

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 621.315.592.2; 535.343.2

ВПЛИВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ У ВАКУУМІ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,19$)

В. Белюх, Б. Павлик

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
belyukh@electronics.lnu.edu.ua*

Досліджено вплив низькотемпературного (373 К) відпалу у вакуумі на електрофізичні характеристики монокристалічного $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,19$) з високою рухливістю носіїв заряду. Вимірюванням температурних залежностей сталої Холла R_H , питомої електропровідності σ і холлівської рухливості μ_n доведено, що вже через декілька годин перебування цього матеріалу за такої температури у вакуумі відбувається інверсія типу провідності (n -типу в p -тип). Кількісний аналіз змін електрофізичних параметрів виконано на основі моделей для n - і $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Результати моделювання засвідчили, що у випадку низькотемпературного відпалу у вакуумі причиною інверсії типу провідності є термічна генерація дефектів акцепторного типу (вакансії Hg). Підтверджено висновок про те, що для збереження стабільності фізичних параметрів монокристалічного $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,19\text{--}0,21$) з високою рухливістю носіїв заряду обов'язковою є пасивація поверхні цього матеріалу.

Ключові слова: вузькозонні напівпровідники, ефект Холла, питома електропровідність, інверсія типу електропровідності, низькотемпературний відпал.

Вступ.

Напівпровідникова сполука $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ є одним з найважливіших матеріалів інфрачервоної техніки. Навіть не дуже глибокий аналіз напрямів досліджень тих чи інших фоточутливих матеріалів, які використовують у фотоелектроніці для виготовлення датчиків інфрачервоного випромінювання, засвідчує, що впродовж щонайменше останніх чотирьох десятиліть тверді розчини системи $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ є незаперечним лідером [1–5]. Зокрема, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ зі складами $x \approx 0,2$ і $x \approx 0,3$ придатний для виготовлення детекторів інфрачервоного випромінювання у двох вікнах атмосферної прозорості, відповідно, 8–12 і 3–5 мкм [1]. Саме це і стало основним поштовхом для інтенсивних досліджень фізичних властивостей цього матеріалу, зокрема, гальваномагнітних [2].

Наша мета – подальший розвиток досліджень термічної стабільності цієї сполуки. Проблема стабільності параметрів приладів з $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ виразно постала наприкінці 70-х років ХХ ст. Енергія зв'язку атомів Hg у кристалічній ґратці значно менша, ніж у атомів Cd і Te. Тому навіть не дуже тривале нагрівання за температур вище 353 К призводить до зростання концентрації вакансій ртуті та деградації параметрів фотоприймачів,

виготовлених з матеріалу n -типу ($n = N_D - N_A \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Крім того, автори праці [6] зафіксували явище спонтанної інверсії типу провідності (n -типу в p -тип) монокристалічних зразків $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,2$) з високою рухливістю носіїв заряду після п'ятирічного їх зберігання навіть за умов кімнатної температури. Автори [6], аналізуючи цей ефект, дійшли висновку, що чистий монокристалічний $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ є термодинамічно нестабільним і не може мати довгочасної стабільності фізичних характеристик, якщо концентрація акцепторів $N_A < 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Наше дослідження проблеми термічної стабільності $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ є органічним продовженням циклу праць з низькотемпературного відпалу цієї сполуки [7, 8]. Для підтвердження висновків, одержаних у процесі дослідження низькотемпературного лазерного відпалу [8], і розпочато цикл досліджень з впливу низькотемпературного відпалу у вакуумі на фізичні властивості монокристалічного $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Основними причинами такого кроку є:

- по-перше, бажання усунути вплив окисного шару, який утворювався в разі лазерного відпалу в атмосфері;
- по-друге, зробити відпал однорідним, тобто створити такі умови, за яких увесь об'єм зразка має однакову температуру.

Метод дослідження вибраний не випадково. У загальноприйнятій практиці характеризації напівпровідникових матеріалів вимірювання ефекту Холла і питомої електропровідності є одними з основних і, безперечно, необхідних методів дослідження. Важливість вимірювання ефекту Холла полягає в тому, що за його допомогою можна дослідити кінетичні ефекти, оскільки він безпосередньо пов'язаний з рухливістю і концентрацією носіїв заряду. Крім того, вивчення температурних залежностей сталої Холла R_H , питомої електропровідності σ і холлівської рухливості μ_H може дати дуже важливу інформацію про механізми розсіяння носіїв заряду, ширину забороненої зони напівпровідника та енергії іонізації різних домішок і власних дефектів.

Методика приготування зразків і низькотемпературного відпалу у вакуумі.

Для дослідження впливу низькотемпературного відпалу у вакуумі на фізичні властивості $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ми використовували $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,19$), вирощений методом вертикальної напрямленої кристалізації з підживленням твердої фази [9]. Кристали, вирощені з основних компонентів класу чистоти 6N або 7N, у разі додаткового легування індієм з розплаву завжди мали n -тип провідності. Концентрація основних носіїв заряду в такому матеріалі зазвичай не перевищувала $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а концентрація легувальної домішки була $< 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Такі кристали здебільшого мали склад $x = 0,19\text{--}0,21$.

Зразки для низькотемпературного відпалу у вакуумі вирізали у класичній холлівській конфігурації з одержаних монокристалічних пластин. Подальшими операціями шліфування і полірування забезпечували отримання зразків у формі паралелепіпеда з плоскостями паралельними гранями. Процес підготовки зразків завершували хімічним травленням у 8% розчині Br_2 в метанолі (час травлення – $\approx 15\text{--}20$ с). Після травлення зразки промивали в чистому метанолі. Контакти до зразків припаювали мікропаяльником з використанням припою індій–срібло або індію. Зазначимо, що час припаювання контактів ми намагалися звести до мінімуму, уникаючи тісного контакту мікропаяльника зі зразком. Приблизні розміри зразків: $(8\text{--}10) \times (1\text{--}2) \times (0,6\text{--}0,8) \text{ мм}^3$.

