

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
<<МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА>>

Физический факультет
Кафедра общей физики и физики конденсированного состояния

Бакалаврская работа

**Терагерцовая спектроскопия примесных состояний в структурах на
основе узкощелевых твердых растворов HgCdTe**

Выполнила студентка
421 группы
Уаман Светикова Т. А.

подпись студента

Научный руководитель
к.ф. – м.н. Иконников А.В.

подпись научного руководителя

Допущена к защите

Зав.кафедрой

подпись зав.кафедрой

Москва

2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	6
1.1 Зонная структура твердых растворов КРТ	6
1.2 Примеси и дефекты в твердых растворах КРТ	9
1.3 Методы исследования спектра примесных состояний	11
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	15
2.1 Исследуемые образцы	15
2.2 Методика измерения спектров фотопроводимости	17
2.3 Методика транспортных измерений	18
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	21
3.1 Транспортные измерения	21
3.2 Красная граница фотопроводимости	25
3.3 Примесная ФП.....	27
3.4 Температурная эволюция примесной ФП.....	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	36
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	37

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники, имеющие ширину запрещённой зоны меньше, чем 0.5 эВ, называются узкозонными или узкощелевыми [1]. К ним относятся InSb, InAs, твердые растворы HgCdTe (кадмий-ртуть-теллур, КРТ), PbSnTe и другие. Такие материалы являются привлекательными для создания оптоэлектронных приборов среднего и дальнего инфракрасного (ИК) диапазона. Особый интерес представляют твердые растворы, поскольку их свойства могут быть специально подобраны путем выбора определенного состава. К примеру, варьируя долю кадмия x в твердом растворе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ можно менять ширину запрещенной зоны от 1.6 эВ до нуля. Аналогичным свойством обладают и другие твердые растворы, в первую очередь, халькогениды свинца PbSnTe, PbSnSe, на основе которых созданы лазеры, работающие вплоть до длин волн 50 мкм [2]. Мощность данных приборов достигает 1 мВт на длинах волн 4-10 мкм, однако значительно меньше в более длинноволновом диапазоне [3]. Улучшение характеристик таких источников сопряжено с рядом технологических трудностей, основная из которых – создание качественной гетерограницы в структурах с пространственным ограничением, для которого необходимо использовать четверные растворы на основе халькогенидов свинца. Кроме того, концентрация носителей заряда даже в нелегированных структурах составляет не менее 10^{18} см^{-3} , что сильно препятствует использованию халькогенидов свинца в качестве приемников [4].

С другой стороны, технология изготовления гетероструктур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ в настоящее время развита гораздо лучше и позволяет выращивать гетероструктуры с квантовыми ямами и сверхрешетки высокого качества [5, 6, 7]. На сегодняшний день твердые растворы КРТ являются лидирующим материалом для создания приемников и приемных матриц среднего инфракрасного диапазона [8]. Кроме возможности изменения ширины запрещённой зоны, среди достоинств твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ можно выделить высокие значения подвижностей электронов и дырок, высокие

значения времен жизни носителей в собственном полупроводнике, низкую собственную концентрацию, возможность получения твердых растворов с любой долей кадмия, малое отличие постоянных решёток CdTe и HgTe, что позволяет выращивать высококачественные структуры на подложке CdTe большого размера. Долгое время считалось, что флуктуации состава твердого раствора ограничивают «продвижение» объемных КРТ структур в длинноволновую область: при малых значениях ширины запрещенной зоны E_g и высокой чувствительности последней от x флуктуации состава приводят к недопустимо большим флуктуациям E_g . Современные технологии молекулярно-пучковой эпитаксии позволяют значительно уменьшить эти флуктуации, тем самым делая твердые растворы КРТ перспективными для создания приборов терагерцевого диапазона.

Одним из факторов, ухудшающих свойства оптоэлектронных приборов, является наличие даже в самых высококачественных структурах остаточных примесей и дефектов, что приводит к уменьшению времен жизни носителей заряда [9]. Такие примеси и дефекты могут значительно влиять на энергетический спектр полупроводника. Кроме того, изучение зонной структуры, в любом случае необходимое для создания приборов дальнего ИК диапазона, может осложняться из-за того, что особенности, связанные с состояниями примесей и дефектов, проявляются на спектрах фотопроводимости (ФП) [10], пропускания и магнитопоглощения [11]. Поэтому изучение энергетического спектра примесей в твердых растворах КРТ является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является выявление особенностей энергетического спектра примесных состояний в узкозонных твердых растворах $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x \sim 0.2$) методами фурье-спектроскопии фотопроводимости и транспортными методами, а также выявление влияния температуры на указанные примесные состояния. Обозначенная цель работы предполагает решение таких задач как: характеристика параметров полупроводниковых структур на основе

эпитаксиальных пленок $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с $x < 0.2$ в широком температурном интервале от 4,2 К до 300 К в магнитных полях 0.05 Тл (в том числе, электрофизические, гальваномагнитные и оптические свойства), измерение спектров межзонной и примесной фотопроводимости при температурах от 4.2 К до 300 К.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Зонная структура твердых растворов КРТ

Теллурид ртути HgTe и теллурид кадмия CdTe имеют решетку типа цинковой обманки и являются прямозонными полупроводниками [12, 13]. Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в Γ -точке зоны Бриллюэна. CdTe имеет нормальную зонную структуру: зона Γ_6 лежит выше зон Γ_8 (рис. Рисунок 1). Ширина запрещенной зоны CdTe составляет 1.6 эВ. HgTe имеет инвертированную зонную структуру (рис. Рисунок 1), при этом он является бесщелевым полупроводником: валентная зона и зона проводимости смыкаются в Γ -точке.

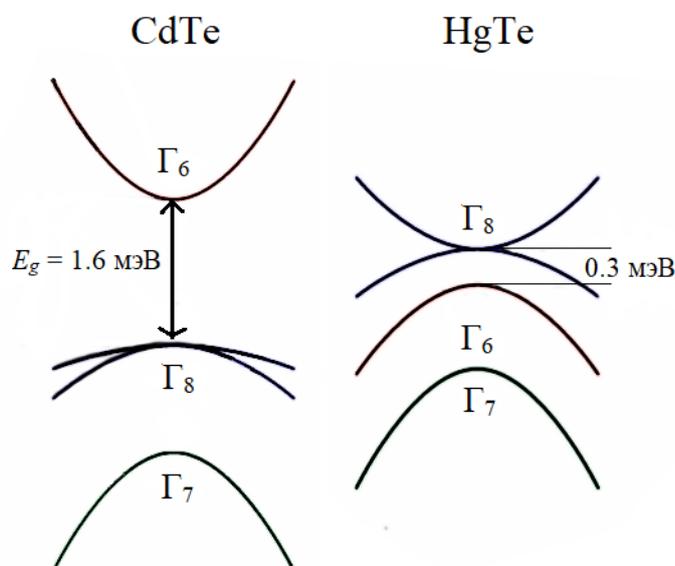


Рисунок 1 Зонная структура CdTe и HgTe. Волновые функции в зоне Γ_6 являются электрон-подобными (s -типа), волновые функции в зоне Γ_8 — дырочно-подобными (p -типа).

