and Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe crystals only by acceptors A_2 , and the dependence $\varepsilon_{A2}(y)$ is described by the equation: $\varepsilon_{A2} = 0.12$ (1 + 5,5y), eV.

Keywords: $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-y}Mn_yTe$, $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$ solid solutions, Single crystal, Bridgman method, Electro-physical properties.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

- 1. А.В. Бушуев, *Атомная энергия* **92**(5), 371 (2002) (A.V. Bushuyev, *Atomnaya energiya* **92**(5), 371 (2002)).
- L. Davydov, P. Fochuk, A. Zakharchenko, et al. *IEEE T. Nucl. Sci.* 62 No 4, 1779 (2015).
- Y. Cui, A. Bolotnikov, A. Hossain, Proc. SPIE 7079, 70790N (2008).
- K. Shcherbin, V. Volkov, V. Rudenko, S. Odoulov, A. Borshch, Z. Zakharuk, I. Rarenko, *phys. status solidi (a)* 183 No 2, 337 (2001).
- A. Mycielski, A. Burger, M. Sowinska, M. Groza, A. Szadkowski, P. Wojnar, B. Witkowska, W. Kaliszek, P. Siffert, *phys. status solidi* (c) 2 No 5, 1578 (2005).
- З.І. Захарук, В.В. Горбунов, С.Г. Дремлюженко, Науковий вісник Чернівецького університету 66, 88 (1999) (Z.I. Zakharuk, V.V. Horbunov, S.H. Dremlyuzhenko, Naukovyy visnyk Chernivets'koho universytetu 66, 88 (1999)).
- З.И. Захарук, Е.В. Рыбак, С.Г. Дремлюженко, Нові технології 2 No 12, 22 (2006) (Z.Y. Zakharuk,

E.V. Rybak, S.H. Dremlyuzhenko, Novi tekhnolohiyi **2** No 12, 22 (2006)).

- V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, P.V. Koval, P.M. Fochuk, V.V. Starikov, J. Nano- Electron. Phys. 3 No 2, 48 (2011).
- P.V. Koval, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, P.M. Fochuk, A.E. Bolotnikov, R.B. James, *Proc. SPIE* 8507, 85071K (2012).
- E.S. Nykonyuk, Z.I. Zakharuk, A.I. Rarenko, A.S. Opanasyuk, V.V. Grynenko, P.M. Fochuk, J. Nano Electron. Phys. 7 No 4, 04054 (2015).
- P.V. Zhukovskii, Ya. Partyka, P. Vengerek, Yu.V. Sidorenko Yu.A. Shostak, A. Rodzik, *Semiconduc*tors 35 No 8, 900 (2001).
- 12. В.Ф. Агекян, Н.Г. Философов, Разбавленные магнитные полупроводники: Магнитные и оптические свойства: Учебное пособие (СПб.: 2014) (V.F. Agekyan, N.G. Filosofov, Razbavlennyye magnit-nyye poluprovodniki: Magnitnyye i opticheskiye svoystva: Uchebnoye posobiye (SPb.: 2014)).