

Состояние вакансий ртути в полумагнитном полупроводнике $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$

В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
E-mail: prohorov@pr.fti.ac.donetsk.ua*

Статья поступила в редакцию 19 февраля 1999 г.

На основе исследований эффекта Шубникова – де Гааза на СВЧ и нерезонансного циклотронного поглощения в твердом растворе полумагнитного полупроводника $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ непосредственно установлено наличие в его зоне проводимости резонансных акцепторных состояний, обусловленных вакансиями ртути двух типов. Зависимость энергии основного состояния этих акцепторов от величины запрещенной зоны согласуется с теоретическими представлениями о дальнедействующем кулоновском потенциале вакансий ртути.

На основі досліджень ефекту Шубнікова – де Гааза на НВЧ та нерезонансного циклотронного поглинання в твердому розчині напівмагнітного напівпровідника $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ безпосередньо встановлено наявність в його зоні провідності резонансних акцепторних станів, обумовлених вакансіями ртуті двох типів. Залежність енергії основного стану цих акцепторів від величини забороненої зони узгоджується з теоретичними уявленнями про далекодіючий кулонівський потенціал вакансій ртуті.

PACS: 61.72.Ji, 71.55.Gs

В настоящее время считается установленным, что в полупроводниковом кристалле HgTe и твердом растворе на его основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ существуют собственные точечные дефекты трех типов: вакансии ртути, теллура и междоузельные атомы ртути, которые обусловлены степенью отклонения от стехиометрического состава. Дефекты первого типа являются акцепторами, а второго и третьего — донорами [1]. Очевидно, что аналогичные дефекты должны присутствовать и в четверной системе $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$. С точки зрения применения твердого раствора $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ в качестве материала для изготовления активных элементов электронных устройств, а также изучения происходящих в нем физических явлений особенно важным является выяснение влияния собственных точечных дефектов на электрофизические характеристики и протекание неравновесных процессов. Поскольку в бесщелевых и узкозонных полупроводниковых материалах, таких как $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ и $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, n - или p -тип проводимости обусловлен избытком вакансий халькогена или металла, изменение типа

проводимости достигается соответствующей термообработкой кристалла без дополнительного легирования какой-либо примесью, что равнозначно изменению соотношения концентраций акцепторов и доноров. Существенная зависимость электрофизических свойств бесщелевого полупроводника от типа и количества вакансий предполагает более интенсивное исследование свойств их донорных и акцепторных состояний. Изучение гальваномагнитных и магнитооптических явлений в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, в основном в области составов, где данный полупроводник является полуметаллом, т.е. при ширине запрещенной зоны $E_g \leq 0$, показало, что для объяснения этих явлений требуется наличие резонансных состояний акцепторного типа в зоне проводимости $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Для определения энергии основного состояния акцептора развиты теории, базирующиеся на двух моделях: сильно локализованного (дельтаобразного) потенциала вакансии и дальнедействующего кулоновского потенциала с учетом обменного взаимодействия электронов. Из первой следует, что основное

состояние акцептора E_A сильно зависит от E_g , а из второй, — что положение акцепторных состояний сравнительно слабо зависит от E_g [2]. Сложности возникают при сопоставлении этих теорий с имеющимися в настоящее время экспериментальными результатами по обнаружению резонансных акцепторных уровней, полученными при исследованиях явлений переноса или магнитооптических явлений в бесщелевых и узкозонных полупроводниках. Трудность экспериментального решения задачи по определению E_A заключается в идентификации спектров поглощения в магнитном поле и необходимости учета обменного взаимодействия. С другой стороны, при изучении явлений переноса нужно рассматривать сразу два или три типа свободных носителей заряда [1]. В зависимости от температуры T и магнитного поля H вклад каждого типа носителя в величину кинетических коэффициентов изменяется, что дает возможность найти их концентрации и подвижности. Из уравнения электронейтральности и экспериментальных температурных зависимостей концентраций электронов проводимости $n(T)$ и дырок $p(T)$ можно установить значение E_A [1].

Однако не всегда удается с достаточной степенью точности определить концентрации доноров и акцепторов, что приводит к значительным погрешностям при расчете E_A . Таким образом, некоторое противоречие между имеющимися данными не позволяет в настоящее время сделать окончательный вывод о природе акцепторных примесей в узкозонных полупроводниках. Недавно был разработан новый метод, с помощью которого можно непосредственно устанавливать наличие акцепторных уровней в зоне проводимости и находить их энергию основного состояния [3]. Представляло интерес с использованием метода [3] провести исследование зависимости E_A от E_g в полумангнитном полупроводнике $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ и установить, какая из теоретических моделей (первая или вторая) соответствует экспериментальным данным.

