Исследование свойств Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe как нового материала оптоэлектроники для инфракрасного диапазона

© И.Н. Горбатюк, С.Э. Остапов[¶], С.Г. Дремлюженко, Р.А. Заплитный, И.М. Фодчук, В.В. Жихаревич, В.Г. Дейбук, Н.А. Попенко^{*}, И.В. Иванченко^{*}, А.А. Жигалов^{*}, С.Ю. Карелин^{*}

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, 58012 Черновцы, Украина * Институт радиофизики и электроники им. А.Я. Усикова Национальной академии наук Украины, 61085 Харьков, Украина

(Получена 7 декабря 2004 г. Принята к печати 13 января 2005 г.)

Работа представляет исследования физических параметров нового пятикомпонентного полупроводникового твердого раствора HgCdMnZnTe. Показано, что рассматриваемый материал по своим параметрам может успешно конкурировать с HgCdTe — основным материалом для фотоэлектроники в инфракрасных диапазонах 3–5 и 8–14 мкм.

1. Введение

Сегодня основным материалом оптоэлектроники для инфракрасного (ИК) диапазона является $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (КРТ), который завоевал лидирующую позицию благодаря своим уникальным свойствам [1,2]. Большой диапазон ширины запрещенной зоны твердого раствора (0–1.6 эВ), минимальное различие постоянных решетки СdTe и $Hg_{0.8}Cd_{0.2}$ Te позволяют с успехом создавать эпитаксиальные структуры на основе этих материалов, а высокая подвижность носителей заряда — разрабатывать быстродействующие приборы [3].

Основным недостатком КРТ является слабость химической связи Hg–Te, приводящая к образованию большого количества вакансий ртути и к диффузии атомов ртути к поверхности. Следствием такого процесса является не только деградация объемных параметров материала, но и трудности обеспечения стабильного поведения поверхностей и границ раздела в структурах.

В работе [2] авторы наблюдали уменьшение времени жизни носителей заряда на 2 порядка, а также инверсию типа проводимости кристаллов КРТ после пяти лет хранения. Причина таких изменений, по менению авторов, заключается в образовании вакансий ртути с последующей диффузией атомов Нg к поверхности кристалла и их испарением. Эти выводы подтверждаются авторами работы [4]. Непосредственные измерения поверхностной концентрации компонент КРТ при нагревании до 470 K, проведенные в работе [5], доказали уменьшение поверхностной концентрации ртути с увеличением температуры. При этом концентрация остальных компонент КРТ остается практически постоянной.

В то же время авторы работы [6] предлагают иной механизм изменения параметров КРТ при хранении, описывающийся теорией, в которой предполагается, что время жизни носителей заряда в КРТ напрямую зависит от локальных градиентов концентраций компонентов (т.е. от концентрации включений) и градиентов

концентрации ртути (вакансий) в исходном материале. "Старение" материала непосредственно связывается с дефектами структуры: границами блоков, малоугловыми границами, дислокациями и т.д. Этот вывод авторов подтверждается и нашими исследованиями тонких слоев КРТ (толщиной 15–20 мкм), подвергнутых воздействию температуры 80°С в течение 6 месяцев.

Описанные недостатки КРТ в значительной степени могут быть разрешены при помощи современной технологии, однако стоимость получаемого материала при этом многократно возрастает.

Таким образом, остается актуальным поиск путей улучшения стабильности и однородности кристаллов КРТ или синтез его аналогов с более совершенной и стабильной кристаллической решеткой.

Этой цели можно достичь введением в твердый раствор элементов с меньшим, чем у КРТ ионным радиусом, что приведет к стабилизации кристаллической связи Hg-Te. Такими изовалентными элементами, в частности, являются Mn и Zn, ионные радиусы которых (1.39 и 1.3 Å) значительно меньше, чем у кадмия (1.56 Å) [7–8]. Увеличение энергии связи Hg–Te в присутствии марганца теоретически предсказано в работе [9], а в [10-12] показано, что присутствие Мп благотоворно влияет не только на совершенство кристаллической структуры, но и на свойства поверхности твердого раствора. Отжиг кристаллов Hg_{1-x}Zn_xTe (ЦРТ) в парах ртути изучался в работе [13], результаты которой дают основание считать, что присутствие цинка уменьшает коэффициент диффузии ртути более чем на порядок по сравнению с КРТ без Zn.

