

Электрофизические свойства полумагнитных твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

И.М. Несмелова, В.Н. Рыжков

ФГУП НПО «Государственный институт прикладной оптики», г. Казань, 420075, Россия

М.И. Ибрагимова, В.Ю. Петухов

Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,
Сибирский тракт, 10/7, г. Казань, 420029, Россия
E-mail: eugene@mi.ru

Статья поступила в редакцию 28 мая 2004 г.

Проведено комплексное исследование электрофизических свойств полумагнитного тройного твердого раствора $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, альтернативного материалу $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Изучены процессы рассеяния носителей заряда, оптические, фотоэлектрические и магнитные свойства материала. Получены значения эффективных масс электронов и дырок, энергии ионизации акцепторного уровня и g -фактора носителей заряда в зависимости от содержания теллурида марганца, концентрации электронов и дырок при температурах 300 и 77 К. Показана возможность применения методов радиоспектроскопии для диагностики полумагнитного материала. Методами барьеров Шоттки, диффузией в парах ртути и имплантацией ионов V^+ в образцы $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ получены фотодиодные структуры, характеристики которых близки к значениям при работе в режиме фонового ограничения.

Проведено комплексне дослідження електрофізичних властивостей напівмагнітного трійного твердого розчину $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, альтернативного матеріалу $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Вивчено процеси розсіювання носіїв заряду, оптичні, фотоелектричні та магнітні властивості матеріалу. Отримано значення ефективних мас електронів та дірок, енергії іонізації акцепторного рівня та g -фактора носіїв заряду в залежності від змісту телурида марганцю, концентрації електронів і дірок при температурах 300 та 77 К. Показано можливість застосування методів радіоспектроскопії для діагностики напівмагнітного матеріалу. Методами бар'єрів Шоттки, дифузіїю в парах ртуті й імплантацією іонів V^+ у зразки $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ отримані фотодіодні структури, характеристики яких близькі до значень при роботі в режимі фонового обмеження.

PACS: 72.10.-d, 72.40.+w, 75.50.-y

В настоящее время основным материалом для элементов оптоэлектроники в ИК области спектра являются тройные твердые растворы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (КРТ). Однако, как показали экспериментальные и теоретические исследования, присутствие Cd в решетке КРТ снижает ионность Hg–Te-связи, вследствие чего происходит сильное снижение энергии активации образования и диффузии дефектов; отсюда проявляется значительная температурная и временная нестабильности электрофизических свойств материала и фотоэлементов оптоэлектроники на его основе. Одним из альтернативных КРТ материалов является полумагнитный твердый раствор

$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (МРТ); наличие ионов Mn упрочняет Hg–Te-связь, что позволяет получать материал со стабильными свойствами и более совершенной кристаллической структурой [1–3].

Электрофизические свойства МРТ изучены недостаточно. Необходимо исследовать процессы рассеяния носителей заряда, уточнить некоторые параметры зонной структуры. Наличие в МРТ ионов Mn позволяет провести исследование магнитных свойств материала, расширить его диагностику.

В слабых магнитных полях и при температурах $T > 40$ К основные электрофизические свойства МРТ определяются энергетической структурой

вблизи точки Г зоны Бриллюэна, в расчетах необходимо учитывать по крайней мере три близко расположенных зоны — Г₆, Г₇, Г₈. Сильно локализованный *d*-уровень ионов Mn²⁺ расположен на 3 эВ ниже потолка валентной зоны и практически не влияет на электрофизические свойства МРТ.

Изучали электрические, оптические, магнитные и фотоэлектрические свойства МРТ *n*- и *p*-типа проводимости с $x = 0,09-0,19$ при температурах 77–300 К. Исследования проводили на образцах, полученных методами рекристаллизации из двухфазной смеси с подпиткой расплава и на эпитаксиальных слоях МРТ, полученных методом жидкофазной эпитаксии из теллуровых растворов–расплавов. Выращенные образцы имели проводимость *p*-типа, концентрации дырок порядка 10^{17} см^{-3} и подвижности $\mu_p = (2-5) \cdot 10^2 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при 77 К. Для снижения концентрации дырок и получения материала с электронной проводимостью выращенные слои подвергали длительному отжигу в парах ртути. В результате получены образцы с концентрацией дырок до $10^{15}-10^{16} \text{ см}^{-3}$ и образцы *n*-типа с концентрацией электронов порядка или даже ниже 10^{15} см^{-3} и подвижностью $\mu_n = 10^4-10^5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при 77 К.