Исследование квантовых осцилляций на СВЧ

Согласно [4], когда уровень донорного или акцепторного происхождения расположен в зоне

проводимости, возможна фиксация на нем уровня Ферми E_F , приводящая при квантуемом магнитном поле к осцилляциям концентрации электронов проводимости при пересечении E_F уровнями Ландау. В этом случае связь между n и E_F описывается выражением [4]

$$n = \frac{N_c \hbar \omega_c}{2k_B T} \sum_{L, \sigma} F_{-1/2} \left(\frac{E_F - E_{L\sigma}}{k_B T} \right). \quad (1)$$

Здесь $F_{-1/2}$ — интеграл Ферми; $E_{L\sigma}$ — энергия уровня Ландау с квантовым числом гармонического осциллятора $L = 0, 1, 2, \dots$ и спиновым индексом $\sigma = \pm 1$; $E_{L\sigma} = \hbar \omega_c (L + 1/2 + \sigma v/2)$, $v = g m_c / 2m_0$, g — фактор Ланде электрона; m_c — циклотронная эффективная масса электрона; ω_c — циклотронная частота; $N_c = 2(m_c k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ — плотность состояний; k_B — постоянная Больцмана.

В вырожденных полупроводниках n -типа, когда $n(H) = \text{const}$, энергия Ферми E_F , согласно (1), является осциллирующей функцией магнитного поля H . Если же $E_F(H) = E_A = \text{const}$, то имеются осцилляции концентрации $n(H)$, периодичные по обратному магнитному полю $1/H$. Это, в свою очередь, вызывает осцилляции коэффициента поглощения A и, следовательно, его производной по магнитному полю dA/dH при определенной конфигурации магнитного поля \mathbf{H} и электрического СВЧ поля \mathbf{E} . Наблюдаемые осцилляции A или dA/dH также должны быть периодичны по $1/H$.

Поэтому в настоящей работе с целью нахождения энергии основного состояния резонансного акцептора в $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ проведены исследования производной коэффициента поглощения по магнитному полю dA/dH в интервале температур 1,6–8 К на радиоспектрометре с рабочими частотами 26,1 и 36 ГГц. Конструкция радиоспектрометра позволяла проводить измерения для ординарной и экстраординарной волн* в двух конфигурациях: Фарадея с циркулярной поляризацией микроволнового поля и Войгта с линейной поляризацией.

В войгтовской конфигурации dA/dH для обеих волн оказалась осциллирующей функцией магнитного поля, типичный вид которой для образца № 1 (см. таблицу) показан на рис. 1.

* Экстраординарная и ординарная волны: 1) в конфигурации Фарадея ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{H}$) — это волны, направление поляризации которых соответственно совпадает и не совпадает с направлением циклотронного вращения свободных носителей заряда одного знака; 2) в конфигурации Войгта ($\mathbf{k} \perp \mathbf{H}$) — соответственно волны, для которых $\mathbf{E} \perp \mathbf{H}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}$, где \mathbf{k} — волновой вектор, \mathbf{E} — электрический вектор микроволнового поля.

Физические параметры образцов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$

№ образца	x	y	E_{F1} , эВ	m_c/m_0	n_1 , 10^{16} см $^{-3}$	E_g , эВ	E_{F2} , эВ	m_c/m_0	n_2 , 10^{16} см $^{-3}$
1	0,012	0,007	0,0024	0,0200	0,150	-0,250	-	-	-
2	0,050	0,020	0,0023	0,0100	0,053	-0,127	-	-	-
3	0,057	0,023	0,0023	0,0073	0,031	-0,096	0,0110	0,0086	0,420
4	0,045	0,030	0,0070	0,0040	0,094	-0,056	0,0200	0,0070	0,800
5	0,130	0,005	0,0100	0,0035	0,094	-0,026	-	-	-
6	0,060	0,035	-	-	-	-0,020	0,0042	0,0031	0,021
7	0,056	0,044	-	-	-	0,010	0,0041	0,0036	0,026
8	0,110	0,030	-	-	-	0,020	0,0040	0,0034	0,023
9	0,100	0,038	-	0,0036	0,050	0,037	-	-	-

Осцилляции коэффициента поглощения A периодичны по $1/H$ (рис. 2), причем положение экстремумов dA/dH в магнитном поле не зависит от толщины образца и рабочей частоты. В конфигурации Фарадея осцилляции dA/dH не наблюдались, но для экстраординарной волны в малых полях проявляется нерезонансное циклотронное поглощение (НЦП) в виде одиночного экстремума [5].

Таким образом, согласно [3] и нашим экспериментальным данным, мы связываем наблюдаемые осцилляции с квантовым эффектом Шубникова—де Гааза (ШГ). На основании полученных экспериментальных результатов можно определить E_F относительно дна зоны проводимости и, следовательно, энергию основного состояния акцепторного уровня E_A в зоне проводимости для случая $E_g \leq 0$ или энергию залегания акцепторного уровня в зоне проводимости при $E_g > 0$.