Учитывая все вышесказанное, мы считаем, что пятикомпонентный твердый раствор $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_z$ Те (КМЦРТ) с незначительным содержанием марганца и цинка должен выгодно отличаться от КРТ: а) большей временной и термической стабильностью; б) более высоким структурным совершенством; в) лучшими свойствами поверхности и границ раздела.

[¶] E-mail: sergey.ostapov@gmail.com



1054

Рис. 1. Рентгеновская топограмма кристалла КМЦРТ: отражение (422), увеличение ×16.

Изготовление кристаллов и рентгеноструктурные исследования

Кристаллы КМЦРТ выращивались модифицированным методом зонной плавки из предварительно синтезированных однородных поликристаллических слитков диаметром 15–20 нм и длиной 15–18 см. Для синтеза твердых растворов использовались исходные копоненты Cd, Te, Zn, Hg чистотой не менее 99.9999 мас% и Mn чистотой 99.998 мас%, дополнительно очищенный двойной вакуумной дистилляцией. Модификация традиционного метода вертикальной зонной плавки заключается в выращивании слитков под углом 30–60° к горизонту с интенсивным перемешиванием расплава за счет осевого вращения.

Были выращены два слитка КМЦРТ с различным содержанием марганца. При выращивании слитков изначально были загружены компоненты в составе:

- для первого слитка x = 0.14, y = 0.02, z = 0.01,
- для второго слитка x = 0.1, y = 0.04, z = 0.01.

Как правило, распределение компонент, а значит, и ширина запрещенной зоны по длине слитка неравномерны, поэтому была исследована серия образцов, полученных из разных частей слитка.

Образцы для исследования оптических, электрофизических и механических свойств вырезались из шайб толщиной 500–600 мкм, полученных резкой слитка перпендикулярно направлению роста. Дефектный слой, образующийся при резке и шлифовке, удаляли полировкой с помощью алмазных паст ACM 2/1, ACM 1/0. Финишная обработка поверхности выполнялась химикомеханической полировкой.

По данным рентгеноструктурных исследований методом Берг–Баррета и Лауэ кристаллы КМЦРТ являются крупноблочными с размером блоков 0.9-4.5 мм и разориентацией между ними в пределах 25-300'' (см. рис. 1). Необходимо отметить, что с увеличением количества компонент в твердых растворах полупроводников типа КРТ размер блоков растет от величин 0.2-0.6 мм для $Hg_{1-x}Cd_xTe$ до 0.5-1.5 мм для $Hg_{1-x-y}Cd_xMn_yTe$ и 0.9-4.5 мм для $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe$.

Таким образом, увеличение размеров блоков для КМЦРТ в 7–8 раз по сравнению с КРТ свидетельствует об улучшении кристаллической структуры предложенного пятикомпонентного твердого раствора. Для подтверждения этого вывода была исследована микротвердость данных твердых растворов.

3. Исследование микротвердости

Исследования микротвердости проводились на образцах КРТ, КМРТ и КМЦРТ с поверхностью, ориентированной близко к плоскости {110}. Измерения проводились по стандартной методике Виккерса с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке 35 г, которая соответствовала выходу микротвердости на "плато". Время действия нагрузки составляло 5 с. Значения микротвердости усреднялись по 10–12 измерениям.

В данном случае корректно сравнить микротвердость кристаллов разного состава, но с приблизительно одинаковой шириной запрещенной зоны при комнатной температуре (рис. 2). Полученные данные по КРТ хорошо согласуются с известными ранее [14]. Микротвердость всех исследованных кристаллов растет с увеличением ширины запрещенной зоны, что соответствует увеличению содержания Cd, Mn и Zn.