Существует несколько типов внешних воздействий, приводящих к перестройке структуры зон теллурида ртути и возникновению энергетической щели. Например, можно заместить часть атомов ртути атомами более лёгкого металла. Это наблюдается в сплаве $Cd_xHg_{1-x}Te$, представляющий собой твердый раствор замещения. Установлено [14], что для такого типа сплавов эффекты, связанные с разупорядочением, в частности, размытие краев зон, пренебрежимо малы, что позволяет пользоваться обычными моделями зонной структуры. Основным результатом добавления CdTe является смещение уровня Γ_6 ,

образованного электронами металла, в область больших энергий. При этом происходит плавная перестройка от энергетического спектра HgTe к энергетическому спектру CdTe. Зонная структура меняется аналогичным образом под действием гидростатического давления или температуры (рис. Рисунок 2)

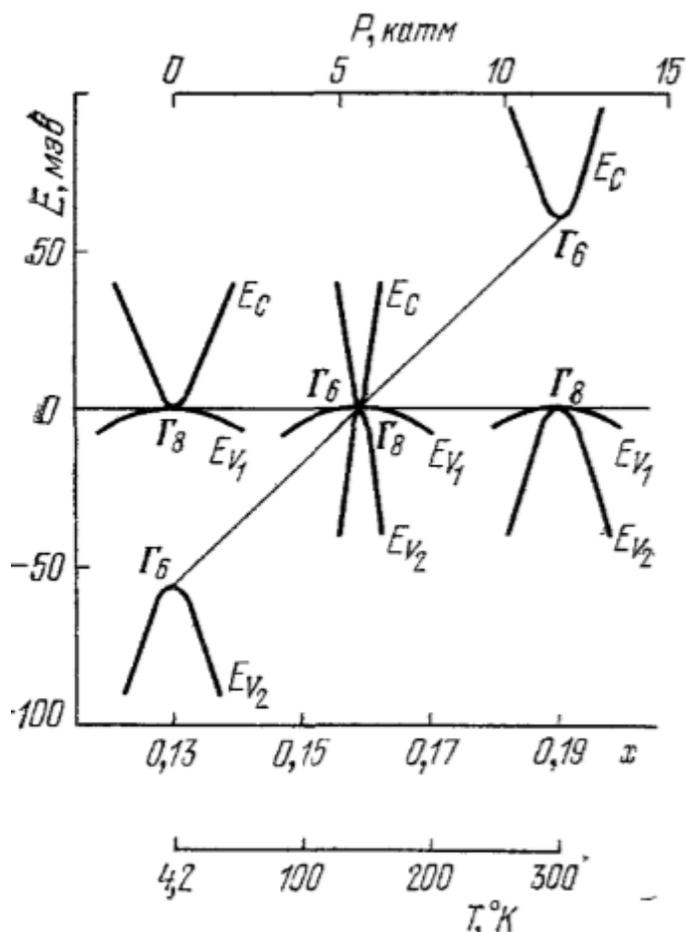


Рисунок 2 Переход бесщелевой полупроводник ($\text{Cd}_{0.13}\text{Hg}_{0.87}\text{Te}$) — обычный полупроводник под действием гидростатического давления, температуры или изменения состава [13].

Меняя содержание кадмия в растворе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в пределах от 0 до 0,165, можно получить набор различных бесщелевых полупроводников при гелиевой температуре. Дальнейшее увеличение x приводит к появлению ненулевой запрещенной зоны, ширина которой меняется с составом почти линейно вплоть до 1,6 эВ при $x = 1$ (рис. Рисунок 3)

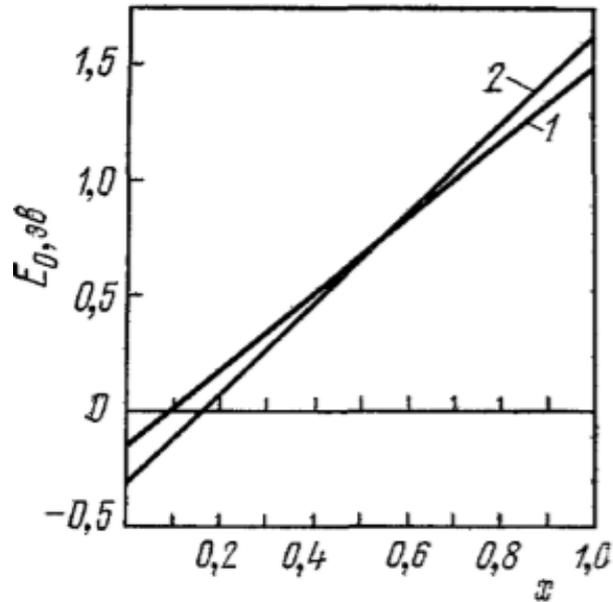


Рисунок 3 Зависимость E_g от состава для HgCdTe при температурах 295 К (1) и 4.2К (2) [13].

Изменение температуры также приводит к изменению ширины запрещённой зоны. Отметим, что для составов с большой концентрацией кадмия ($x > 0.5$) E_g уменьшается с ростом температуры, и наоборот, для составов бедных кадмием ($x < 0.5$) ширина запрещенной зоны с ростом температуры увеличивается (рис. Рисунок 4) [15].

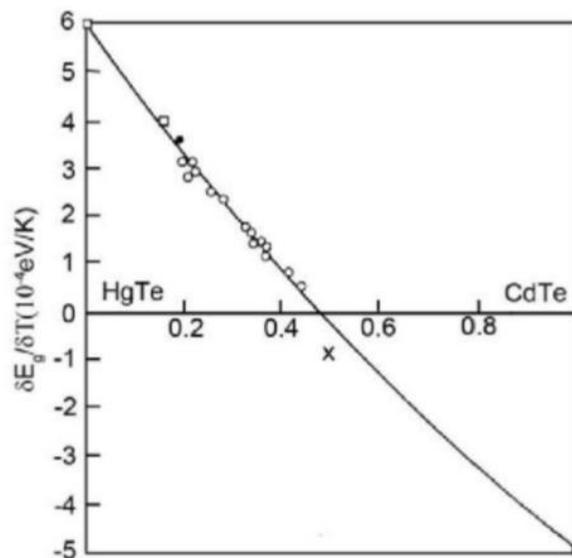


Рисунок 4 Коэффициент температурного изменения E_g для HgCdTe в зависимости от состава [15].

1.2 Примеси и дефекты в твердых растворах КРТ

Как уже отмечалось во Введении, одной из проблем создания приемников высокой чувствительности на основе твердых растворов КРТ, является существенное влияние примесных и дефектных центров на времена межзонной рекомбинации [8]. Имеющиеся в литературе данные о мелких примесях в узкозонных твердых растворах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ относятся по большей части к акцепторам, так как энергии связи мелких доноров составляют доли мэВ [16]. Они проявляют себя лишь в спектрах магнитопоглощения как дополнительная структура в спектрах циклотронного резонанса (рис. Рисунок 5) [17].

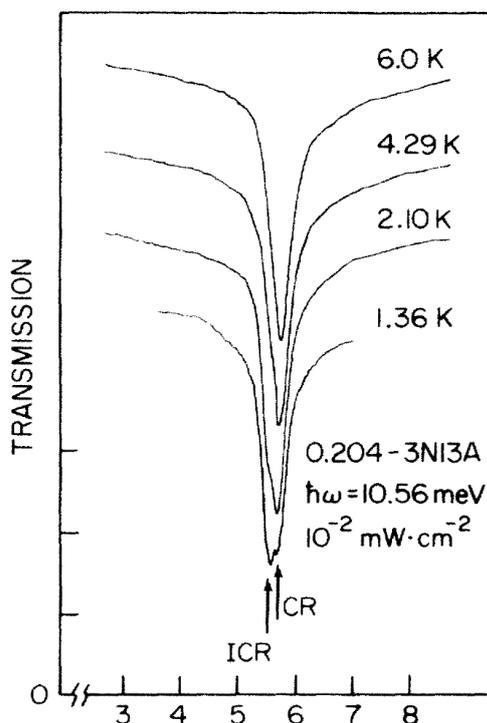


Рисунок 5 Спектры магнитопоглощения HgCdTe ($x = 0.204$) при различных температурах. Примесное поглощение (ICR – impurity cyclotron resonance) уменьшается с повышением температуры [17].