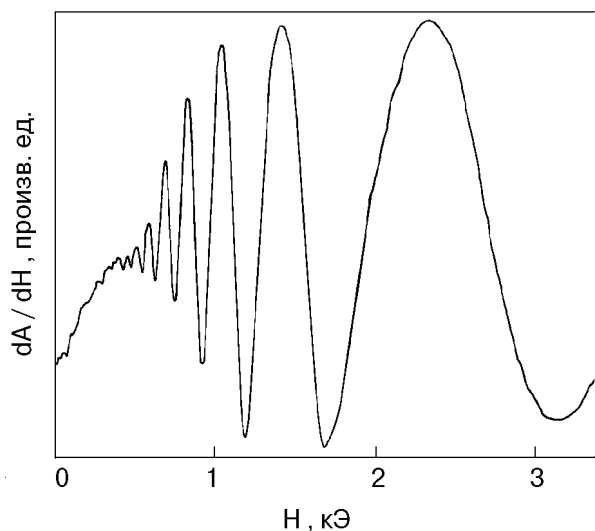


Рис. 1. Осцилляционная кривая dA/dH при температуре 2 К для образца № 1.

Исследование осцилляций ШГ на СВЧ проводилось на серии монокристаллических образцов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ (см. таблицу), выращенных методом Бриджмена с последующим отжигом в парах Hg. Использовались различные режимы термообработки для получения образцов с различными значениями n , а также для варьирования концентраций одно- и двукратно заряженных вакансий ртути. Отметим, что в таблице номерами 3 и 4 фактически обозначены по два образца, вырезанных из общей шайбы определенного состава, но подвергнутых различной термообработке. Так, для образцов, отожженных при меньшей температуре, энергия уровня Ферми равна E_{F1} , а для образцов, отожженных при более высокой температуре, — E_{F2} . Состав и однородность образцов контролировали с помощью рентгеновского микроанализатора и метода электронного

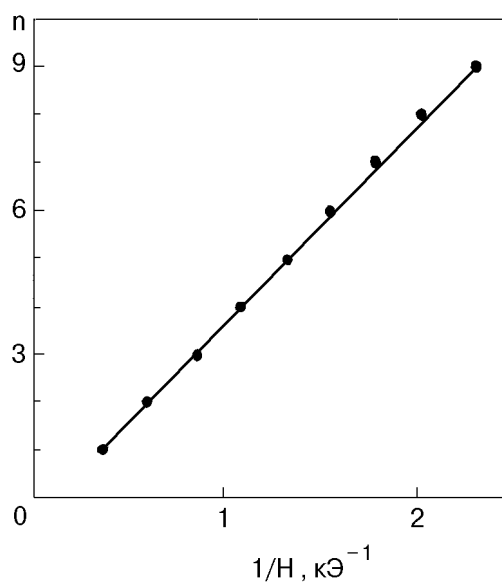


Рис. 2. Зависимость номера осцилляции коэффициента поглощения от обратного магнитного поля для образца № 1.

спинового резонанса (ЭСР), так как малое содержание Mn в исследуемых образцах однозначно установить микроанализатором не удавалось. Мольная доля CdTe(x) определялась непосредственно с помощью микроанализатора, а доля MnTe(y) — на основе отношения интегральных интенсивностей линий поглощения ЭСР на ионах Mn соответственно для исследуемых и контрольных образцов с известным содержанием атомов Mn (по микроанализатору).

На основе найденных значений x , y и результатов работ [6,7] были вычислены значения E_g (см. таблицу). Поскольку $E_F(H) = \text{const}$, то, согласно [8], можно использовать следующие выражения для определения E_F :

$$E_F = \frac{(3\pi^2 n)^{2/3} \hbar^2}{2m_c}, \quad (2)$$

$$\Delta(1/H) = 3,2 \cdot 10^6 n^{-2/3} [\text{Э}^{-1}]. \quad (3)$$

Из (2) и (3) видно, что по периоду осцилляций ШГ $\Delta(1/H)$ и величине эффективной циклотронной массы электронов проводимости мы можем рассчитать величину E_F относительно дна зоны проводимости. Период осцилляций Δ в данном случае определяется по осцилляциям dA/dH , а m_c — по спектру НЦП на двух рабочих частотах.