Для вивчення впливу низькотемпературного відпалу у вакуумі холлівські зразки розміщували у скляних ампулах і відкачували до тиску 10^{-3} тор. Температуру відпалу контролювали за допомогою термодатчика вольтметра В7-27А/1. Для дослідження змін

фізичних властивостей монокристалічних зразків n - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,19$), спричинених термообробкою у вакуумі, використовували експериментальну установку, автоматизовану в стандарті КАМАК [10]. Досліджуваний зразок розміщували на досить масивному (порівняно зі зразком) мідному тримачі та ізолювали від нього слюдяною прокладкою. Одразу ж після відпалу у вакуумі вимірювали температурні залежності сталої Холла R_H і питомої електропровідності σ в температурному діапазоні 80–273 К. Індукція магнітного поля становила $B = 0,42$ Тл. Зазначимо, що вимірювання температурних залежностей холлівської різниці потенціалів U_H і питомої електропровідності σ на одному й тому ж зразку ми виконували, як і у праці [8], у двох конфігураціях (зокрема, позначення “зразок № 6–1/1” означає, що зразок № 6–1 виміряний у першій конфігурації). Це дало змогу оцінювати ступінь однорідності досліджуваного матеріалу.

Теоретичні моделі, використані для аналізу результатів досліджень.

У цій праці аналіз змін фізичних властивостей сполуки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, спричинених низькотемпературним відпалом у вакуумі, виконували за допомогою вимірювань температурних залежностей сталої Холла R_H , питомої електропровідності σ і холлівської рухливості μ_H . Оскільки в n - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з $x < 0,35$ не простежується виморожування носіїв заряду [11], то вважають, що однорідний матеріал n -типу провідності однозначно характеризує стала Холла R_H у низькотемпературному інтервалі невластної провідності. У матеріалі p -типу провідності внаслідок високого значення відношення рухливості електронів до рухливості дірок $b = \mu_e/\mu_h$ електрони домінують у процесі провідності за високих температур, тоді як дірки – у низькотемпературному інтервалі невластної провідності [12]. Отже, стала Холла R_H , а відповідно, і ефективна концентрація носіїв заряду $n_{\text{еф}} = 1/(eR_H)$ швидко змінюють знак в інтервалі змішаної провідності в разі зміни температури. Це ускладнює характеризацію матеріалу p -типу провідності за допомогою вимірювань ефекту Холла. Одразу ж наголосимо, що термін “ефективна концентрація носіїв заряду”, яким ми означаємо величину $n_{\text{еф}} = 1/(eR_H)$, є досить умовним і використаний головню через розмірність цієї величини. Однак цей термін має і відповідний фізичний зміст, оскільки величина $n_{\text{еф}} = 1/(eR_H)$ фактично характеризує ефективність участі носіїв заряду (електронів чи дірок) у процесі електропровідності досліджуваного матеріалу в тому чи іншому температурному діапазоні.

Теоретичний аналіз одержаних експериментальних даних ми виконали, використовуючи моделі для n - і p - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, запропоновані у праці [13]. Однак, на відміну від [13], ми не обмежились лише одним випадком емпіричних залежностей $E_g(x, T)$ і $n_i(x, T)$, визначених для цього матеріалу. Для з'ясування меж точності в разі визначення фізичних величин, які використовували в цих моделях як параметри припасування, ми розглянули декілька варіантів залежностей $E_g(x, T)$ і $n_i(x, T)$, запропонованих різними авторами. Для забезпечення повноти, логічної завершеності та зручності сприйняття матеріалу, викладеного в цій праці, ми вважали за необхідне стисло описати теоретичні моделі для n - і p - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

А. Модель для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ n -типу провідності. У цій моделі зроблені такі припущення.

1. Оскільки в матеріалі n -типу провідності концентрація донорів $N_D(\text{см}^{-3})$ більша, ніж концентрація акцепторів $N_A(\text{см}^{-3})$, $N_D > N_A$, то всі акцептори повністю іонізовані. Це цілком логічне припущення, якщо пригадати, що виморожування електронів на донорні

рівні у $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (принаймні, для $x < 0,35$) не простежується і, отже, у температурному діапазоні вимірювань усі донори іонізовані.

2. З огляду на те, що в цьому матеріалі $b \gg 1$, при $N_D > N_A$ дірковим внеском у сталу Холла R_H можна знехтувати. Тому концентрація електронів визначена як

$$n = \frac{r}{e \cdot R_H}, \quad (1)$$

де e – заряд електрона; r – фактор розсіяння, або Холл-фактор. Значення r є дуже близьким до одиниці. Тому, нехтуючи можливими незначними похибками, приймаємо $r = 1$.

3. У процесі припасування теоретичних кривих до експериментальних значень використано емпіричні залежності $E_g(x, T)$ таких авторів:

а) Schmit J. L., Stelzer E. L. [14]

$$E_g(x, T) = -0,25 + 1,59 \cdot x + 5,233 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot (1 - 2,08 \cdot x) + 0,327 \cdot x^3 \quad (\text{eV}), \quad (2)$$

для $0,13 < x < 0,6$ і $20 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$;

б) Laurenti J. P. та ін. [15].

$$E_g(x, T) = -0,303 + 1,777 \cdot x + 0,132 \cdot x^2 + \frac{(6,3 - 15,47 \cdot x + 5,92 \cdot x^2) \cdot T \cdot 10^{-4}}{11 + 67,7 \cdot x + T} \quad (\text{eV}), \quad (3)$$

для $0 \leq x \leq 1$ і $0 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$;

в) Богобоящий В. В. [16]

$$E_g(x, T) = 0,3098 + 1,9409 \cdot x - 0,73351 \cdot x^2 + 0,7061 \cdot x^3 + 6345 \cdot 10^{-4} \cdot T \times (\text{eV}), \quad (4)$$

$$\times (1 - 2,195 \cdot x + 0,309 \cdot x^2 + 0,343 \cdot x^3)$$

для $0 \leq x \leq 1$ і $T > 25 \text{ K}$.