Энергия связи акцепторов варьируется от единиц до нескольких десятков мэВ [18]. В работе [19] в твёрдом растворе с $x = 0.4$ обнаружен акцептор с энергией ионизации ~ 14 мэВ. Глубокие центры в структурах с $x > 0.2$ активно исследовались в работах [20, 21] различными транспортными методами, однако погрешность определения энергий уровней в таких методах довольно высока. При исследовании фотолуминесценции в работе [22] обнаружены уровни вакансии ртути с энергиями ионизациями 12 и 19 мэВ, а в работе [23] выявлены

акцепторные состояния с энергиями 14 и 18 мэВ. В недавней работе [24] в спектрах фотолюминесценции в эпитаксиальной пленке $\text{Hg}_{0.81}\text{Cd}_{0.19}\text{Te}$ были обнаружены линии, соответствующие энергиям квантов излучения от 5 до 12 мэВ и в диапазоне 16–25 мэВ (рис. Рисунок 6). В указанной работе данные линии связывались с излучательной рекомбинацией дырок на ионизованные вакансии ртути. Похожие значения указывались и в работе [25], в которой были изучены спектры примесной ФП в эпитаксиальных пленках p -типа $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x < 0.2$). Считается, что основным акцептором в твердых растворах CdHgTe из-за слабой связи Hg—Te являются вакансии ртути, представляющей собой двухзарядовый центр. Тем не менее, как видно из представленных значений, однозначных данных об энергетическом спектре акцепторных состояний в КРТ до сих пор нет.

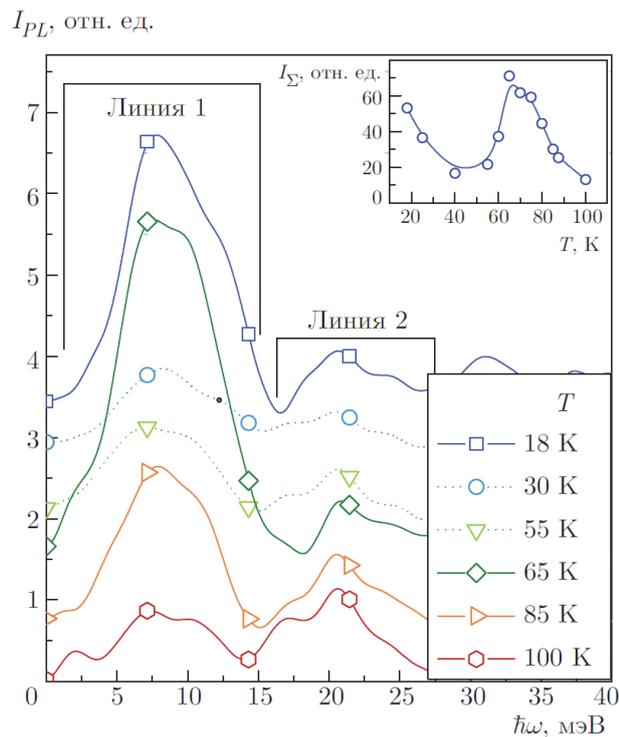


Рисунок 6 Спектры фотолюминесценции твердого раствора $\text{Hg}_{0.81}\text{Cd}_{0.19}\text{Te}$, измеренные при различных температурах. На вставке показана зависимость интегральной интенсивности ФЛ линии 1 от температуры [24].

Помимо недостатка информации об энергетическом спектре акцепторных состояний, в твердых растворах КРТ существует проблема намеренного легирования акцепторами [26]. В настоящее время получение структур p -типа

осуществляется, в основном, за счет создания вакансий ртути Hg [27] при росте или специальном отжиге. В этом случае невозможно достичь высоких концентраций носителей, а наличие заряженных вакансий значительно уменьшает подвижность и время жизни носителей заряда. Другая возможность получения структур *p*-типа заключается в легировании мышьяком As [26] или серебром Ag [28], которые также обладают существенными недостатками. Легирование As представляет собой сложный технологический процесс: мышьяк встраивается в кристаллическую решетку КРТ случайным образом, большая его доля остается электрически нейтральной, поэтому необходимо проведение дополнительного активационного отжига, который, в свою очередь, приводит к ухудшению электрических свойств. Легирование серебром также имеет значительный недостаток в виде растекания, что делает невозможным контролируемое легирование.

Ситуация с донорами значительно лучше: легируя твердые растворы КРТ индием или галлием, можно получать структуры *n*-типа проводимости с заданной концентрацией без ухудшения электрофизических свойств материала [28].

1.3 Методы исследования спектра примесных состояний

Для изучения энергетического спектра примесно-дефектных центров можно использовать ряд методов: фурье-спектроскопия фотопроводимости [19] и фотолюминесценции [22, 23], транспортные измерения [20, 21], магнитооптические исследования [16, 17]. Основным достоинством метода фурье-спектроскопии примесной ФП является его высокая чувствительность в собственных полупроводниках. В отдельных случаях метод позволяет исследовать примеси при концентрациях вплоть до 10^8 см^{-3} [29]. Высокая чувствительность метода вызвана тем, что при низкой температуре собственная проводимость полупроводника очень мала, поэтому даже небольшое увеличение числа носителей заряда при фотовозбуждении с примесных уровней приводит к значительному возрастанию проводимости. Данный метод позволяет определять

энергии не только основного состояния примесных атомов, но и возбужденных за счет термической ионизации носителей заряда (рис. Рисунок 7).

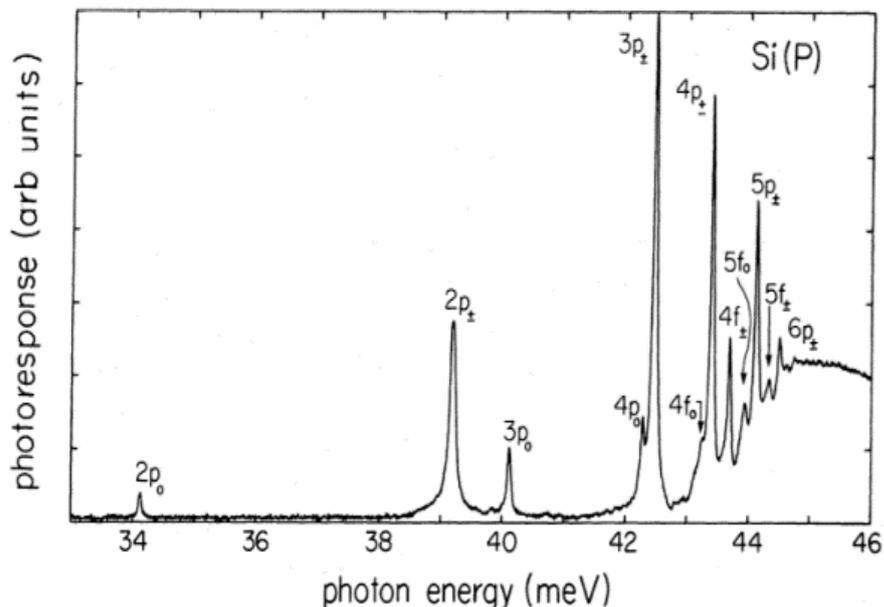


Рисунок 7 Фототермический спектр ионизации доноров фосфора в кремнии, концентрация доноров фосфора оценивается как $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [3029].

Кроме того, в спектрах ФП отчетливо проявляется межзонная фотопроводимость, которая вызвана неравновесными носителями (дырка-электрон) вследствие оптического перехода зона-зона. Ширина запрещенной зоны полупроводника определяет красную границу межзонной фотопроводимости. Экспериментальное определение ширины запрещенной зоны из спектров фотопроводимости осложняется тем, что край поглощения в твердых растворах КРТ имеет ярко выраженный экспоненциальный «хвост» [31], а не описывается резкой корневой зависимостью (рис. Рисунок 8), выходящей из нуля, предсказанной в общей теории полупроводников.

