

Релаксационные процессы в проводимости кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.02 < x < 0.55$)

© Е.С. Никонюк[¶], З.И. Захарук^{*¶}, М.И. Кучма, В.Л. Шляховый, А.И. Раренко*, И.Н. Юрийчук*

Национальный университет водного хозяйства и природоиспользования,
33014 Ровно, Украина

*Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 23 октября 2007 г. Принята к печати 4 декабря 2007 г.)

На основе результатов исследования температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента Холла в кристаллах твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.02 < x < 0.55$) изучены релаксационные процессы в проводимости в интервале температур 200–420 К, которые наблюдаются в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с содержанием марганца $x > 0.06$. В этих кристаллах происходит аномальное изотермическое изменение концентрации дырок на 0.5–3 порядка. Показано, что релаксация удельного сопротивления в указанных кристаллах может обеспечиваться квазихимическими реакциями с участием неконтролируемой примеси Cu и дефектов кристаллической структуры CdTe.

PACS: 72.20.Mу, 72.80.Jс, 82.33.Pт

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованию полупроводников, решетка которых в качестве атомов замещения содержит магнитные ионы. Большинство этих материалов изготовлены на основе соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, у которых часть атомов II группы заменена на Mn. Особый интерес вызывает твердый раствор $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [1–3], который может быть использован в качестве волоконно-оптических датчиков и оптических модуляторов [4]. Кристаллы твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (КМТ) с $x < 0.06$ демонстрируют стабильные и воспроизводимые электрические характеристики при нагревании до 420 К [5]. В кристаллах с $x \geq 0.06$ наблюдаются релаксационные процессы в проводимости, изучению которых посвящена данная работа.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы КМТ получали из шихты, приготовленной из стехиометрических навесок Cd-0000, Te-0000, Mn-0000, дополнительно очищенных вакуумной дистилляцией и зонной плавкой. Технология получения кристаллов КМТ разрабатывалась с учетом того, что в системе CdTe–MnTe образуются твердые растворы до 77 мол% MnTe, имеющего четыре высокотемпературных полиморфных превращения, что осложняет возможность получения однородного, структурно-совершенного материала. Кроме того, при получении сплавов КМТ в кварцевых ампулах Mn взаимодействует со стенками ампулы. В таком случае проведение длительного синтеза, в особенности при больших концентрациях Mn, затруднено. В то же время в результате рентгеновских исследований и радиоизотопного анализа обнаружено,

что качественные монокристаллы можно получить только при продолжительном синтезе (более 70 ч) [6]. Поэтому при выращивании кристаллов КМТ были использованы стеклографитовые контейнеры, которые не взаимодействовали с Mn. После длительного синтеза (72 ч) методом Бриджмена (градиент температуры на фронте кристаллизации 10–15 К/см, скорость роста — 2 мм/ч) получали совершенные по структуре кристаллы. Результаты радиоизотопного анализа свидетельствовали о равномерном распределении Mn в слитке.

Температурные исследования удельной электропроводности (σ) и постоянной Холла (R_H) проводили по стандартным методикам на образцах прямоугольной формы в температурном интервале 77–420 К. Образцы для измерений вырезали из разных участков легированных слитков. Использовали две пары зондовых контактов, изготовленных из сплавов: Cu + In — для высокоомных образцов p -типа и Au + Cu + In, с предварительной искровой обработкой контактных площадок — для низкоомных образцов p -типа. Подвижность носителей тока рассчитывалась по формуле $\mu = R_H \sigma$, т.е. холл-фактор принимался равным единице. Энергии ионизации акцепторов или доноров определялись из температурных зависимостей R_H в рамках модели компенсированных центров.