Рис. 2. Микротвердость кристаллов КРТ, КМРТ и КМЦРТ с различным содержанием марганца. HgCdMnZnTe(1) — первый слиток КМЦРТ с 2% Mn; HgCdMnZnTe(2) — второй слиток с 4% Mn.

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 9

Для КРТ она изменяется от 36.8 кг/мм² при ширине запрещенной зоны $E_g = 0.14$ эВ (что соответствует составу $x \approx 0.19$) до 52.7 кг/мм² при ширине запрещенной зоны $E_g = 0.38$ эВ (что соответствует составу $x \approx 0.37$) (рис. 2).

Микротвердость КМРТ изменяется от 41.2 кг/мм² при $E_g = 0.15$ эВ до 52.9 кг/мм² (при $E_g = 0.365$ эВ), а КМЦРТ — от 42.3 кг/мм² ($E_g = 0.15$ эВ) до 53.7 кг/мм² ($E_g = 0.29$ эВ) для первого слитка, содержащего 2% марганца (по загрузке) и от 45.8 кг/мм² ($E_g = 0.17$ эВ) до 60.1 кг/мм² ($E_g = 0.35$ эВ) — для второго слитка, который загружался с 4% марганца. Как видим, микротвердость кристаллов растет при добавлении марганца в твердый раствор — примерно на 12% при $E_g = 0.15$ эВ и ~ 3% при $E_g = 0.35$ эВ для КМРТ. Этот факт подтверждается также увеличением микротвердости второго слитка КМЦРТ по сравнению с первым на $\leq 8\%$.

Полученные результаты, несомненно, свидетельствуют об укреплении кристаллической решетки ртутьсодержащих материалов типа КРТ в присутствии небольших количеств как Zn, так и Mn.

Определение ширины запрещенной зоны

Ширина запрещенной зоны кристаллов КМЦРТ определялась по кривым оптического поглощения при комнатной температуре, поскольку практически все полученные кристаллы после роста были оптически прозрачными. Пропускание колебалось от единиц процентов до 60%. Край фундаментального поглощения находился в диапазоне длин волн от 4 до 8 мкм, что соответствует запрещенной зоне от 0.15 до 0.3 эВ. Типичные кривые поглощения представлены на рис. 3.

Как видно из рисунка, образцы первого слитка с 2% Mn имеют ширину запрещенной зоны от ~ 0.16 до 0.3 эВ и достаточно ровный край фундаментального



Рис. 3. Кривые оптического поглощения образцов КМЦРТ из первого слитка (T = 300 K). Разные символы соответствуют данным для разных образцов из слитка HgCdMnZnTe(1).

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 9

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны образцов КМЦРТ

E_g , эВ (оптические измерения)	E_g , эВ (гальваномагнит- ные измерения)
0.297	0.3
0.275	_
0.194	0.188
0.244	_
0.235	_
0.224	_
0.157	0.151
0.175	_
0.335	_
_	0.322
0.244	_
0.23	—
0.2	—
	E_g , эВ (оптические измерения) 0.297 0.275 0.194 0.244 0.235 0.224 0.157 0.175 0.335 - 0.244 0.23 0.224

поглощения. Образцы второго слитка с 4% Mn (на рис. не показаны) имеют ширину запрещенной зоны от 0.2 до 0.34 эВ и в среднем являются более широкозонными по сравнению с первым слитком. Однако край поглощения узкозонных образцов этого слитка имеет недостаточную крутизну для уверенного определения запрещенной зоны.

Ширина запрещенной зоны полученных образцов КМЦРТ определялась также из температурной зависимости коэффициента Холла в области собственной проводимости (естественно, у тех образцов, у которых была ярко выражена эта область).

Сводные результаты определения E_g при комнатной температуре приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что значения ширины запрещенной зоны, определенные двумя методами, практически совпадают для образцов 1а-1, 1а-15, 1b-2, коррелируют по соседним образцам (2а-3 и 2а-4). По мере удаления от начала слитков (образцы так и расставлены в таблице) ширина запрещенной зоны уменьшается, что соответствует нормальному распределению компонент в слитке от его начала к концу.