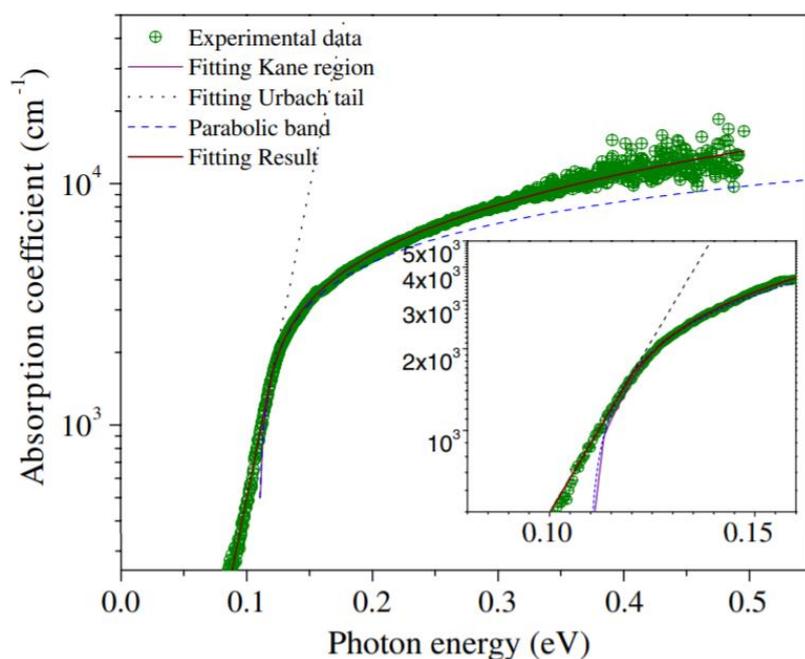


Рисунок 8 Зелеными кругами отмечены экспериментально измеренные коэффициенты поглощения образца $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ при 80 К; тонкая сплошная линия – теоретическая кривая, в случае параболичности зон; пунктирная линия – теоретическая кривая, описывающая хвост Урбаха [31].

Этот участок в окрестности E_g называется участком Урбаха, и известно [14], что одной из причин его возникновения является хвост плотности состояний в запрещенной зоне, обусловленный флуктуациями состава и дефектностью образцов. Таким образом протяженность этого участка является одним из показателей качества структуры.

При высоких концентрациях легирующих примесей становится существенным эффект Бурштейна-Мосса. Полупроводник становится вырожденным, т. е. уровень Ферми лежит в области разрешенных значений энергий. Заселенность электронами зоны проводимости в полупроводнике n -типа или дырками валентной зоны в полупроводнике p -типа приводит к сдвигу края межзонного поглощения в сторону больших энергий (рис. Рисунок 9).

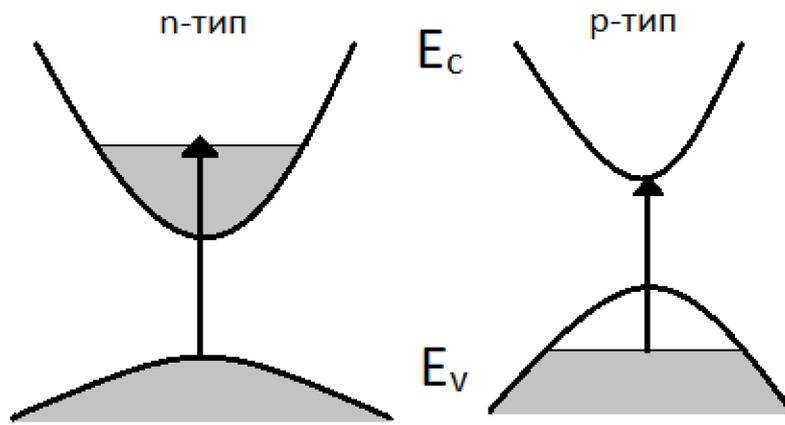


Рисунок 9 Схема оптических переходов с учетом эффекта Бурштейна-Мосса в полупроводниках *n*- и *p*-типа.

Измерение температурной зависимости красной границы фотопроводимости позволяет избежать систематических ошибок, учесть данные эффекты и правильно оценить ширину запрещенной зоны полупроводника.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Исследуемые образцы

Исследуемые образцы представляют собой пленки, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии на полуизолирующей подложке GaAs (013) [32]. На подложке последовательно выращивались буферный слой ZnTe толщиной 50 нм, затем релаксированный буфер CdTe толщиной около 5 мкм и далее основная часть структуры. Она представляла собой слой $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с содержанием кадмия $x \sim 0.2$, окруженный переходными слоями толщиной около 1 мкм, в которых состав x плавно увеличивался до значений ~ 0.5 . Подобные слои служат для улучшения характеристик структуры как фотоприемника, в первую очередь, для снижения влияния поверхностной рекомбинации и увеличения времени жизни носителей [33]. Дополнительно наносился покровный слой CdTe, препятствующий испарению ртути (рис. Рисунок 10). Номинальные параметры структур определяются и контролируются непосредственно во время роста с помощью эллипсометрии [32].



Рисунок 10 Структура эпитаксиальной плёнки

Выращенные образцы по данным измерений эффекта Холла обладали n -типом проводимости с концентрацией $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\sim 50\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 4.2 \text{ К}$.

После роста структуры отжигались в атмосфере гелия при $T \sim 220$ °С в течение 24 часов, что приводило к образованию значительного количества вакансий ртути, поскольку при отжиге атомы ртути покидают свои места из-за слабой связи Hg—Te [27]. Вакансии ртути являются двухзарядными акцепторами, поэтому отжиг приводит к смене типа проводимости на дырочный.

Известно [27], что дополнительный отжиг в атмосфере ртути уже отождествленных образцов приводит к «залечиванию» вакансий ртути и восстановлению концентрации электронов на уровне $2 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Поэтому мы будем полагать, что данная концентрация электронов вызвана полной ионизацией мелких доноров, энергия которых в КРТ не превышает 1 мэВ [17]. Это позволяет оценивать концентрацию доноров в исследуемых структурах как $2 \cdot 10^{14}$ см⁻³.

Параметры исследованных образцов указаны в Табл. 1: № - номер образца, $x_{\text{номинал}}$ - номинальная доля кадмия в твердом растворе, $x_{\text{ФП}}$ - доля кадмия, найденная из температурной зависимости положения красной границы на спектрах ФП, $E_{\text{г ФП, 0 К}}$ - ширина запрещенной зоны, найденная из оптических измерений, $E_{\text{г трансп}}$ - ширина запрещенной зоны образца, найденная из транспортных измерений.

Табл. 1 Параметры исследованных образцов. * — отождествленные образцы.

№	$x_{\text{номинал}}$	$x_{\text{ФП}}$	$E_{\text{г ФП, 0 К}}$, мэВ	$E_{\text{г трансп}}$, мэВ
120613*	0.22	0.218	91	100
120621*	0.23	0.226	105	194
120626*	0.21	0.207	70	109
120626	0.21	0.207	71	74
110330	0.192	0.193	42	45

2.2 Методика измерения спектров фотопроводимости

Спектры фотопроводимости измерялись при низких температурах в характерном диапазоне 5—50 К с помощью фурье-спектрометра Bruker Vertex 70v (рис. Рисунок 11).