4. Для визначення власної концентрації носіїв заряду використано такі емпіричні залежності $n_i(x, T)$:

Schmit J. L. [17]

$$n_i = (1,093 - 0,296 \cdot x + 4,42 \cdot 10^{-4} T) \cdot 4,293 \cdot 10^{14} \cdot \left(E_g^{0,75} \cdot T^{1,5} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \right) \quad (\text{см}^{-3}); \quad (5)$$

Hansen G. L., Schmit J. L. [18]

$$n_i = (5,585 - 3,82 \cdot x + 1,753 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,364 \cdot 10^{-3} \cdot x \cdot T) \cdot \left(10^{14} \cdot E_g^{0,75} \cdot T^{1,5} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \right) \quad (\text{см}^{-3}). \quad (6)$$

5. Виконується рівність

$$n \cdot p = n_i^2, \quad (7)$$

де n і p – відповідно, концентрації електронів і дірок.

Зазначимо, що рівність (11) є точною тільки для невиродженого напівпровідника, тоді як електрони в $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ можуть стати виродженими. Однак у праці [13] з'ясовано, що при $N_D - N_A < 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ відхилення величини $(n \cdot p) / n_i^2$ від одиниці становить

менше 10 %. Оскільки у нашому випадку значення $N_D - N_A$ були значно меншими, то виродження не спричиняло суттєвих похибок.

6. Виконується рівняння електронейтральності

$$p + N_D^+ = n + N_A^- \quad (8)$$

Отже, використовуючи рівняння (7) і (8), а також припущення 1, одержуємо рівняння для концентрації електронів:

$$n = 0,5 \cdot \left[(N_D - N_A) + \sqrt{(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2} \right] \quad (9)$$

Саме цю формулу використано для припасування теоретичних кривих $n(1/T)$ до експериментальних значень. У моделі для n -типу $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ параметрами припасування є x і $N_D - N_A$.

Б. Модель для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ p -типу провідності. Для матеріалу p -типу модель дещо змінюється. У цьому випадку зроблено такі припущення.

1. $N_A > N_D$ і фактор виродження $g = 4$.

Тому концентрація іонізованих акцепторів визначена за формулою

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + 4 \cdot \exp[-(E_F - E_A) / kT]} \quad (10)$$

де E_A – енергія акцепторів, E_F – енергія Фермі.

2. Приймаємо, що в інтервалі змішаної провідності відношення рухливостей b в разі зміни температури не змінюється.

3. Сталу Холла визначено так:

$$R_H = \frac{1}{e} \cdot \left(- \frac{(n \cdot b^2 - p)}{(n \cdot b + p)^2} \right) \quad (11)$$

4. Ефективна маса дірок $m_h^* = 0,45m_e$, де m_e – маса вільного електрона.

5. Концентрацію дірок визначаємо за формулою

$$p = N_V \cdot \exp[-(E_F - E_V) / (kT)] \quad (12)$$

де N_V – ефективна густина станів для дірок

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi \cdot m_h^* \cdot kT}{h^2} \right)^{0,5} \quad (13)$$

Отже, використовуючи (7), (8) і (10), ми отримуємо кубічне рівняння

$$p^3 + (N_D + \alpha) \cdot p^2 - [n_i^2 + (N_A - N_D) \cdot \alpha] \cdot p - n_i^2 \cdot \alpha = 0, \quad (14)$$

де $\alpha = (N_V / 4) \cdot \exp[-\varepsilon_A / (kT)]$ і ε_A – енергія іонізації акцепторів.

Як бачимо, визначаючи з (14) концентрацію дірок p і підставляючи її в (11), ми одержуємо вираз для теоретичної ефективної концентрації носіїв заряду $n_{\text{еф}} = 1/(eR_H)$, яку і припасовуємо до експериментальних значень. У цій моделі як параметри припасування використано x , b , $N_A - N_D$, N_D і ε_A .

Стосовно коректності використання цієї моделі може виникнути таке питання. Оскільки загальноприйнято [2] вважати, що вакансія ртуті V_{Hg} є двовалентним акцептором (тобто створює в забороненій зоні два акцепторні рівні), то чи коректно використовувати модель з одним акцепторним рівнем? Тому зазначимо таке. Оскільки можливості нашої автоматизованої установки не дають змоги вимірювати залежності $R_H(1/T)$ і $\sigma(1/T)$ в низькотемпературному інтервалі невластної провідності (а саме: кутом нахилу залежності $\sigma(1/T)$ чи $n_{\text{эф}}(1/T)$ у цьому інтервалі і визначене значення ε_A), то визначити ε_A за нашими експериментальними даними неможливо.