5. Гальваномагнитные измерения

Коэффициент Холла, удельная проводимость и подвижность носителей заряда определялись из измерений на постоянном токе методом Ван-дер-Пау в температурном диапазоне 4.2–300 К на установке, описанной в работе [15].

Для последующего анализа были выбраны три образца из первого слитка (1b-2, 1a-1 и 1a-15) и два образца из второго слитка (2a-1 и 2a-6), свойства которых, с одной стороны, наиболее близки к $Hg_{0.8}Cd_{0.2}$ Те и $Hg_{0.7}Cd_{0.3}$ Те, а с другой — вид их температурных зависимостей коэффициента Холла и подвижности позволяет нам определить концентрацию примесей и их энергию активации (рис. 4).



Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Холла (*a*), удельной проводимости (*b*), холловской подвижности (*c*) образцов КМЦРТ из двух слитков.

Результаты исследований показали, что проводимость большинства образцов растет при увеличении температуры от гелиевой до комнатной (рис. 4, b). Для выбранных образцов из первого слитка при T > 150 К наблюдается достаточно широкая область собственной проводимости. В то же время образец 2а-6 из второго

слитка демонстрирует практически постоянное значение удельной проводимости от 50 до 300 K, что, на наш взгляд, является свидетельством значительной концентрации примесей и малого значения их энергии активации.

Подвижность носителей заряда в выбранных для исследования образцах колеблется от 10 до $3 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{B} \cdot \text{c})$ (рис. 4, *c*) в зависимости от их ширины запрещенной зоны, что свидетельствует о различиях свойств узкозонных и широкозонных кристаллов. Следует отметить, что максимальная подвижность, которая была зафиксирована нами среди всех исследованных образцов, составляет $8.4 \cdot 10^5 \text{ см}/(\text{B} \cdot \text{c})$ при T = 78 K в одном из образцов первого слитка.

В области высоких температур подвижность носителей заряда в образцах из первого слитка имеет почти одинаковые значения, так же как наклон кривых температурных зависимостей, что определяется одинаковыми механизмами рассеяния носителей заряда в области температур при T > 200 K (рис. 4, c). В то же время подвижность носителей заряда в образцах второго слитка при комнатных температурах существенно меньше, чем для образцов первого слитка. Такое отличие можно объяснить вдвое большей концентрацией марганца во втором слитке, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны материала и, следовательно, к уменьшению собственной концентрации носителей заряда и их подвижности.

6. Концентрация и энергия активации примесей

Поскольку мы имеем два типа температурных зависимостей коэффициента Холла для выбранных образцов, а именно: с минимумом в низкотемпературной части (образцы из первого слитка) и со сменой знака коэффициента Холла в высокотемпературной области (образцы из второго слитка), для определения концентрации примесей применялись два метода.

Первый базируется на модели с одним дискретным акцепторным уровнем вблизи потолка валентной зоны и одним донорным уровнем у дна зоны проводимости и применяется для определения параметров образцов из второго слитка, которые имеют *p*-тип проводимости при низких температурах [16]. Здесь допускается, что донорная примесь всегда ионизована. Тогда температурная зависимость концентрации дырок при низких температурах описывается выражением

$$\frac{p(p+N_D)}{(N_A-N_D)-p} = \frac{N_V}{g} \exp(-E_A/k_0 T),$$
 (1)

где N_V — эффективная плотность состояний в валентной зоне, g — фактор вырождения акцепторного уровня, E_A — энергия активации примеси, N_D и N_A — концентрации доноров и акцепторов соответственно.

Таблица 2. Концентрация и энергия активации примесей в образцах КМЦРТ

Примечание. * Данные, полученные по результатам исследования температурной зависимости коэффициента Холла в области температур 5–40 К. ** Данные, полученные по результатам расчетов температурной зависимости подвижности.