Для выяснения основных механизмов рассеяния электронов и дырок в твердых растворах МРТ изучены концентрационные и температурные зависимости подвижностей носителей заряда. На рис. 1 приведены зависимости подвижности электронов μ_n от их концентрации для двух групп образцов с составами $0,07 < x < 0,075$ (точки) и $0,09 < x < 0,095$ (крестики) при температуре жидкого азота. Общей закономерностью является некоторое возрастание подвижности электронов в области концентраций до $n = (2-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и уменьшение μ_n при высоких концентрациях электронов. Теоретические расчеты

подвижности электронов при 77 К проведены с учетом их рассеяния на полярных оптических фононах, ионизированных центрах и микроскопических флуктуациях состава. Как показал анализ температурных зависимостей подвижностей электронов и дырок в МРТ с $x \sim 0,1$, в области высоких температур преобладающим механизмом является рассеяние на полярных оптических фононах, а при низких температурах — на ионизированных акцепторных и донорных центрах. Аналогичная ситуация имеет место в твердых растворах КРТ. Показано, что образцы как *n*-, так и *p*-типа являются компенсированными, суммарная концентрация акцепторных и донорных центров равна по порядку величины $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Изучение оптических свойств образцов проведено по спектрам поглощения и отражения в области 3–40 мкм. Показано, что образцы МРТ более однородны по составу по сравнению с твердым раствором КРТ. Рост поглощения с коротковолновой стороны спектра обусловлен межзонными переходами носителей заряда в центре зоны Бриллюэна. С понижением температуры край поглощения смещается в область более длинных волн, а с ростом x — в коротковолновую область спектра. Определены температурные коэффициенты ширины запрещенной зоны dE_g/dT в зависимости от состава. Температурный коэффициент E_g положителен и линейно уменьшается с ростом x по закону

$$dE_g/dT = (4,19 - 18,66 x) \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}.$$

За краем основной полосы поглощения обусловлено взаимодействием излучения со свободными носителями заряда — рассеянием свободных носителей заряда на акустических и оптических фононах, на ионизированных примесях. В материале *p*-типа это поглощение на порядок величины больше, чем в образцах *n*-типа, что связано с переходами дырок между подзонами валентной зоны. Как было показано в [4], в полупроводниках с кейновской зонной структурой это поглощение может наблюдаться также и в материалах *n*-типа проводимости, так как реальные кристаллы являются частично компенсированными. Коэффициент поглощения α в монокристаллах *n*-типа с длинноволновой стороны основной полосы увеличивается с ростом концентрации свободных электронов n и температуры (рис. 2). Расчеты проведены с учетом трех механизмов рассеяния: акустическими фононами (α_{ac}), оптическими фононами (α_{opt}) и ионизированными примесями (α_{ion}). Все три механизма рассеяния можно считать независимыми, и величину α_{tot} вычисляли как сумму: $\alpha_{tot} = \alpha_{ac} + \alpha_{opt} + \alpha_{ion}$.

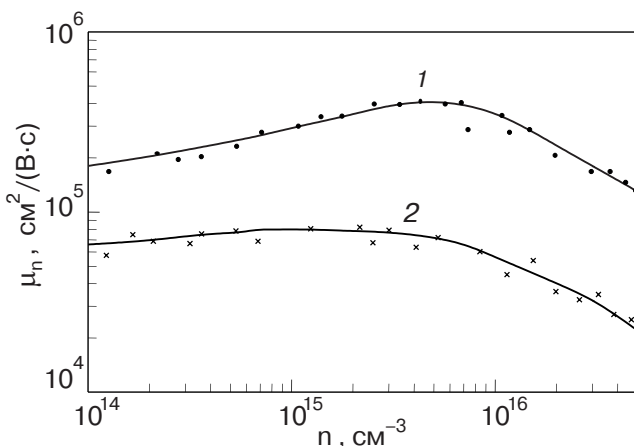


Рис. 1. Зависимости подвижности электронов от их концентрации при 77 К для двух групп образцов МРТ *n*-типа с $0,07 < x < 0,075$ (1) и $0,09 < x < 0,095$ (2); точки и крестики — эксперимент, кривые — расчет.