Отже, для нас не мало значення, яку модель використовувати, і цілком логічно ми вибрали простішу модель з одним акцепторним рівнем. Зрозуміло, що за таких обставин енергія іонізації акцептора ε_A є тільки формально параметром припасування. Тому для уникнення такої невизначеності ми вирішили використати емпіричну формулу для визначення ε_A , одержану у праці [19]:

$$\varepsilon_A = 91 \cdot x + 2,66 - 1,42 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt[3]{N_A} \quad (\text{meV}). \quad (15)$$

Однак у тих випадках, коли формула (15) не давала змоги досягнути високої якості припасування, ми відмовлялись від її використання. Крім того, обмеженість температурного діапазону вимірювань не дала змоги достатньо точно визначити концентрацію донорів N_D . Тому для визначення орієнтовної концентрації донорів ми змушені були керуватись приблизно однаковою точністю припасування. Отже, результати припасувань теоретичних залежностей $n_{\text{эф}}(1/T)$ до наших експериментальних даних головню визначені трьома параметрами: x , b , $N_A - N_D$.

Результати досліджень та їх аналіз.

Результати вимірювань температурних залежностей сталой Холла для n - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,19$, зразок № 6–1/1) показані на рис. 1. На рис. 2 відображено температурні залежності холлівської рухливості досліджуваного зразка, одержані після різних етапів відпалу. Наголосимо, що високе значення рухливості [$10^5 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$] за температури 80 K] у вихідного зразка свідчить про його структурну досконалість і чистоту. З огляду на характер цих залежностей можна впевнено стверджувати, що вихідний зразок мав n -тип провідності (див. рис. 1, крива 1).

Залежність $n_{\text{эф}}(1/T)$ для вихідного зразка ми проаналізували з використанням моделі для n -типу CdHgTe . Такий крок дав змогу достатньо точно оцінити концентрацію некомпенсованих донорів у досліджуваному $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Надалі в разі застосування моделі для p - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ це суттєво обмежило діапазон зміни концентрації донорів N_D як параметра припасування. Крім того, значення компонентного складу x у процесі припасування ми також не брали цілком довільно, а намагались максимально узгоджувати його зі значенням x , визначеним з оптичних вимірювань. Одержані значення параметрів припасування x і $N_D - N_A$, а також холлівської рухливості для досліджуваного зразка до низькотемпературного відпалу наведені в табл. 1.

Уже після першого етапу відпалу у вакуумі, який тривав 4 год, ми отримали виразну інверсію типу провідності (n -тип переходить у p -тип) (див. рис. 1, крива 2), однак зміна знака сталой Холла R_H у температурному діапазоні наших вимірювань ще не була зафіксована. І тільки після другого етапу відпалу, виконаного за таких самих умов, ми одержали зміну знака R_H (див. рис. 1, крива 3). Третій етап відпалу, виконаний за таких

же умов, зумовив деякі зміни в температурній залежності R_H , проте не настільки суттєві, як можна було б очікувати (див. рис. 1, крива 4).

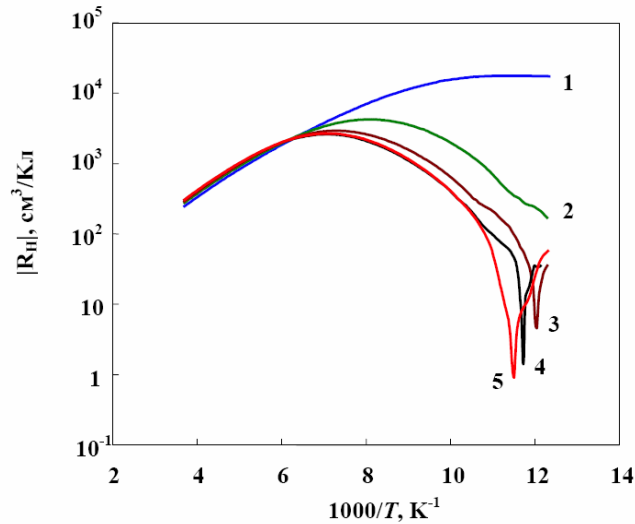


Рис. 1. Залежність сталої Холла від оберненої температури $R_H(1/T)$ для монокристалічного $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0,190\pm 0,005$; зразок 6–1/1):

1 – вимірювання виконані одразу ж після виготовлення зразка; 2 – після першого етапу низькотемпературного відпалу у вакуумі [температура відпалу (373 ± 1) К, час відпалу – 4 год.]; 3 – після другого і 4 – після третього етапів низькотемпературного відпалу у вакуумі, виконаних у такому ж режимі; 5 - через 4 місяці після 3-го етапу відпалу.

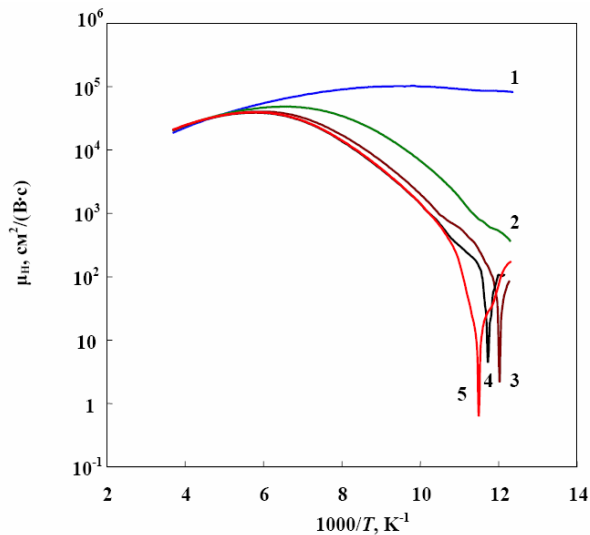


Рис.2. Залежність холлівської рухливості від оберненої температури $\mu_H(1/T)$ для монокристалічного $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,190\pm 0,005$; зразок 6–1/1). Позначення ті ж, що й на рис. 1.