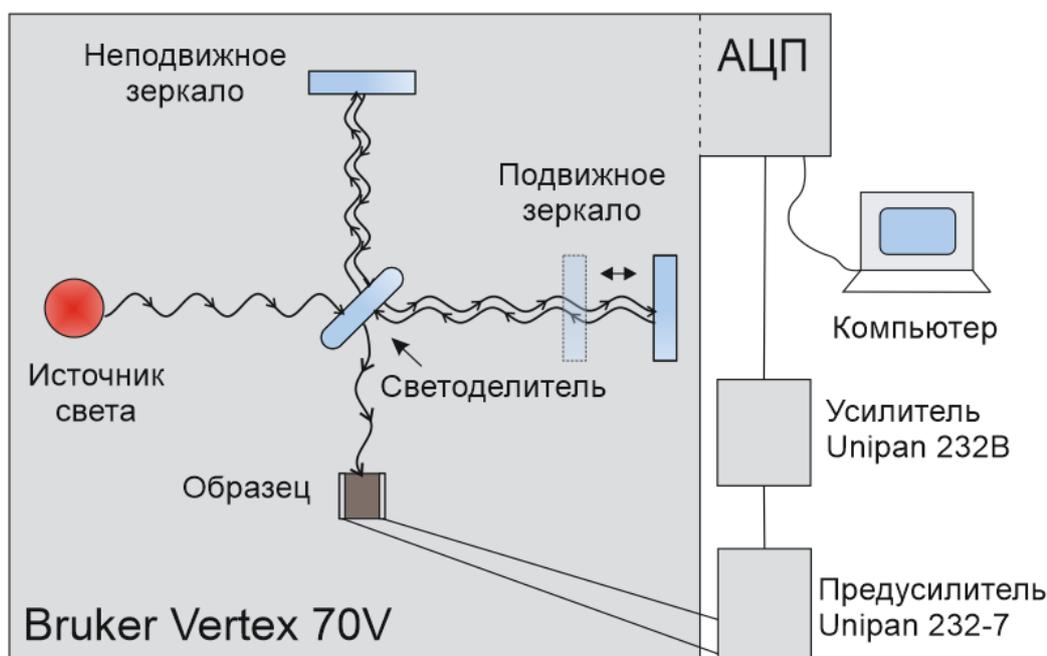


Рисунок 11 Схема фурье-спектрометра

В качестве источника использовался глобар, в качестве светоделителя — Mylar Multilayer. Образцы размером 5×4 мм размещались в проточном криостате Oxford Instruments OptistatCF, который устанавливался в спектрометр так, чтобы образец находился в фокусе пучка излучения. Диаметр пучка составлял 0.5 мм. В криостате использовались окна из полипропилена и лавсана. Дополнительно перед образцом размещался холодный фильтр из черного полиэтилена. Изначально при измерениях использовался «плохой» полиэтилен с ярко выраженными особенностями в спектре пропускания: провалами при 115, 180, 230 и 320 см^{-1} . В дальнейшем применялся полиэтилен с более гладкой функцией пропускания (рис. Рисунок 12).

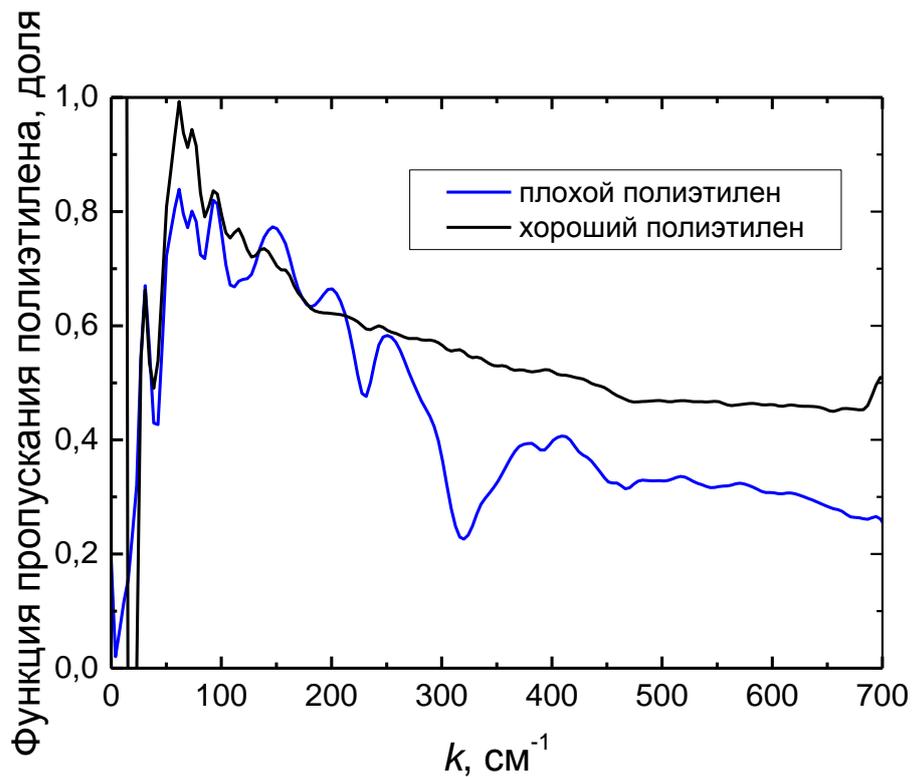


Рисунок 12 Спектры пропускания «плохого» и «хорошего» полиэтиленов.

На образцы наносились полосковые индиевые контакты, через которые на образец подавалось напряжение смещения около 500 мВ. Сигнал фотопроводимости с образца усиливался с помощью усилителя Unipan 232В и подавался на аналого-цифровой преобразователь фурье-спектрометра. Спектры записывались с разрешением 4 cm^{-1} . Рабочий диапазон системы составлял $30 - 680 \text{ cm}^{-1}$, он определялся используемым светоделителем. Тем не менее, данный светоделитель имеет полосы пропускания и при $k > 680 \text{ cm}^{-1}$, что позволяло в некоторых случаях определять красную границу межзонного поглощения за пределами рабочего диапазона.

2.3 Методика транспортных измерений

Для проведения транспортных измерений на образцы размером $5 \times 2-3 \text{ mm}$ пайкой индия наносилось шесть контактов (рис. Рисунок 13).

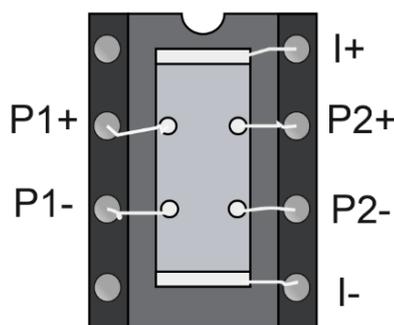


Рисунок 13 Образец с нанесенными контактами, расположенный на DIP8-панельке.

Образец размещался на панельке DIP8 в латунной камере, полностью экранирующей фоновое излучение. Рядом с образцом размещалась миниатюрная лампа накаливания и синий светодиод, позволявшие осуществлять подсветку образца. Изменение температуры осуществлялось посредством изменения высоты камеры с образцом над жидким гелием. Для измерения температуры используется термопара Cu – Cu+Fe, один конец которой опущен в емкость с таящим льдом при 273К, а второй находится в непосредственной близости от образца

С помощью экспериментальной установки, схема которой представлена на рис. Рисунок 14, измерялись эффект Холла и сопротивление образца четырёхконтактным методом.