3. Результаты и их обсуждение

В большинстве образцов КМТ ($x \geq 0.06$) при исследовании в режиме „нагрев–охлаждение“ наблюдались релаксации удельного сопротивления гистерезисного типа. Поскольку характер этих изменений во всех исследованных образцах почти одинаков, рассмотрим релаксацию удельного сопротивления ρ одного из образцов КМТ с $x = 0.15$ (рис. 1). Релаксации подвижности дырок при этом не наблюдались, поэтому изменения ρ однозначно обусловлены изменениями концентрации дырок. При

[¶] E-mail: semirivne@mail.ru

^{¶¶} E-mail: microel@chnu.cv.ua

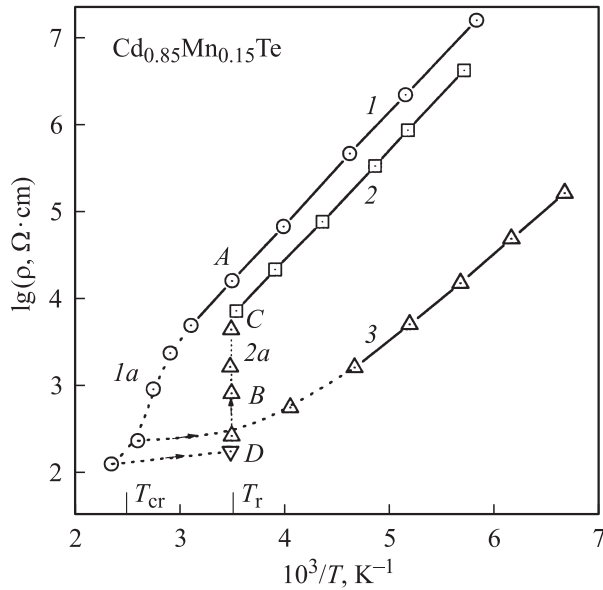
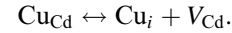


Рис. 1. Релаксация удельного сопротивления образца p - $Cd_{0.85}Mn_{0.15}Te$ ($1a$ — в процессе нагрева, $2a$ — при комнатной температуре T_r) и температурная зависимость ρ : 1 — в исходном состоянии; $2, 3$ — на различных этапах релаксации. Точка A — исходное состояние образца, точки B – D — изотермическая релаксация проводимости. Обозначения T_{cr} и T_r на оси абсцисс соответствуют величинам $10^3/T_{cr}$ и $10^3/T_r$.

$T < 300$ К p -проводимость в исходном состоянии (точка A) контролируется акцепторами A_3 ($E_V + 0.21$) (участок кривой 1). При нагревании образца до $T > 320$ К наблюдается изотермический рост концентрации дырок (участок кривой $1a$) со временем релаксации порядка десятков минут, который экспоненциально уменьшается с ростом температуры. При охлаждении образцов также наблюдается изотермическое уменьшение концентрации дырок (участок $2a$) со временем релаксации порядка нескольких часов. Если максимальная температура нагревания не превышает $T_{cr} = 410$ К (для разных образцов величина T_{cr} изменяется в небольших пределах), то процессы изотермического роста и уменьшения концентрации дырок повторяются в циклах „нагрев–охлаждение“, т.е. имеет место релаксации гистерезисного типа, наблюдаемая в кристаллах p - $CdTe$, легированных при низкой температуре примесями Cu и Ag [7]. Дырочная проводимость при низких температурах на разных стадиях релаксации (точки B, C) контролируется акцепторами A_2 ($E_V + 0.12$) (участок кривой 3) или A_3 (участок кривой 2). При этом температурные зависимости подвижности дырок свидетельствуют о радикальной перестройке дефектно-примесной системы (ДПС) при высокотемпературной релаксации.

Масштаб релаксации, определенный как отношение удельных сопротивлений в точках A и B , в разных образцах кристаллов КМТ с $x \geq 0.06$ изменяется в границах от половины до 3 порядков. При этом наивысшие значения эта величина принимает в образцах, изготов-

ленных из верхних участков слитков (конец роста), где концентрация неконтролируемых примесей максимальна, поскольку коэффициенты сегрегации большинства примесей в кристаллах $CdTe$ меньше 1 [8]. Потому можно предположить, что описанная релаксация гистерезисного типа обусловлена перелокализацией остаточных примесей типа меди по механизму „узел–междоузлие“:



При этом обратная реакция ответственна за участок $1a$ а прямая — за участок $2a$. Следует отметить существование критической температуры T_{cr} , нагревание выше которой переводит образцы в метастабильное состояние (точка D), в котором прямая реакция практически не реализуется. В кристаллах p - $CdTe:Cu$ имеет место подобная ситуация, но $T_{cr} \approx 900$ К.