Таблиця 1

Результати вимірювань і дані припасувань для зразка № 6-1
з використанням моделі для $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Номер зразка	x		$N_D - N_A, \text{см}^{-3}$	$\mu_H (77 \text{ K}), \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
	(за даними вимірювань ефекту Холла)	(за положенням краю власного поглинання)		
6-1/1	0,202	$0,190 \pm 0,005$	$3,9 \cdot 10^{14}$	$0,9 \cdot 10^5$
6-1/2	0,196	$0,190 \pm 0,005$	$3,75 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^5$

Одержані нами експериментальні залежності $n_{\text{еф}}(1/T)$ у процесі відпалу у вакуумі були теоретично проаналізовані з використанням моделі для p -типу $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Зокрема, на рис. 3 показано процес аналізу експериментальних залежностей ефективної концентрації носіїв заряду $n_{\text{еф}}(1/T)$ з використанням цієї теоретичної моделі.

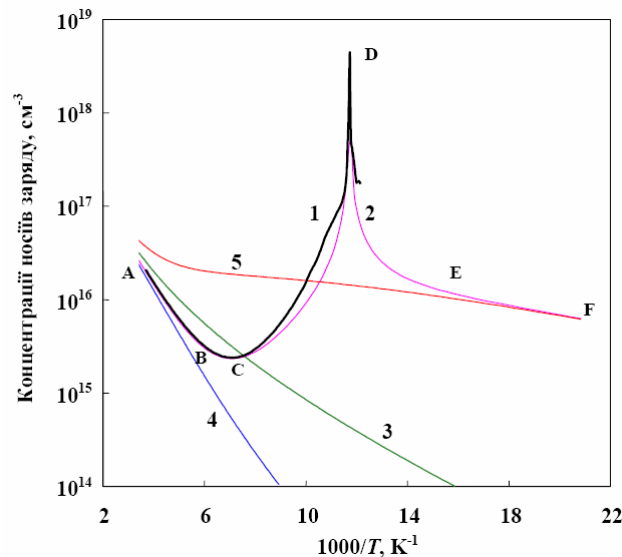


Рис. 3. Залежність ефективної концентрації носіїв заряду від оберненої температури $n_{\text{еф}}(1/T)$ для монокристалічного $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,190 \pm 0,005$; зразок 6-1/1):

1 – після трьох послідовних етапів низькотемпературного відпалу у вакуумі [температура відпалу $(373 \pm 1) \text{ K}$, час відпалу на кожному етапі – 4 год], 2 – теоретична крива, розрахована на основі моделі для p -типу $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Для порівняння показані теоретичні криві: 3 – власної концентрації n_i , 4 – концентрації електронів n , 5 – концентрації дірок p .

Високотемпературна частина кривої АВ є областю власної провідності, у якій провідність зумовлена переважно електронами, так що $n_{\text{еф}} \approx n_i$. У точці мінімуму С маємо $n \cdot b = p$, де концентрація дірок p зумовлена, головню, іонізованими акцепторами. У точці D стала Холла R_H дорівнює нулю, оскільки $n \cdot b^2 = p$, і від точки E до точки F $n_{\text{еф}} \approx p(T)$. Зменшення значення $n_{\text{еф}}$ між точками E і F зумовлене, головню, виморожуванням носіїв

заряду. Для складів $x < 0,3$ змішана провідність, імовірно, існує за температур, де акцептори не є повністю іонізованими. Однак якщо розглянути точку E як точку, де відбувається повна іонізація акцепторів, то можна зробити таке наближення:

$$\frac{[1/(e \cdot R_H)]_E}{[1/(e \cdot R_H)]_C} \cong \frac{(b-1)^2}{4b}. \quad (16)$$

Це рівняння можна використати для одержання початкової оцінки b як параметра припасування.

На рис. 4 зображено два випадки припасувань теоретичних кривих до експериментальних. Як бачимо, якість припасування не можна назвати ідеальною, однак хід теоретичної кривої досить добре описує поведінку експериментальної залежності $n_{ef}(1/T)$. Крім того, результати найліпших припасувань (табл. 2) цілком підтверджують фізичний механізм інверсії типу провідності, запропонований у праці [8] у ході аналізування результатів низькотемпературного лазерного відпалу.

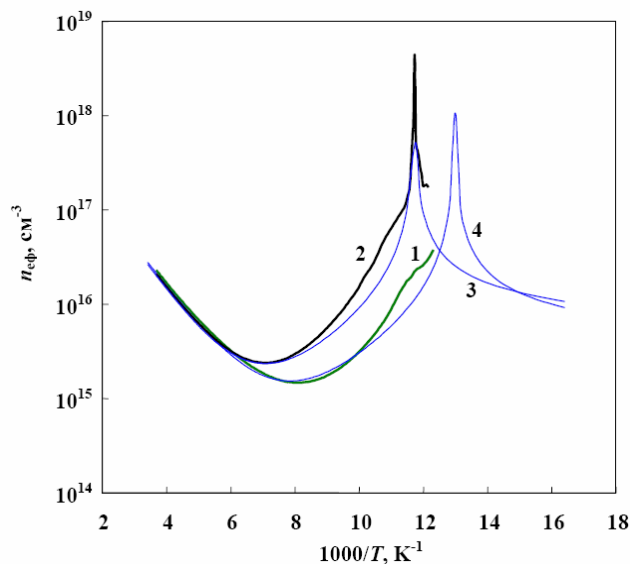


Рис. 4. Залежність ефективної концентрації носіїв заряду від оберненої температури $n_{ef}(1/T)$ для монокристалічного $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0,190 \pm 0,005$; зразок 6–1/1):

1 – після першого етапу низькотемпературного відпалу у вакуумі [температура відпалу (373 ± 1) К, час відпалу – 4 год]; 2 – після наступних двох етапів низькотемпературного відпалу у вакуумі, виконаних у такому ж режимі; 3, 4 – теоретичні криві, одержані на основі моделі для p -типу $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Отже, у разі тривалого низькотемпературного відпалу у вакуумі різко зростає вихід атомів найбільш легкого компонента сполуки Hg через непасивовані поверхні зразка назовні. Окисна плівка на поверхні зразка в цьому випадку не утворюється і, відповідно, не перешкоджає виходу атомів Hg. Концентрація вакансій ртуті V_{Hg} у приповерхневому шарі зростає. Це спричиняє дифузійні потоки Hg з об'єму зразка до поверхні зі збільшенням концентрації V_{Hg} вже в об'ємі зразка. Оскільки вакансія ртуті є дефектом акцеп-

торного типу, то збільшення концентрації таких дефектів зумовлює інверсію типу провідності. Таке пояснення подібного ефекту запропоноване і в праці [6].