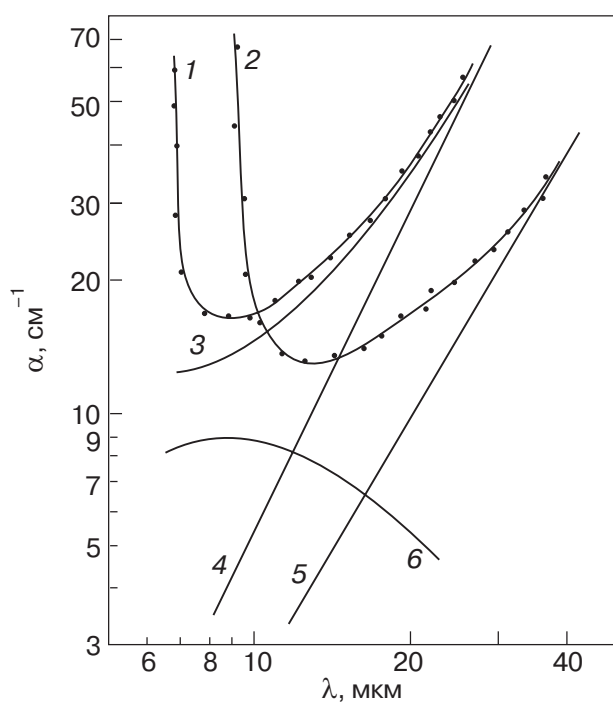


Рис. 2. Спектры поглощения образца $n\text{-Hg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$ с $n = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 300 (1) и 80 (2) К; 1, 2 – эксперимент; 3–6 – расчет: 3 – $\alpha_{\text{tot}} = \alpha_{\text{ac}} + \alpha_{\text{opt}} + \alpha_{\text{ion}} + \alpha_{\text{V1V2}}$ (300 К), 4 – $\alpha_{\text{ac}} + \alpha_{\text{opt}} + \alpha_{\text{ion}}$ (300 К), 5 – $\alpha_{\text{ac}} + \alpha_{\text{opt}} + \alpha_{\text{ion}}$ (80 К), 6 – α_{V1V2} (300 К).

При расчетах принималось, что заряд ионизированной примеси равен единице (однократно ионизированная примесь) и концентрация свободных носителей заряда равна концентрации ионизированной примеси. Значения, необходимые для расчета зонных параметров, были взяты из работ [1,5]. Расчетные спектры представлены на рис. 2. Получено, что для материала $n\text{-MPT}$ при 300 К основной вклад в поглощение за краем основной полосы вносит рассеяние электронов на оптических фононах, рассеяние на акустических фононах и ионизированных примесях мало. Дополнительное поглощение в области спектра 8–20 мкм можно объяснить переходами носителей заряда между подзонами легких и тяжелых дырок в валентной зоне (α_{V1V2}). При $T = 80 \text{ К}$ основной вклад в поглощение свободными носителями заряда вносит рассеяние на ионизированных примесях, α_{ac} и α_{opt} малы.

В материалах p -типа с кейновской зонной структурой поглощение с длинноволновой стороны края основной полосы ($h\nu < E_g$) обусловлено в основном переходами дырок между подзонами валентной зоны. В монографии [4] было показано, что для InAs , InSb , CdHgTe это поглощение играет значительную роль. Теоретическая обработка экспериментальных спектров позволяет определить законы

дисперсии и эффективные массы как тяжелых, так и легких дырок. Для исследований были отобраны образцы $p\text{-MPT}$ с $x > 0,12$, так как для этих составов поглощение на переходах носителей заряда между подзонами тяжелых и легких дырок (α_{V1V2}) не маскируется краем основной полосы зона–зона. На рис. 3 представлены спектры поглощения одного из образцов с $x = 0,186$. Как видно на рис. 3, в области поглощения свободными носителями ($\lambda > 4 \text{ мкм}$) наблюдается дополнительное поглощение. С понижением температуры поглощение увеличивается и имеет более сложную структуру. Отчасти это связано с тем, что с понижением температуры уменьшается степень ионизации акцепторного уровня и возрастает роль примесного поглощения как в зону проводимости, так и в валентные зоны. Нами были проведены расчеты коэффициента поглощения, обусловленного переходами носителей заряда между подзонами тяжелых V1 и легких V2 дырок, α_{V1V2} . Вычисления проведены по теории Кейна ($E_g < \Delta$) с учетом непараболичности зоны легких дырок и поправок к законам дисперсии дырок в зонах V1 и V2, которые учитывают влияние более удаленных зон, расположенных выше зоны проводимости и ниже валентной зоны. Эффекты высших и низших зон оценивались согласно теории возмущения второго порядка. Наилучшее согласие теории с экспериментом мы получили с учетом зонных параметров, приведенных в [6] (рис. 3, кривые 3, 4). Рассчитаны значения эффективных масс тяжелых