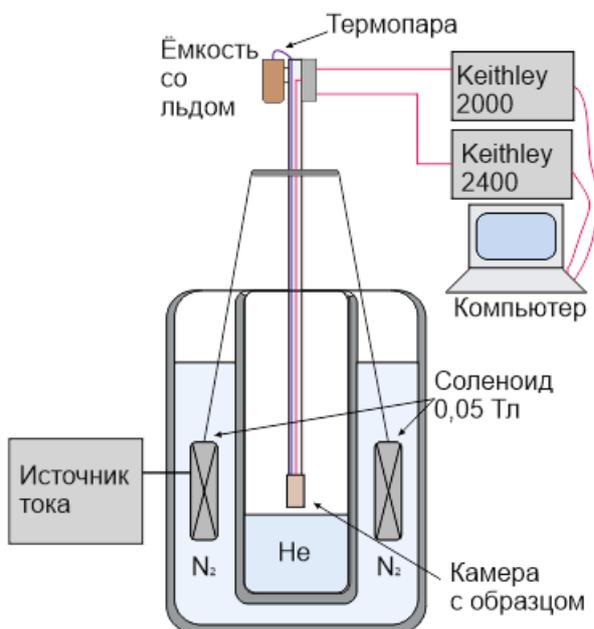


Рисунок 14 Установка для транспортных измерений

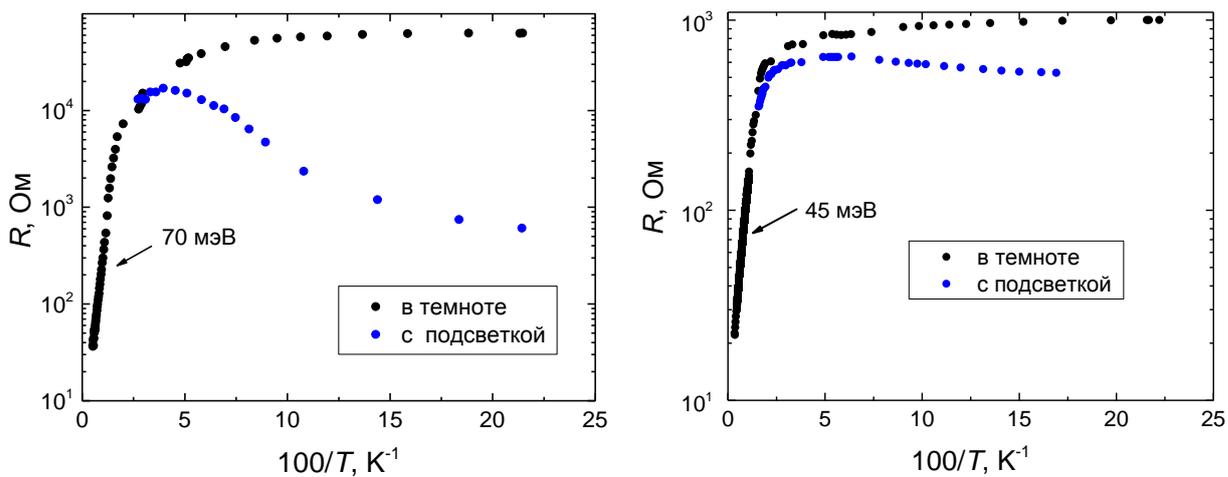
Магнитное поле 0,05 Тл создавалось с помощью соленоида, который питается от источника тока 300 мА. На токовые контакты I+ — I- подавался ток величиной 1–10 мкА с Keithley 2400. С помощью этого же прибора с пары контактов P1 или P2 измерялось продольное напряжение. С пары контактов P+ или P- снималась холловская разность потенциалов с помощью вольтметра Keithley 2000 или Agilent 34410A.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Транспортные измерения

Типичные температурные зависимости сопротивления для неотожженных и отожженных образцов приведены на рисунках **Ошибка! Источник ссылки не найден.** и **Ошибка! Источник ссылки не найден.** соответственно.

Рисунок 15 Температурная зависимость сопротивления для неотожженных образцов 120626 (слева) и 110330 (справа).



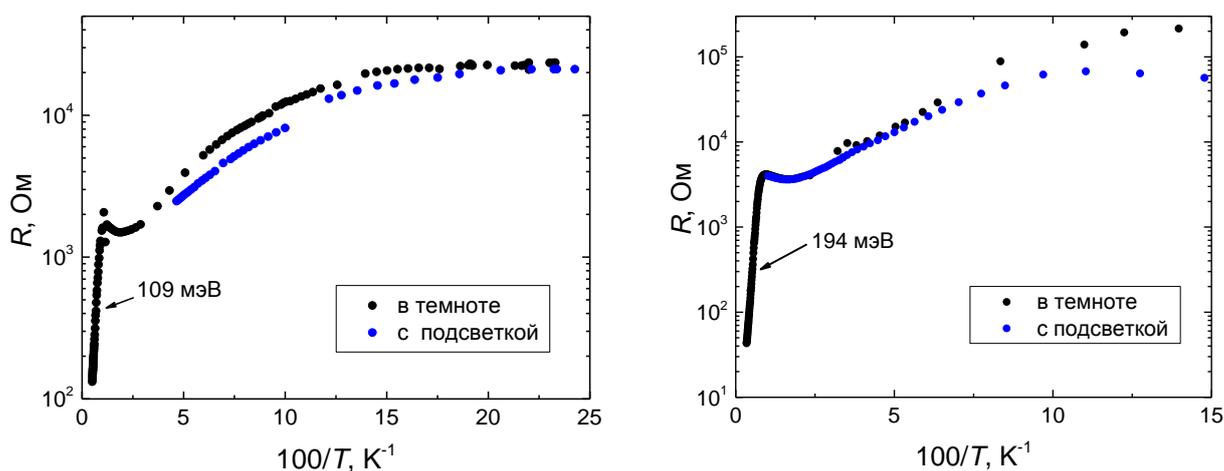


Рисунок 16 Температурная зависимость сопротивления для отожженных образцов 120626* (слева), 120621* (справа).

Как видно из рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.** и **Ошибка! Источник ссылки не найден.** указанные зависимости качественно отличаются друг от друга: для неотожженных образцов характерно существенное уменьшение сопротивления при подсветке, кроме того, величина этого сопротивления составляет ~ 1 кОм, в то время, как для отожженных образцов эта величина на порядок выше. В отожженных образцах на температурной зависимости сопротивления наблюдается локальный минимум при $T \sim 50$ К.

В высокотемпературной области при $T > 100$ К наблюдается активационный участок, который соответствует области собственной проводимости. Коэффициент наклона на зависимости сопротивления в логарифмическом масштабе от обратной температуры позволяет определить «транспортную» ширину запрещенной зоны с использованием соотношения $R = R_0 e^{E_a/kT}$, которая составляет $E_g = 2E_a$.

Температурные зависимости концентрации и подвижности в неотожженных образцах удается измерить во всем диапазоне рассматриваемых температур. Типичные зависимости представлены на рис. Рисунок 17 и Рисунок 18 соответственно. Знак эффекта Холла соответствует электронному типу проводимости. Характерная концентрация электронов при низкой температуре

составляет $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, характерная подвижность достигает $150\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T \approx 100 \text{ К}$.

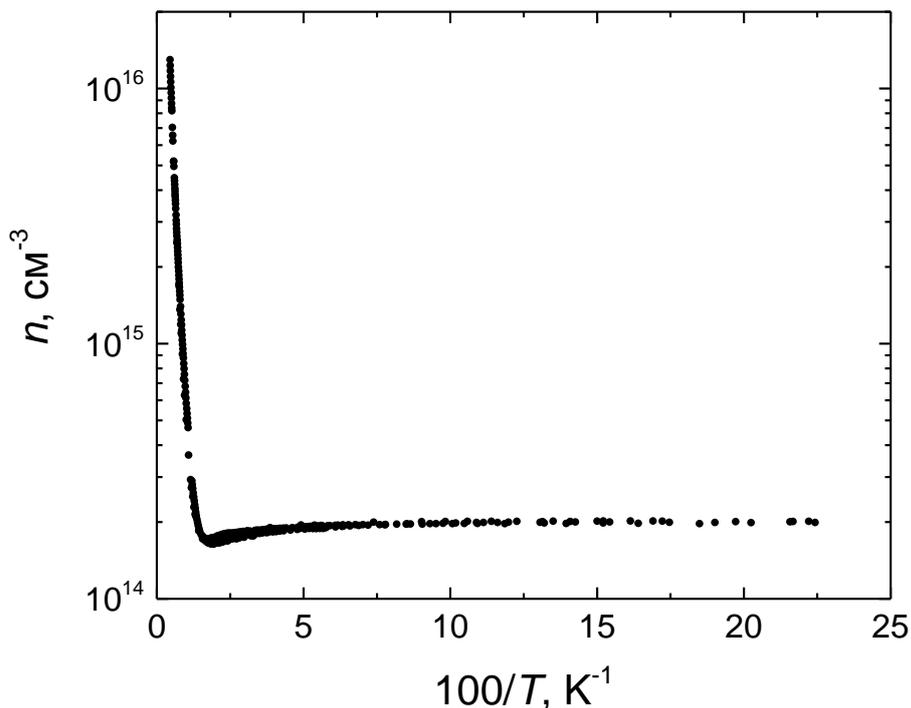


Рисунок 17 Температурная зависимость концентрации электронов для образца 110330.