Таблиця 2

Результати припасувань для зразка 6–1/1 після низькотемпературного відпалу у вакуумі з використанням моделі для p - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Використані залежності $E_g(x,T)$ (4) і $n_f(x,T)$ (5)

Зразок 6–1/1	ϵ_A , eV	$N_A - N_D$, cm^{-3}	N_D , cm^{-3}	x	b
Після першого етапу відпалу	0,01515	$1,5 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{14}$	0,1905	38,5
Після другого етапу відпалу	0,01505– 0,01507	$(1,58-1,6) \cdot 10^{16}$	$(8-9) \cdot 10^{14}$	0,1905	31,5–32
Після третього етапу відпалу	0,01466– 0,01475	$(1,8-1,83) \cdot 10^{16}$	$(3,5-4,6) \cdot 10^{15}$	0,1905	31
Через чотири місяці після третього етапу відпалу	0,0146– 0,01476	$(1,94-2) \cdot 10^{16}$	$(1,9-4) \cdot 10^{15}$	0,1905	31

У процесі досліджень низькотемпературного лазерного відпалу [8] зафіксовано деяку релаксацію залежності $R_H(1/T)$ через сім днів після останнього опромінення, що спонукало авторів дещо уточнити цю гіпотезу. На їхню думку, у разі такого низькотемпературного лазерного відпалу поряд зі зростанням концентрації V_{Hg} збільшується також концентрація міжвузлових атомів ртуті Hg_i , хоч і значно менше, ніж V_{Hg} . Іншими словами, атоми Hg не тільки виходять через поверхню в атмосферу, а й входять у міжвузлові ділянки. Як відомо, міжвузлова ртуть діє як донор [2]. Тому в процесі лазерного опромінення [8] мала зростати концентрація не тільки акцепторів N_A , а й донорів N_D . Після закінчення опромінення ситуація ще деякий час є термодинамічно нестабільною. У цьому випадку частина атомів Hg залишає міжвузлові позиції і займає свої ж вакансії. Це, зрозуміло, приводить до зменшення концентрації як акцепторів N_A , так і донорів N_D .

Однак у ході вимірювань температурних залежностей $R_H(1/T)$ і $\mu_H(1/T)$ після різних етапів низькотемпературного відпалу у вакуумі ми не спостерігали такої чіткої і виразної релаксації, яку зафіксовано у [8] під час лазерного відпалу в атмосфері. Вимірювання, виконані через чотири місяці після останнього етапу відпалу (див. рис. 1, крива 5), і результати припасувань теоретичних залежностей $n_{\text{эф}}(1/T)$ до експериментальних даних (див. табл. 2) свідчать про процес подальшого утворення нових вакансій ртуті. Цілком можливо, що впродовж ще деякого часу після відпалу монокристалічний $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ перебуває у термодинамічно нерівноважному стані. Тому питання про те, чи реалізується насправді той механізм, який автори [8] запропонували для пояснення релаксаційних процесів у разі лазерного відпалу в атмосфері, потребує додаткових досліджень.

Можливо, що основною причиною релаксаційних змін у залежності $R_H(1/T)$ [8] є звичайна поперечна дифузія атомів ртуті, зумовлена наявністю градієнта концентрації V_{Hg} . Зрозуміло, що у випадку локального лазерного опромінення цей градієнт обов'язково виникне і буде напрямлений у бік опромінюваної ділянки зразка. Як уже зазначено, третій етап відпалу зразка № 6–1/1 спричинив значно менші зміни в залежності $R_H(1/T)$, ніж можна було б очікувати. У праці [6] зроблено висновок, що одного й того ж результату можна досягнути як за нижчих значень температури і збільшення часу відпалу, так і

за підвищення температури відпалу і зменшення часу. Однак результати, одержані нами після третього етапу відпалу, ставлять під сумнів такий висновок. Цілком можливо, що між концентрацією вакансій ртуті, температурою відпалу, часом відпалу і компонентним складом $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ існує значно складніша залежність, ніж та, яку запропоновано в праці [6]. Однак це питання потребує додаткового дослідження.

На рис. 5 показано температурну залежність питомої електропровідності досліджуваного зразка $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Як бачимо, питома електропровідність після першого етапу низькотемпературного відпалу у вакуумі суттєво зменшується (див. рис. 5, крива 2). Особливо важливим, на нашу думку, є те, що σ зменшується в інтервалі не тільки домішкової провідності, а й власної. Після наступного етапу відпалу (див. рис. 5, крива 3) питома електропровідність дещо зростає в інтервалі домішкової провідності, проте зменшується в інтервалі власної провідності. Після третього етапу відпалу змін у характері залежності $\sigma(1/T)$ в інтервалі власної провідності не спостережено, зафіксовано лише деяке збільшення σ в інтервалі домішкової провідності (див. рис. 5, крива 4). І нарешті, через чотири місяці після останнього етапу відпалу взагалі не спостережено жодних змін у характері залежності $\sigma(1/T)$ (див. рис. 5, крива 5).