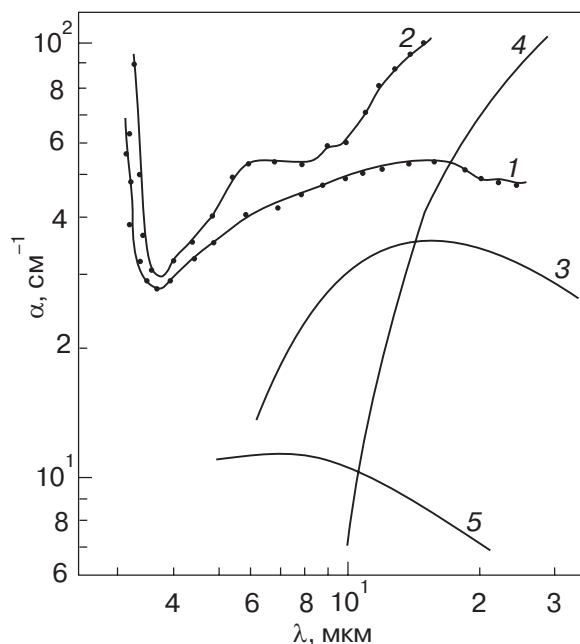


Рис. 3. Спектры поглощения образца $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ p -типа с $x = 0,186$: эксперимент (1, 2); расчет с учетом (3, 4) и без учета (5) высших зон; $T = 300$ (1, 3, 5) и 80 (2, 4) К.

(m_1) и легких (m_2) дырок. Результаты расчетов в окрестности точки Г для составов $x = 0,119; 0,135; 0,186$ при $T = 300$ и 80 К даны в табл. 1. Анализ низкотемпературных спектров позволил оценить энергию ионизации акцепторного уровня E_a в зависимости от содержания теллурида марганца (см. табл. 1).

Таблица 1

Зонные параметры тройных твердых растворов $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (m_0 — масса свободного электрона)

Состав, x	T , К	m_1/m_0	m_2/m_0	E_g , эВ	E_a , эВ
0,119	300	0,27	0,0286	0,217	
	80		0,0261	0,175	0,062
0,135	300	0,27	0,0320	0,253	
	80		0,0304	0,228	0,073
0,186	300	0,27	0,0446	0,387	
	80		0,0435	0,376	0,128

Изучены спектры отражения образцов МРТ n -типа для определения эффективных масс электронов в зависимости от концентрации электронов и содержания теллурида марганца. Измерения проведены при 300 К на спектрометре ИКС-21 в области спектра 20–45 мкм. Исследованы образцы с концентрацией нескомпенсированных доноров $n = (6\text{--}60) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, полученных методом жидкофазной эпитаксии из раствора-расплава теллура. Спектры отражения некоторых образцов представлены на рис. 4. Для образцов с $n > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ наблюдались характерные плазменные минимумы λ_{\min} , по положению которых были рассчитаны эффективные массы электронов. Экспериментальные и расчетные значения эффективных масс электронов даны в табл. 2.

Таблица 2

Электрические параметры и эффективные массы электронов твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (300 К)

Состав x	$n \cdot 10^{-17}$, см^{-3}	$\mu_n \cdot 10^{-4}$, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	λ_{\min} , мкм	ϵ_∞	m_n/m_0 эксп.	m_n/m_0 расчет
0,09	0,6	8,0	—	13,68	—	0,0194
0,06	1,5	5,0	40,5	13,68	0,0162	0,0190
1,00	5,5	1,3	31,0	13,10	0,0360	0,0345

Исследования магнитных свойств монокристаллов МРТ проведены методом ЭПР на радиоспектрометре «VARIAN E-12» в диапазонах частот $\sim 9,5$ и 37 ГГц при температурах образца 300 и 77 К. Образ-