В случае компенсированного материала уравнение (1) упрощается к виду

$$p = \frac{(N_A - N_D)}{N_D} \frac{N_V}{g} \exp(-E_A/k_0 T).$$
 (2)

При вычислениях эффективная масса тяжелых дырок принималась равной $m_{hh} = 0.55m_0$ [17], фактор вырождения уровня *g* принимался равным 4 [16]. Далее строилась зависимость $R_{\rm H}T^{3/2}$ (или $R_{\rm H}$) от обратной температуры, и по наилучшему совпадению теории с экспериментом в области самых низких температур находились N_D , N_A и E_A .

Для определения N_D и N_A для образцов первого слитка использовался второй метод, основанный на оценке концентрации примесей по температурной зависимости подвижности носителей заряда в области доминирования рассеяния на ионизованных примесях. Для определения области температур, в которой преимущественным механизмом рассеяния являются ионизованные примеси, было проведено численное моделирование температурных зависимостей подвижности носителей заряда при рассеянии на оптических фононах и ионизованных примесях.

Для расчетов подвижности при рассеянии носителей заряда на ионизованных примесях была использована формула Брукса–Херринга [16]:

$$\mu_i = \frac{2^{7/2} \kappa^2 (4\pi\varepsilon_0)^2 (k_0 T)^{3/2}}{\pi^{3/2} N_i e^3 (m_{hh}^*)^{1/2} \ln y},\tag{3}$$

где $\ln y = \ln(1+b) - b/(1+b);$ в невырожденных полупроводниках:

$$b = \frac{6\kappa(4\pi\varepsilon_0)m_{hh}^*(k_0T)^2}{\pi n\hbar^2 e^2};$$

в случае вырождения:

$$b = \frac{2\kappa(4\pi\varepsilon_0)k_0T}{e^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{1/3}$$

Здесь κ — диэлектрическая проницаемость кристалла, N_i — концентрация ионизованных примесей, n — концентрация свободных носителей тока.

Для расчетов подвижности при рассеянии носителей заряда на полярных оптических колебаниях была использована формула времени релаксации [18]:

$$\tau_{\rm op} = \frac{\hbar \chi^*}{2e^2 k_0 T F_{\rm op}} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k},\tag{4}$$

где

$$\chi^*=rac{\chi_s\chi_\infty}{\chi_s-\chi_\infty};$$

 χ_s и χ_{∞} — статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемости соответственно; ε — энергия, κ — квазиимпульс носителей заряда; $F_{\rm op}$ — функция, учитывающая непараболичность зонной структуры материала.

При моделировании подвижности подгоночными параметрами служили концентрация доноров и акцепторов. Результаты оценки концентрации примесей обоими методами представлены в табл. 2. Характер температурных зависимостей коэффициента Холла и подвижности для образца 2а-1 позволил определить концентрацию примесей двумя методами, которые показали практически одинаковые результаты.

Из анализа представленных данных следует, что первый слиток более "чистый", чем второй: $(0.3-1.92) \cdot 10^{16}$ против $(0.85-2) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Понятно, что меньшая (в среднем) ширина запрещенной зоны и меньшая концентрация примесей в первом слитке приводит к достаточно высоким значениям подвижности, о которых говорилось выше.

Для образца 2а-1 в точке инверсии коэффициента Холла мы оценили значение отношения подвижностей электронов к подвижности дырок. Полученное значение ~ 117 соответствует общепринятому значению для данного класса материалов (~ 100), что также говорит о подобности свойств КМЦРТ и КРТ [19].

7. Заключение

Таким образом, в данной работе впервые проведены исследования структурных, механических и гальваномагнитных свойств монокристаллов нового полупроводникового твердого раствора $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_z$ Те, выращенных методом модифицированной зонной плавки.

Показано, что добавление в твердый раствор небольшого количества цинка и марганца (до 5–7%) приводит к увеличению размеров монокристаллических блоков, а также к возрастанию микротвердости кристаллов, что свидетельствует об укреплении кристаллической решетки ртутьсодержащих материалов типа КРТ.