Общая картина релаксаций сохраняется и для кристаллов с $x > 0.3$, но имеют место некоторые особенности как при высоких температурах, так и, особенно, при комнатной температуре T_r . На рис. 2 показаны температурные зависимости удельного сопротивления одного из образцов кристалла КМТ с $x = 0.5$ как при $T > T_r$, так и при $T < T_r$. Видно, что при $T > 320$ К имеет место изотермический рост концентрации дырок (кривая $1a$), который практически завершается при $T = 420$ К. Быстрое ($t \approx 10$ мин) охлаждение к комнатной температуре T_r (кривая $1b$) фиксирует относительно низкоомное состояние (точка S) с концентрацией дырок на 2.5 порядка больше, чем в исходном состоянии (точка F). Энергия ионизации рабочих акцепторов, определенная из анализа зависимости

$$\lg(R_H T^{3/2}) = f(10^3/T),$$

составляет 0.66 эВ. Процесс изотермической релаксации удельной электропроводности при $T = 294$ К для этих

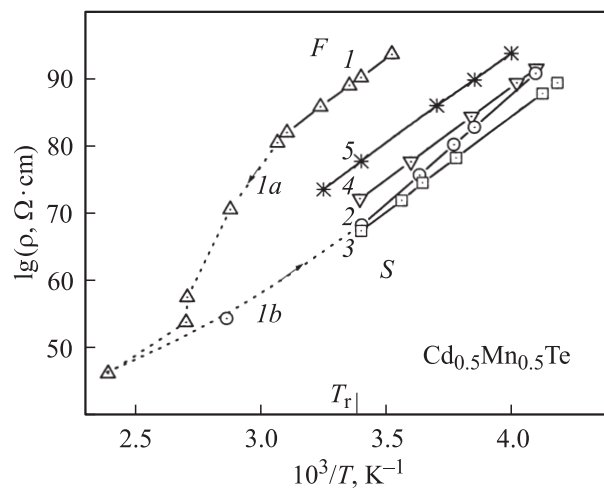


Рис. 2. Высокотемпературная релаксация ($1a$) и низкотемпературная зависимость удельного сопротивления (2 – 5) на различных этапах релаксации в образце $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$; S — начальное состояние, F — состояние после охлаждения (кривая $1b$). Обозначение T_r на оси абсцисс соответствует величине $10^3/T_r$.

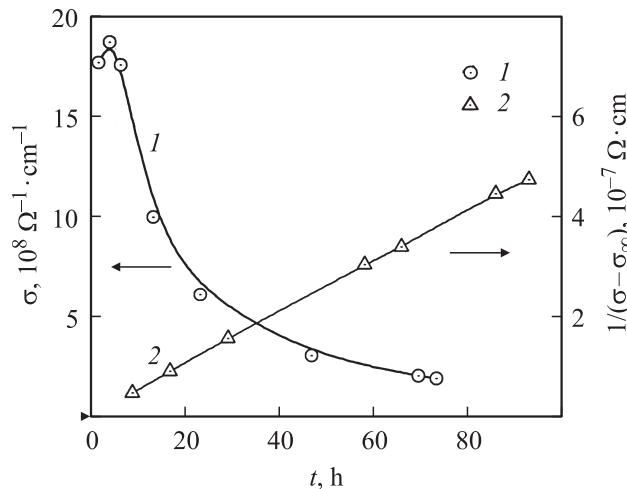


Рис. 3. Релаксация удельной проводимости образца $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ при $T = 294 \text{ K}$. 1 — проводимость $\sigma(t)$, 2 — зависимость $1/(\sigma - \sigma_\infty) = f(t)$.