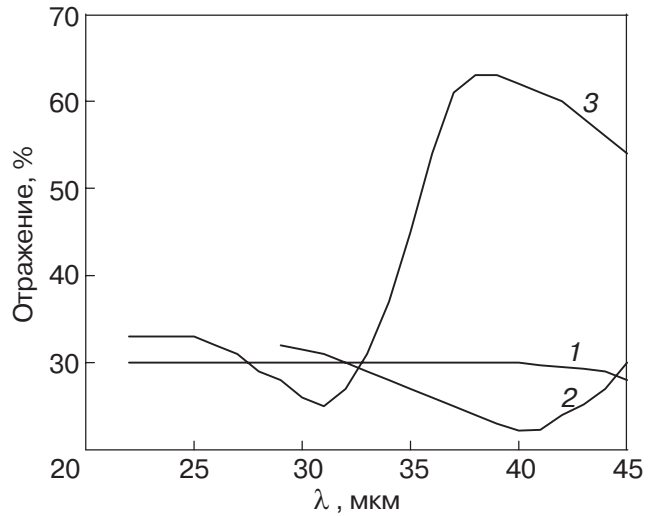


Рис. 4. Спектры отражения образцов $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (300 К): $n = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $x = 0,09$ (1); $n = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $x = 0,06$ (2); $n = 5,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $x = 0,10$ (3).

цы тщательно ориентировались в резонаторе для уменьшения нерезонансных электрических потерь, что в данном случае возможно, поскольку все наблюдаемые спектры ЭПР были практически изотропными. Для всех исследованных нами образцов МРТ n - и p -типов проводимости с концентрацией ионов марганца в твердом растворе в диапазоне $x = 0,074\text{--}0,135$ были получены спектры ЭПР при комнатной температуре. На рис. 5 приведен спектр ЭПР образца $\text{Hg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$, который состоит лишь из одной, довольно широкой линии, обусловленной ионами марганца. Отсутствие сверхтонкой структуры в спектре может свидетельствовать как о сильном взаимодействии между магнитными ионами, так и о большом разбросе локальных кристаллических полей в твердом растворе МРТ. Понижение температуры измерений до 77 К, а также запись спектров ЭПР на частотах 37 ГГц при 300 К не привели к разрешению сверхтонкой структуры.

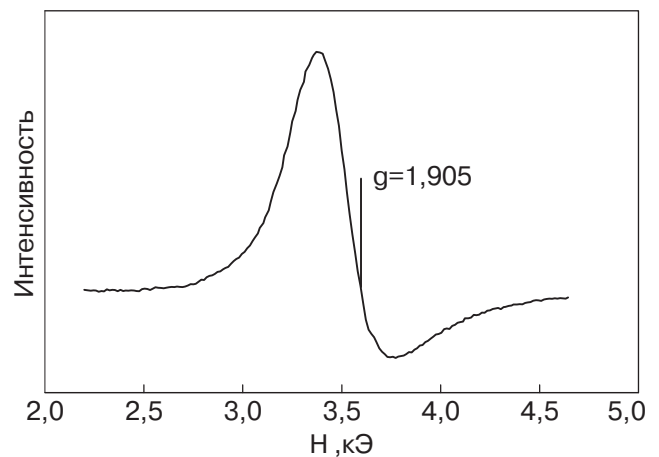


Рис. 5. Спектр ЭПР образца $\text{Hg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$ при комнатной температуре на частоте 9,5 ГГц.

Анализ спектров показал, что величина g -фактора и ширина линии поглощения ЭПР зависят от состава образцов. С увеличением x величина g -фактора уменьшается от 1,93 до 1,86, тогда как ширина линии изменяется от 300 до 500 Э. Такое увеличение ширины линий поглощения спектров ЭПР от ионов марганца свидетельствует о возрастании искажений в кристаллической решетке МРТ с ростом концентрации ионов Mn.

На основе эпитаксиальных слоев МРТ были изготовлены фотодиодные структуры методами барьера Шоттки, диффузии в парах ртути, имплантации ионов бора в образцы p -типа. Эксперименты по ионной имплантации проводили в вакуумной камере ионно-лучевого ускорителя ИЛУ-3. В качестве легирующей примеси были использованы однозарядные ионы B^+ с энергией 40 кэВ. Доза имплантируемых ионов варьировалась в интервале 10^{14} – $6 \cdot 10^{15}$ ион/см². Образцы не подвергались постимплантационному термическому отжигу.