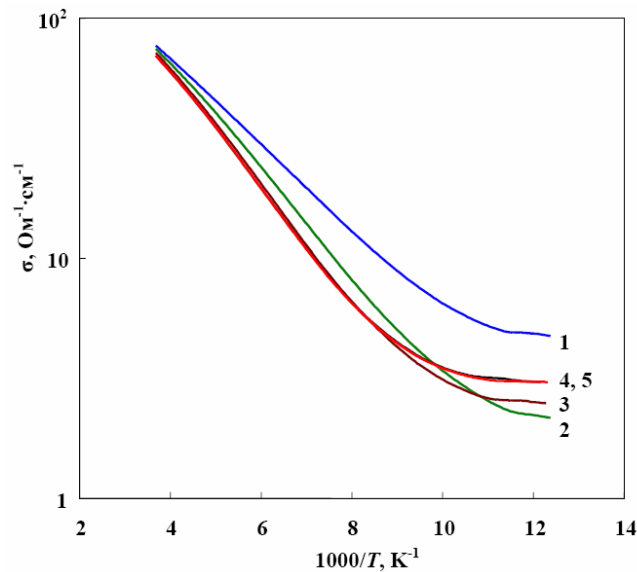


Рис. 5. Залежність питомої електропровідності від оберненої температури $\sigma(1/T)$ для монокрystalічного $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,190 \pm 0,005$; зразок 6–1/1). Позначення ті ж, що й на рис. 1.

Одержані результати можна пояснити так. Вихідний матеріал мав *n*-тип провідності, отже, основними носіями заряду в ньому були електрони. Нагадаємо, що холлівська рухливість у досліджуваному зразку за температури 80 К становила $\sim 10^5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Зрозуміло, що в цьому температурному діапазоні μ_n практично дорівнює рухливості електронів. Після першого ж етапу відпалу різко зростає концентрація V_{Hg} (див. табл. 1, 2), що й призводить до різкого зменшення рухливості електронів в інтервалі домішкової провідності.

дності внаслідок зростання розсіювання на дефектах структури (див. рис. 2). Аналізуючи формулу для σ у разі біполярної провідності

$$\sigma = e(\mu_e \cdot n + \mu_h \cdot p) \quad (17)$$

і одержані результати (див. табл. 2, рис. 2), доходимо висновку, що зменшення μ_e є суттєвішим, ніж збільшення p , зумовлюючи зменшення σ .

Наступні етапи відпалу призводять до подальшого зростання концентрації V_{Hg} (а, відповідно, і концентрації акцепторів N_A), що зумовлює деяке зростання σ в інтервалі домішкової провідності. Однак в інтервалі власної провідності $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,19$) провідність зменшується внаслідок подальшого зменшення рухливості електронів μ_e (див. рис. 5, криві 3, 4).

Привертає увагу той факт, що нахил залежності $\sigma(1/T)$ в інтервалі власної провідності у процесі низькотемпературного відпалу у вакуумі змінюється. Оскільки компонентний склад досліджуваного зразка змінитися не зміг (відповідно, не могла змінитися ширина забороненої зони E_g), то використовувати залежність $\sigma(1/T)$ для визначення E_g у монокристалічному $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,19\text{--}0,21$), на нашу думку, неможливо. Проведені дослідження доводять, що у монокристалічному $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,19$) з високою рухливістю носіїв заряду інверсія типу провідності виникає вже після декількох годин перебування зразка в середовищі з температурою $\approx 353\text{--}373$ К.

Результати моделювань засвідчили, що у випадку як низькотемпературного лазерного відпалу, так і відпалу у вакуумі реалізується один і той самий механізм інверсії типу провідності. Ми вважаємо, що це механізм термічного генерування дефектів акцепторного типу (вакансія Hg) і, можливо, у менших концентраціях дефектів донорного типу (міжвузловий атом Hg).

Дуже вірогідно, що упродовж ще деякого часу після відпалу монокристалічний $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ перебуває у термодинамічно нерівноважному стані. Тому для збереження стабільності фізичних параметрів монокристалічного $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,19$) з високою рухливістю носіїв заряду обов'язковою є пасивація поверхні цього матеріалу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Водопьянов Л. К.* Тройное полупроводниковое соединение ртуть–кадмий–теллур. Методы получения, физические свойства, применения / Л. К. Водопьянов // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Электроника. – 1986. – Т. 18. – С. 217–253.
2. *Dornhaus R.* The Properties and Applications of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Alloy System / R. Dornhaus, G. Nimtz // Narrow-Gap Semiconductors. Springer Tracts in Modern Physics. – 1985. – Vol. 98. – P. 119–309.
3. *Kinch M. A.* Fundamentals of Infrared Detector Materials / M. A. Kinch // SPIE Press, Bellingham, USA. – 2007. – P. 61–133.
4. *Capper P.* Mercury Cadmium Telluride Growth, Properties and Application / P. Capper, J. Garland // John Wiley and Sons Ltd., U.K. – 2011. – P. 493–511.
5. *Chu J.* Device Physics of Narrow Gap Semiconductors / J. Chu, A. Sher // Series “Micro-devices: Physics and Fabrication Technologies”, Springer Science + Business Media, LLC. – 2010. – 506 p.