образцов (рис. 3) начинается незначительным ростом σ с последующим длительным спадом. При этом на нисходящем участке энергия ионизации рабочих акцепторов (прямые 3–5 на рис. 2) существенно уменьшается и составляет 0.58 эВ. Нисходящий участок демонстрирует гиперболическую временную зависимость, так как спрямляется в координатах

$$\frac{1}{\sigma - \sigma_\infty} = f(t)$$

(рис. 3, прямая 2), где σ_∞ — электропроводность при $t \rightarrow \infty$. Известно [9], что за гиперболическую релаксацию ответственны реакции 2-го порядка (бимолекулярные реакции), когда скорость уменьшения концентрации дырок p составляет

$$dp/dt = -Kp^2,$$

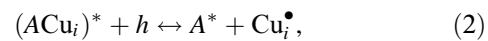
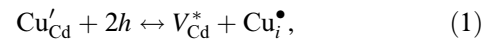
где K — кинетический коэффициент реакции. Обсуждение возможных реакций, которые обеспечивают указанную релаксацию, приведено далее. Сейчас отметим, что изменение энергии ионизации акцепторов не связано с изменением типа примесных центров, а, скорее всего, с изменением характера пространственного окружения этих центров от хаотического к коррелированному. В последнем случае энергия ионизации центров должна уменьшаться за счет кулоновского смещения [10].

Некоторые образцы ($0.4 \leq x \leq 0.55$) демонстрируют несколько усложненную релаксацию: при $T = 390\text{--}410 \text{ K}$ изотермический рост концентрации дырок сменяется изотермическим уменьшением. Очевидно, что в таких образцах одновременно протекает несколько реакций с участием дефектов, что должно усложнить изотермическую релаксацию ρ после закалки к комнатной температуре, как это показано на рис. 4. Действительно, кривая релаксации состоит из трех участков: I — быст-

рое уменьшение концентрации дырок, II — рост концентрации дырок, III — медленное уменьшение концентрации дырок. Отметим, что изменение подвижности в течение всего процесса релаксации ($t \approx 500 \text{ ч}$) не превышает 15%. Зависимость на участке III, которая в координатах $\lg(\sigma - \sigma_\infty) = f(t)$ имеет вид прямой линии, контролируется мономолекулярной реакцией со временем релаксации $\tau \approx 70 \text{ ч}$, что более чем на порядок превышает время релаксации на участке II. Важно отметить, что если закалка осуществлялась от $T \leq 390 \text{ K}$, то реализовался лишь участок III.

При выборе моделей реакций, которые определяют рассмотренные релаксационные процессы, отметим, что масштабный (2–3 порядка) гистерезис ρ имеет место в образцах, изготовленных из верхних участков слитков, где ожидается высокая концентрация как неконтролируемых примесей, так и вакансий кадмия (V_{Cd}). Кроме того, при высоких температурах даже в слабых электрических полях ($E = 3 \text{ В/см}$) наблюдается полевая очистка, что указывает на наличие в образцах межузельных компенсирующих доноров. Если учесть, что ход наблюдаемых нами гистерезисных кривых подобен таким же в кристаллах CdTe , легированных при низкой температуре примесью меди, то можно утверждать, что в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ низкотемпературные релаксации ($T = 290\text{--}420 \text{ K}$) обеспечиваются реакциями, в которых обязательным элементом является примесь меди в трех состояниях: межузельные доноры Cu_i^\bullet , узельные акцепторы Cu'_{Cd} и медные преципитаты.

Тогда возможные реакции будут иметь вид:



где Pr — преципитат меди, A — глубокие акцепторы, уровни которых лежат вблизи уровня Ферми. Прямые реакции реализуются при комнатной температуре, обратные — при $T > 320 \text{ K}$.

Первая реакция (1) — бимолекулярная, она обеспечивает гиперболическую релаксацию (рис. 3). Две

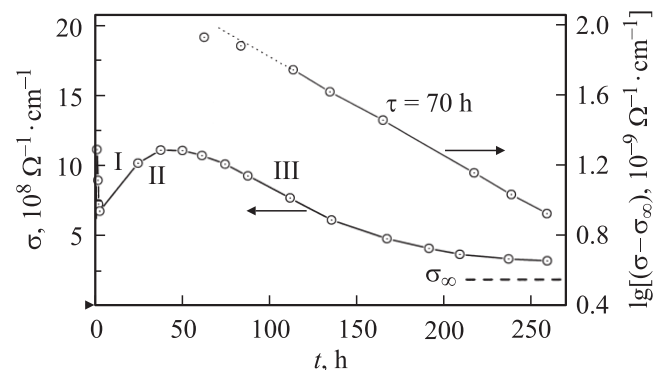


Рис. 4. Сложная релаксация удельной проводимости кристалла $\text{Cd}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{Te}$ при $T = T_r$. $\sigma_\infty = 2.54 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