Проведена оценка концентрации доноров и акцепторов в исследованных образцах ($(0.3-20) \cdot 10^{16} \, \mathrm{cm}^{-3}$), а также энергия активации акцепторного уровня: $0.1-9 \, \mathrm{M}$ эВ.

Определена ширина запрещенной зоны исследованных образцов, которая находится в пределах 0.15–0.335 эВ. Значения E_g , определенные из кривых фундаментального поглощения, хорошо коррелируют с величинами, полученными из гальваномагнитных измерений.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что исследованный твердый раствор может стать альтернативным материалом для производства приемников инфракрасного излучения, чувствительных в спектральных диапазонах 3–5 и 8–14 мкм.

Список литературы

- R. Dornhaus, G. Nimtz. Springer Pract. Mod. Phys., 98, 119 (1983).
- [2] G. Nimtz, B. Schlicht, R. Dornhaus. Appl. Phys. Lett., 34, 490 (1979).
- [3] H.R. Vydynath. J. Electrochem. Soc., 2609 (1981).
- [4] R.F.C. Farrow, G.R. Jones, G.M. Williams et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 12, L117 (1979).
- [5] H.M. Nitz, O. Ganschow, U. Kaiser et al. Surf. Sci., 104, 365 (1981).
- [6] W.F.H. Mickletwaite, R.F. Redden. Appl. Phys. Lett., 36, 379 (1980).
- [7] И.С. Вирт, Н.Н. Григорьев, А.В. Любченко и др. Поверхность. Физика, химия, механика, 4, 60 (1988).
- [8] I.I. Izhnin. Proc. of SPIE, **3890**, 519 (1998).
- [9] A. Wall, C. Captile, A. Franciosi. J. Vac. Sci. Technol., A4, 818 (1986).
- [10] О.А. Боднарук, И.Н. Горбатюк, В.И. Каленик и др. Неорг. матер., 38, 335 (1992).
- [11] О.Г. Ланская, В.И. Каленик, Е.П. Лиленко и др. Матер. II Всес. сем. "Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках" (Павлодар, 1989) ч. 1, с. 332.
- [12] P.M. Bridenbaugh. Mater. Lett., 3 (7,8), 287 (1985).
- [13] R. Grangler, A. Lasbley, S. Rolland et al. J. Cryst. Growth, 88, 682 (1988).
- [14] S. Cole, A.F.W. Willonghby, M.J. Brown. Cryst. Growth, 59, 370 (1982).
- [15] А. Жигалов, С. Карелин. Вестн. Львов. ун-та, 36, 199 (2003).
- [16] W. Scott, F. Stelzer, J. Hager. J. Appl. Phys., 47, 1408 (1976).
- [17] И.Н. Горбатюк, А.В. Марков, С.Э. Остапов, И.М. Раренко. ФТП, **38**, 1414 (2004).
- [18] S.M. Komirenko. Semicond. Sci. Technol., 9, 19 (1994).
- [19] И.М. Несмелова. Оптические свойства узкощелевых полупроводников (Новосибирск, Наука, 1992).

Редактор Т.А. Полянская

Investigations of the $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_z$ Te physical properties as a new IR optoelectronics material

I.N. Gorbatyuk, S.E. Ostapov, S.G. Dremlyuzhenko, R.A. Zaplitnyi, I.M. Fodchuk, V.V. Zhiharevich, V.G. Deibuk, N.A. Popenko*, I.V. Ivanchenko*, A.A. Zhigalov*, S.Yu. Karelin*

Chernovtsi National University, 58012 Chernovtsi, Ukraine * A. Usikov Institute for Radiophysics and Electronics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 61085 Kharkov, Ukraine

Abstract This paper presents investigations of physical parameters of a new five component semiconductor solid solution HgCdMnZnTe. It has been shown that the material in question can compete by its parameters with HgCdTe — the basic material for IR photoelectronics over the ranger of $3-5\mu$ m and $8-14\mu$ m.