Фоточувствительные элементы формировались в виде меза-структур методом фотолитографии на поверхности пластины МРТ (с концентрацией дырок в исходном материале $2 \cdot 10^{15}$ – 10^{16} см⁻³ при 77 К), подвергнутой ионной имплантации. Эксперименты проводили на образцах p -МРТ с составами, соответствующими областям спектров 3–5 и 8–12 мкм. Фоточувствительные диодные структуры были получены при всех дозах имплантации. Проведены исследования основных электрофизических параметров, характеризующих фотодиодную структуру: произведение сопротивления при нулевом смещении на площадь чувствительного элемента R_0A , вольтовая чувствительность $S_{\lambda, \max}$, обнаружительная способность $D_{\lambda, \max}^*$. Получены спектральные зависимости фоточувствительности p – n -переходов (рис. 6). Диодные структуры имели следующие параметры:

$R_0A = 130 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, $S_{\lambda, \max} = 1300 \text{ В/Вт}$ (для области спектра 3–5 мкм),

$R_0A = 1,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, $S_{\lambda, \max} = 40 \text{ В/Вт}$ (для области спектра 8–12 мкм).

Обнаружительная способность фотодиодов близка к значению при работе в режиме фонового ограничения.

В ряде работ (см., например, [7]) были изучены рекомбинационные процессы в монокристаллах и эпитаксиальных пленках МРТ. Показано, что они имеют много общего с хорошо изученными фотоэлектрическими свойствами КРТ. Это позволяет надеяться на получение фотоэлементов на основе МРТ с параметрами, которые в настоящее время достигнуты в КРТ.

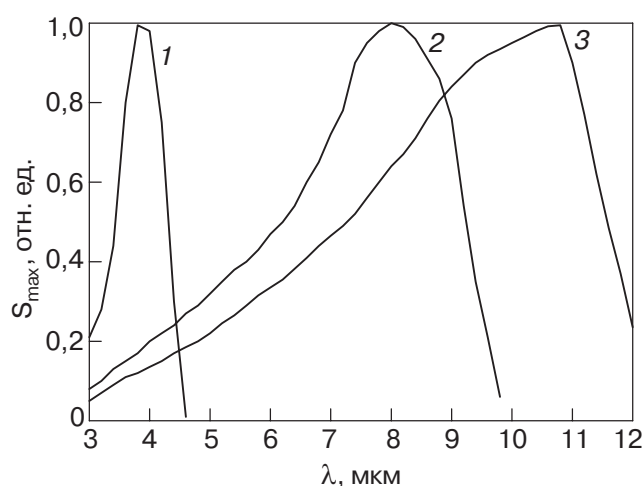


Рис. 6. Спектральное распределение чувствительности $S_{\lambda, \max}$ фотодиодных структур на основе твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, полученных методом ионной имплантации (77 К): $x = 0,16$ (1), $0,11$ (2), $0,10$ (3).

Таким образом, проведено комплексное изучение электрофизических свойств перспективного полумангнитного твердого раствора теллурида марганца–теллурида ртути – материала, альтернативно широко применяемому твердому раствору теллуриду кадмия–теллуриду ртути, но с более стабильными электрофизическими параметрами.

1. A. Rogalski, *Infrared Phys.* **31**, 117 (1991).
2. Н.Г. Гарбуз, С.В. Кондраков, С.А. Попов, Е.В. Сузов, А.В. Филатов, Р.А. Хазиева, Е.Н. Холина, *Неорг. Матер.* **26**, 536 (1990).
3. A. Wall, C. Caprile, A. Franciosi, R. Reifenberg, and U. Debska, *J. Vac. Sci. Technol.* **4**, 818 (1986).
4. И.М. Несмелова, *Оптические свойства узкощелевых полупроводников*, Наука, Сиб. отд., Новосибирск (1992).
5. P.I. Baranskii, O.P. Gorodnichii, and N.V. Shevchenko, *Infrared Phys.* **30**, 259 (1990).
6. И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский, *УФН* **146**, 35 (1985).
7. Н.С. Барышев, *Свойства и применение узкозонных полупроводников*, Унипресс, Казань (2000).

Electrophysical properties of semimagnetic solid solutions of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

I.M. Nesmelova, V.N. Ryzhkov, M.I. Ibragimova, and V.Yu. Petukhov

The electrophysical properties of semimagnetic triple solid solutions of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, an alternative material to $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, have been investigated. The processes of charge carrier scattering as well as the optical, photoelectrical and mag-

netic properties of the material have been studied. The effective masses both of electrons and holes, the ionization energy of an acceptor level, the g -factor of charge carriers are measured as a function of manganese telluride content, and electron and hole concentration at temperatures of 300 and 77 K. It is shown that the magnetic radiospectroscopy may be used to diagnose semi-

magnetic materials. The application of the Schottky barrier method, the diffusion in hydrogen vapor and B⁺-implantation into $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ the characteristics made it possible to produce photodiode structures which were close to those occurred, in the background restriction mode.