6. *Nimtz G.* Long-term Hall-type conversion by vacancy diffusion in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ at room temperature / G. Nimtz, B. Schlicht, R. Dornhaus // *Appl. Phys. Lett.* – 1979. – Vol. 34, N 8. – P. 490–491.
7. *Belyukh V.* Influence of Low-temperature Laser Annealing on the Galvanomagnetic Properties of Single crystal $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,2$) / V. Belyukh, I. Tsilinska // VIII International seminar on Physics and Chemistry of Solids: Book of Abstracts. – Lviv, 2002. – P. 6.
8. *Белюх В.* Вплив низькотемпературного лазерного відпалу на гальваномагнітні властивості монокристалічного $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,2$) / В. Белюх, І. Цілінська // Вісник Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2003. – Вип. 36. – С. 242–254.
9. *Fiorito G.* A possible method for the grown of homogeneous mercury cadmium telluride single crystals / G. Fiorito, G. Gasparini G., D. Passoni // *J. Electrochem. Soc.* – 1978. – Vol. 125, N 2. – P. 315–317.
10. *Белюх В. М.* Автоматизована установка для вимірювання електрофізичних параметрів напівпровідників / В. М. Белюх, Б. Ф. Біленький, Р. Я. Волощук [та ін.] // Вісник Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 1995. – Вип. 27. – С. 139–142.
11. *Scott W.* Electron mobility in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ / W. Scott // *J. Appl. Phys.* – 1972. – Vol. 43, N 3. – P. 1055–1062.
12. *Dennis P. N. J.* A method for routine characterisation of hole concentration in *p*-type cadmium mercury telluride / P. N. J. Dennis, C. T. Elliott, C. L. Jones // *Infrared Phys.* – 1982. – Vol. 22, N 3. – P. 167–169.
13. *Lacklison D. E.* Hall effect measurements on Bridgman-grown $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ and their analysis / D. E. Lacklison, P. Capper // *Semicond. Sci. and Technol.* – 1987. – Vol. 2, N 3. – P. 136–144.
14. *Schmit J. L.* Temperature and alloy compositional dependences of the energy gap of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / J. L. Schmit, E. Stelzer // *J. Appl. Phys.* – 1969. – Vol. 40, N 12. – P. 4865–4869.
15. *Laurenti J. P.* Temperature dependence of fundamental absorption edge of mercury cadmium telluride / J. P. Laurenti, J. Camassel, A. Bouhemadou [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 67, N 10. – P. 6454–6460.
16. *Богобоящий В. В.* Формування акцепторної зони дефектами і домішками в кристалах вузькощілинного *p*- $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра фіз.-мат. наук : 01.04.10 “Фізика напівпровідників і діелектриків” / В. В. Богобоящий. – Київ, 2002. – 32 с.
17. *Schmit J. L.* Intrinsic carrier concentration of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ as a function of *x* and *T* using K.P. calculations / J. L. Schmit // *J. Appl. Phys.* – 1970. – Vol. 41, N 7. – P. 2876–2879.
18. *Hansen G. L.* Calculation of intrinsic carrier concentration in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ / G. L. Hansen, J. L. Schmit // *J. Appl. Phys.* – 1983. – Vol. 54, N 3. – P. 1639–1640.
19. *Kenworthy I.* Determination of acceptor ionization energies in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / I. Kenworthy, W. G. Capper, C. L. Jones [et al.] // *Semicond. Sci. and Technol.* – 1990. – Vol. 5, N 8. – P. 854–860.

Стаття: надійшла до редакції 15.03.2018,
доопрацьована 20.03.2018,
прийнята до друку 21.03.2018

**INFLUENCE OF LOW-TEMPERATURE ANNEALING IN VACUUM
ON PHYSICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTAL
 n -CD_xHG_{1-x}TE ($x \approx 0,19$)**

V. Belyukh, B. Pavlyk

*Ivan Franko National University of Lviv,
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine
belyukh@electronics.lnu.edu.ua*

One of the outstanding problems, which arises up at Cd_xHg_{1-x}Te crystal growth and making of devices on his basis, there is the thermodynamics stability problem of fairly pure single-crystal n -Cd_xHg_{1-x}Te ($x \approx 0,19-0,21$). Our research directed on the subsequent study of thermodynamics stability problem of n -Cd_xHg_{1-x}Te and is continuation of experiments on the low-temperature annealing of this alloy system. The Cd_xHg_{1-x}Te crystals were grown from the basic components of 6N or 7N cleanness classes and were additionally doped by an indium from melt. With the result that lightly doped n -type material [$N_D - N_A \approx (1-4) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$] was obtained. The Cd_xHg_{1-x}Te samples used in this investigation had a composition $x \approx 0,19$. Samples made in classical Hall configuration were annealed in a vacuum (10^{-3} torr) at $T = 373$ K. Influence of low temperature annealing in a vacuum on physical properties of n -Cd_xHg_{1-x}Te was studied on the basis of the Hall coefficient R_H and conductivity σ measurements versus temperature have performed with an automated dc system (standard KAMAK) in the temperature range of 80–273 K. Already after the first stage of annealing during 4 hours the clear inversion of conduction type (n -type to p -type) in Cd_xHg_{1-x}Te sample ($x \approx 0,19$) was attained. And after a next stage of annealing (annealing time – 4 hours) we recorded the clear change of sign of the Hall coefficient in the temperature dependence $R_H(1/T)$. Theoretical analysis obtained experimental data was executed on the basis of models for n - and p -Cd_xHg_{1-x}Te. This allowed us to estimate of concentration of acceptors N_A and donors N_D , electron/hole mobility ratio, $b = \mu_e/\mu_h$, acceptor binding energy ε_A . The simulation results showed that in the case of annealing in vacuum, the reason for inversion of the conductivity type is the thermal generation of defects of the acceptor type (vacancies Hg). The conclusion that the passivation of the surface of this material with a high mobility of charge carriers is necessary to maintain the stability of physical parameters was fully confirmed.

Key words: narrow gap semiconductors, Hall effect, conductivity, inversion of the conductivity type, low-temperature annealing.