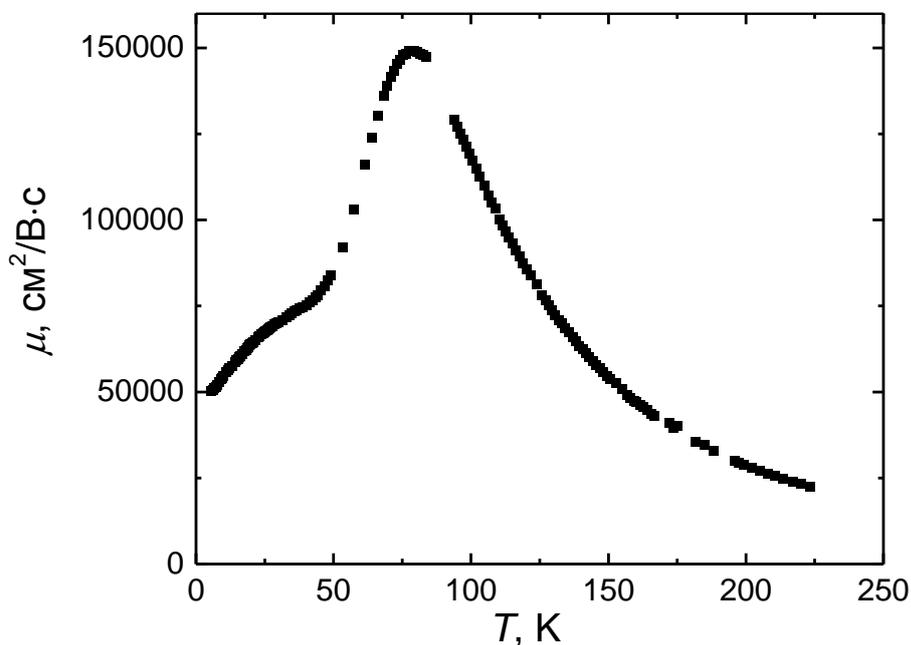


Рисунок 18 Температурная зависимость подвижности для образца 110330.

Зависимость концентрации и подвижности для отожженного образца 120621* показаны на рис. Рисунок 19 и Рисунок 20. Как видно из рис. Рисунок 20 при температуре ниже 120 К наблюдается сильное падение подвижности. При этом

величина холловского сопротивления в этом диапазоне мала (рис. Рисунок 21). Это свидетельствует о том, что проводимость перестает носить металлический характер из-за флуктуаций и неоднородностей потенциала [34]. Тем не менее на рис. Рисунок 21 отчетливо видно, что знак эффекта Холла меняется при понижении температуры, что говорит о смене типа проводимости от электронного (в области высоких температур) к дырочному (в области низких температур). Кроме того, максимальное значение подвижности в отожженных образцах не превышает 15 000, что как минимум на порядок меньше, чем в неотожженных образцах. Такое поведение наблюдается для всех образцов, подвергнутых отжигу.

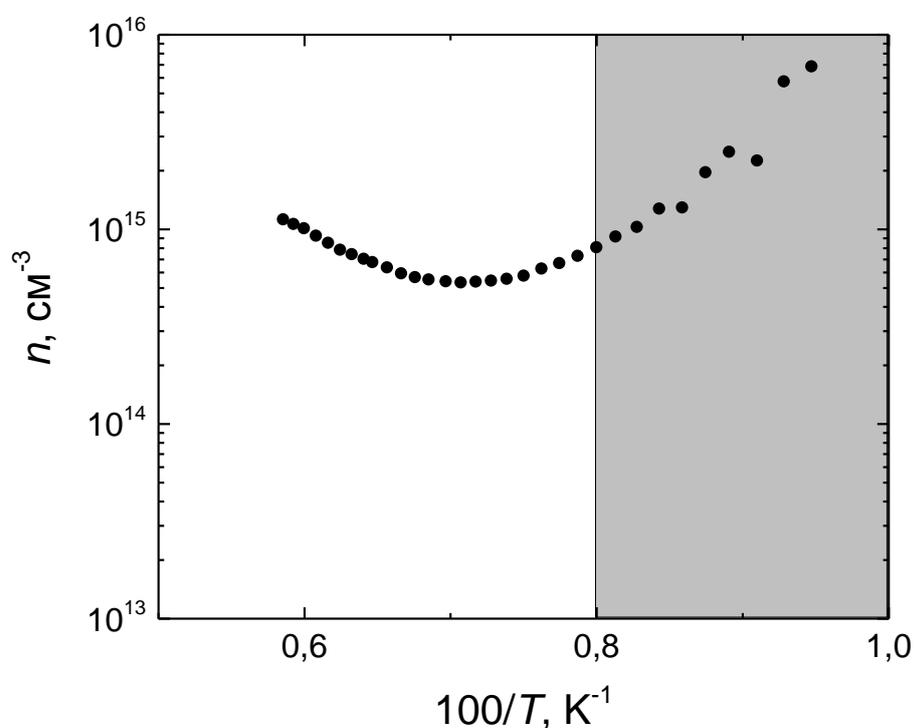


Рисунок 19 Температурная зависимость концентрации образца 120621. Серым цветом обозначена область, в которой проводимости носит неметаллический характер, в этой области нельзя определить концентрацию электронов исходя из величины холловского сопротивления.

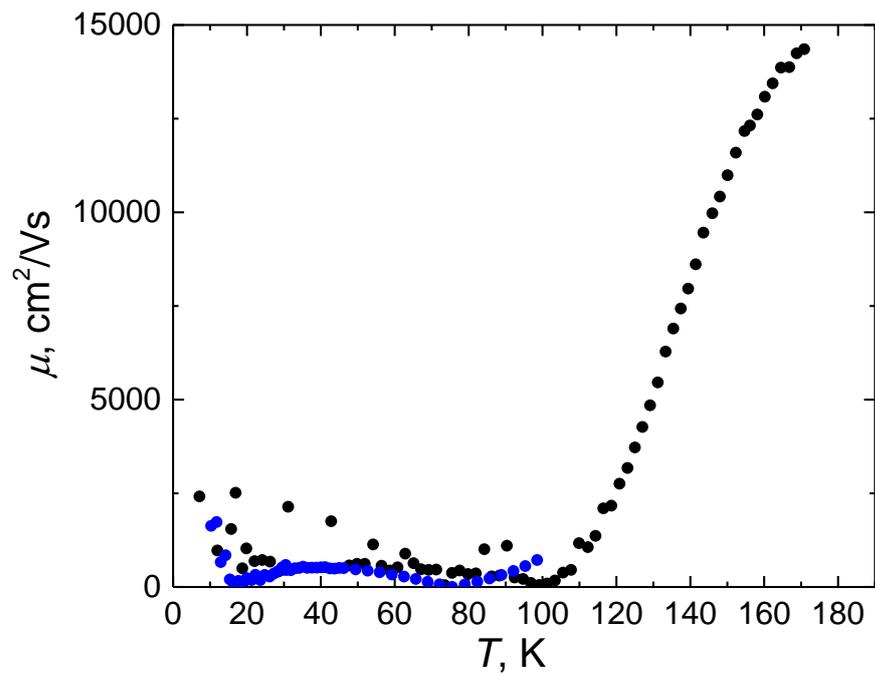


Рисунок 20 Температурная зависимость подвижности для образца 120621.

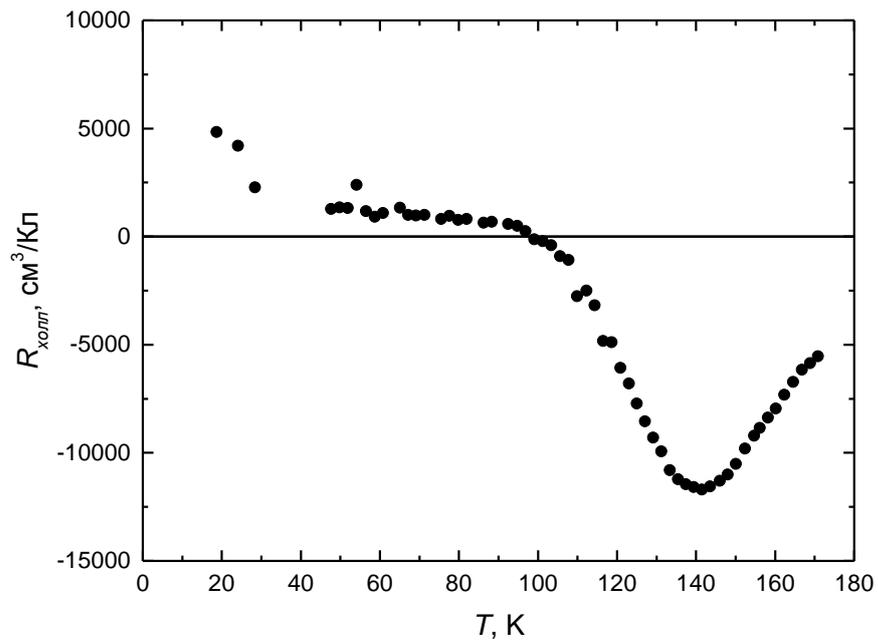


Рисунок 21 Температурная зависимость коэффициента Холла образца № 120621*

3.2 Красная граница фотопроводимости

На рисунке Рисунок 22 представлены спектры ФП образца 120613* при различных температурах в диапазоне от 4.2 К до 100 К. В спектрах отчетливо видны как области примесного (при небольших энергиях), так и области межзонного поглощений (при $k > 750 \text{ см}^{-1}$).