следующие реакции (2), (3) — мономолекулярные и поэтому обеспечивают экспоненциальные релаксации (рис. 4). Возможность реализации определенной реакции в конкретных образцах определяется стартовыми условиями, присущими технологии кристаллов (концентрации остаточных примесей меди, глубоких акцепторов и вакансий кадмия), а также соотношениями между кинетическими коэффициентами реакций. Для отдельных образцов участок III нельзя описать ни мономолекулярной, ни бимолекулярной реакцией. Методом сечений [9] установлено, что в этом случае имеет место реакция с переменной энергией активации от 0.5 до 1.1 эВ. Отметим, что наличие реакции (3) для кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ обусловлено тем, что именно марганец является наиболее загрязненным остаточными примесями компонентом, в том числе и медью. Концентрация примеси меди может быть достаточной для обеспечения формирования преципитатов. В частности, появление критической температуры T_{cr} (рис. 1) можно связать именно с началом процесса преципитации меди, который существенно уменьшает концентрацию структурных единиц реакций (1), (2) и тем самым ослабляет гистерезисную релаксацию.

4. Заключение

Таким образом, исследование релаксационных процессов в проводимости кристаллов твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.02 < x < 0.55$) показало, что эти процессы обеспечиваются химическими реакциями с участием фоновой примеси Cu и вакансий кадмия.

Список литературы

- [1] П.П. Бейсюк, А.В. Савицкий, О.А. Парфенюк, М.И. Илащук, Н.И. Руснак. *ФТП*, **25** (6), 961 (1991).
- [2] А.В. Савицкий, О.А. Парфенюк, М.И. Илащук. *Неорг. матер.*, **32** (8), 957 (1996).
- [3] A.V. Savitsky, O.A. Parfenyuk, R.D. Ivanchuk, M.I. Ilashchuk, K.S. Ulyanitsky, V.R. Burachek. *J. Cryst. Growth*, **192**, 196 (1998).
- [4] Т. Осоки, К. Окаитоимо, М. Оцу, Х. Нисихара, К. Кюма, К. Хататэ. *Волоконно-оптические датчики* (Л., Энергоатомиздат, 1990) с. 25.
- [5] А.И. Власенко, В.Н. Бабенцов, С.В. Свешников. *ФТП*, **31** (8), 1017 (1997).
- [6] С.Г. Дремлюженко, З.И. Захарук, Е.В. Рыбак, И.Н. Юрийчук, В.В. Горбунов. *Functional Mater.*, **13** (1), 77 (2006).
- [7] М.А. Ковалец, Е.С. Николюк, В.П. Заячківський. *УФЖ*, **31** (7), 1088 (1986).
- [8] K. Zanio. *Semicond. Semimet.*, **13**, 235 (1978).
- [9] А. Дамаск, Дж. Джинс. *Точечные дефекты в металлах* (М., Мир, 1966) с. 291.
- [10] Ф. Крёгер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969) с. 753.

Редактор Т.А. Полянская

Relaxation processes in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.02 < x < 0.55$) crystals

E.S. Nikonyuk, Z.I. Zakharuk*, M.I. Kuchma, V.L. Shlyachovyi, A.I. Rarenko*, I.M. Yuriychuk*

National University of Water Management and Conservation,
33014 Rivne, Ukraine

* Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract The relaxation processes in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.02 < x < 0.55$) solid solutions have been studied on the base of specific resistance and Hall coefficient temperature measurements in 200–420 K range. An abnormal isothermal change on 0.5–3 orders of hole concentration in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with $x > 0.06$ Mn content was observed. It is shown that relaxation of specific resistance can be understood if quasichemical reactions with residual Cu impurity and CdTe crystal defects are taken into account.