Обсуждение и выводы

На основании экспериментальных и расчетных данных мы получили параметры исследуемых образцов, которые приведены в таблице. Отметим, что величины E_{F1} и E_{F2} при $E_g < 0$ соответственно равны энергиям акцепторных состояний E_{A1} и E_{A2} . Сопоставляя параметры при $E_g < 0$ с результатами в [1,2,9], можно заметить, что полученная нами зависимость $E_A(E_g)$ по характеру аналогична приведенным в этих работах. Это означает, что E_{A1} и E_{A2} являются энергиями основного состояния резонансных акцепторных уровней в зоне проводимости и обусловлены стехиометрическими дефектами двух типов: соответственно одно- и двукратно заряженными вакансиями ртути, концентрации которых зависят от термообработки кристалла [1,2]. Кроме того, по данным в таблице видно, что заметное изменение энергии основного состояния акцептора происходит вблизи $E_g = 0$. Согласно [9], это свидетельствует о том, что

акцепторный уровень обусловлен вакансиями с дальнедействующим кулоновским потенциалом и $E_A \sim (m_p/m_c)^{3/2}$, где m_p — эффективная масса тяжелой дырки. Так, для HgTe в рамках теории локального потенциала вакансии $E_A = 0,006$ эВ, а при учете нелокальности — $E_A = 0,0023$ эВ [9]. Последнее значение согласуется с параметром E_{A1} , полученным нами в данном эксперименте.

Необходимо заметить, что в $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ при $-0,026$ эВ $< E_g < 0,037$ эВ мы смогли обнаружить фиксацию уровня Ферми только выше дна зоны проводимости примерно на $0,004$ эВ, хотя концентрация электронов проводимости изменялась от $1,8 \cdot 10^{14}$ до $\sim 10^{16}$ см⁻³. Этот факт мы связываем с тем, что инверсия зон Γ_6 и Γ_8 в $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, согласно [10], происходит не при $E_g = 0$, а при какой-то минимальной величине, в данном эксперименте ограниченной интервалом энергий $-0,026$ эВ $< E_{g\text{min}} \leq 0,02$ эВ, что не противоречит выводам работы [10]. Следовательно, когда происходит инверсия зон, величина E_g становится больше энергии основного состояния акцептора, уровень «входит» в запрещенную зону и в результате лежит уже ниже уровня Ферми. На основе вышеизложенного можно заключить, что при $-0,026$ эВ $< E_g \leq 0,02$ эВ акцепторный уровень E_{A1} находится в запрещенной зоне, а обнаруженную фиксацию уровня Ферми на $0,004$ эВ выше дна зоны проводимости при указанных значениях E_g мы связываем с акцепторным уровнем E_{A2} , который, в свою очередь, «входит» в запрещенную зону при $E_g \geq 0,037$ эВ, о чем свидетельствует то, что при этих значениях E_g и концентрации электронов проводимости $1,8 \cdot 10^{14} - 10^{16}$ см⁻³ фиксация уровня Ферми не была обнаружена.

Таким образом, на основании экспериментальных данных по исследованию осцилляций ШГ на СВЧ, нерезонансного циклотронного поглощения в $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ и литературных данных о собственных точечных дефектах в халькогенидах ртути можно сделать следующие выводы: 1) наличие резонансных акцепторных состояний E_{A1} и E_{A2} в зоне проводимости $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ обусловлено соответственно одно- и двукратно заряженными вакансиями ртути; 2) энергия основного состояния акцепторов, измеренная прямыми методами, в зависимости от величины запрещенной зоны E_g согласуется с теоретическими представлениями, учитывающими дальнедействующий кулоновский потенциал вакансии.

1. Н. П. Гавалешко, П. Н. Горлей, В. А. Шендеровский, *Узкозонные полупроводники, получение и физические свойства*, Наукова думка, Киев (1984).
2. А. В. Любченко, Е. А. Сальков, Ф. Ф. Сизов, *Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотозлектроники*, Наукова думка, Киев (1984).
3. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Л. Д. Паранчич, *ФТТ* **32**, 3290 (1990).
4. И. М. Цидильковский, Г. И. Харус, Н. Г. Шелушинина, *Примесные состояния и явления переноса в бесщелевых полупроводниках*, УНЦ АН СССР, Свердловск (1987).
5. J. D. Wiley, P. S. Peercy, and R. N. Dexter, *Phys. Rev.* **181**, 1173 (1969).
6. R. Kim, Y. Mita, S. Takeyama, and S. Narita, *Lect. Notes. Phys.* **152**, 316 (1982).
7. S. Takeyama and S. Narita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 274 (1986).
8. Б. М. Аскеров, *Кинетические эффекты в полупроводниках*, Наука, Ленинград (1970).
9. Б. Л. Гельмонт, В. И. Иванов-Омский, И. М. Цидильковский, *УФН* **120**, 337 (1976).
10. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Л. Д. Паранчич, *ФТТ* **34**, 700 (1992).

Investigations of the Shubnikov-de Haas effect at microwave frequencies and of the nonresonance cyclotron absorption in the solid solution of semimagnetic semiconductor $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ give direct evidence of the existence of resonance acceptor states conditioned by mercury vacancies of two types, in the conduction band of the material. The dependence of the ground state energy of these acceptors on the energy gap is in agreement with theoretical concepts of the long-range Coulomb potential of the mercury vacancies.