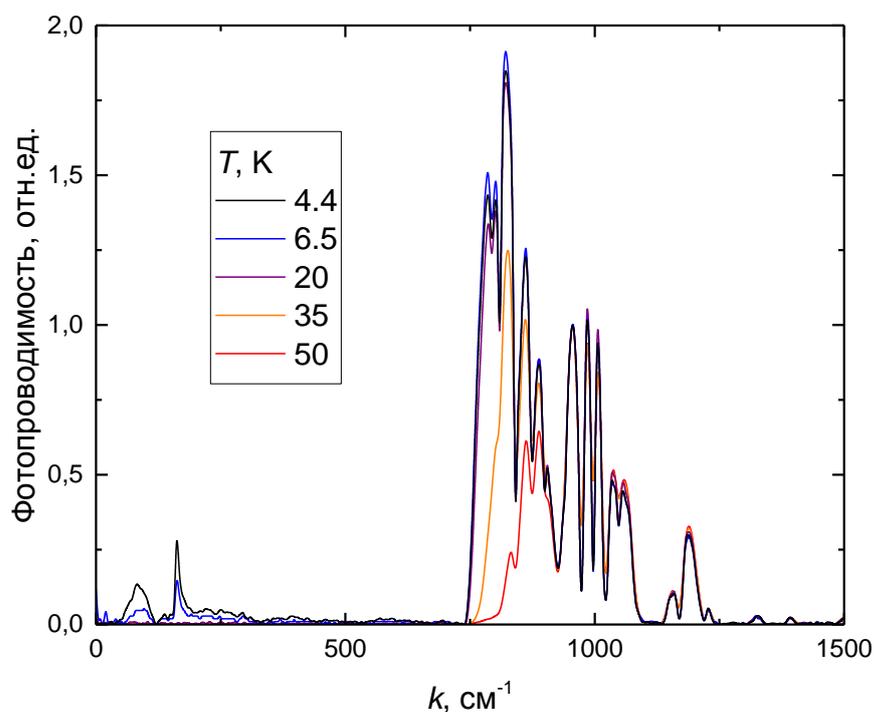


Рисунок 22 Спектры ФП образца № 120613* ($x = 0.22$) при различных температурах.

С ростом температуры красная граница межзонного поглощения смещается в сторону больших энергий, что связано с увеличением ширины запрещенной зоны [26]. Под оптической шириной запрещенной зоны принято понимать энергию, которой на спектре соответствует точка перехода от экспоненциального нарастания чувствительности («хвост» Урбаха) к корневому закону роста. Зависимость положения оптической E_g от температуры показана на рис. Рисунок 23.

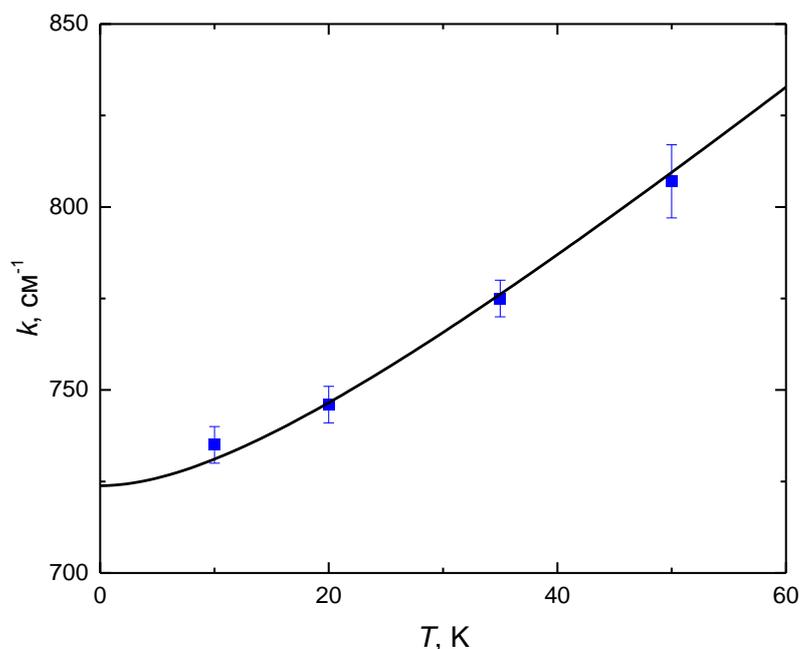


Рисунок 23 Зависимость положения красной границы поглощения от температуры в образце № 120613* ($x = 0.22$). Линия — эмпирическая зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для $x = 0.218$.

Для аналитического описания температурной зависимости положения красной границы использовалась эмпирическая формула Лоренти [35]:

$$E_g(x, T) = -0.303(1 - x) + 1.606x - 0.132x(1 - x) + 10^{-4}T^2 \frac{6.3(1 - x) - 3.25x - 5.92x(1 - x)}{11(1 - x) + 78.7x + T}$$

Видно, что имеется хорошее согласие между эмпирической зависимостью и полученными данными, что позволяет уточнить состав твердого раствора исследуемых структур (Табл. 1).

Отметим, что величины запрещенных зон, определенные из оптических и из транспортных измерений, хорошо совпадают только для неотожженных образцов (Табл. 1). В то же время для отоженных образцов «транспортная» E_g оказывается значительно больше оптической, что, по-видимому, связано со значительными флуктуациями потенциала в отоженных образцах, носителям заряда необходимо преодолевать дополнительный барьер (рис. Рисунок 24). На это указывает и падение подвижности в отоженных образцах, а также тот факт,

что «транспортная» E_g меняется при различных циклах охлаждения одного и того же образца.

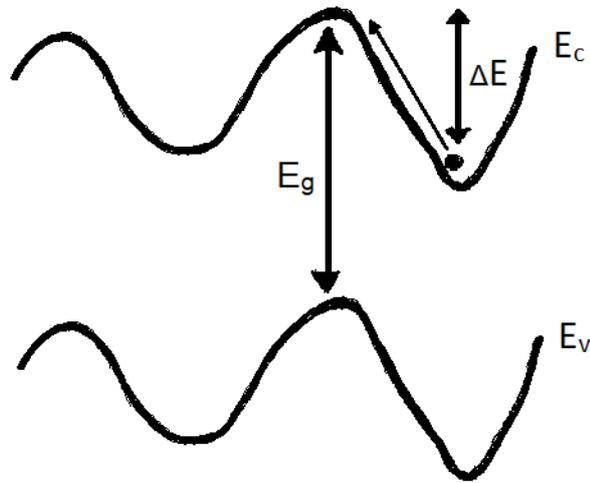


Рисунок 24 Флуктуации потенциала и возникновение потенциального барьера.

Таким образом можно утверждать, что отжиг структур, помимо изменения типа проводимости, приводит к ухудшению качества структур. Тем не менее, это не приводит к критическому ухудшению спектров фотопроводимости, что позволяет исследовать примесные состояния методом фурье-спектроскопии.

3.3 Примесная ФП

Помимо межзонного поглощения в спектрах ФП наблюдался ряд особенностей, энергия которых меньше ширины запрещенной зоны. Типичный спектр примесной ФП показан на рис. Рисунок 25.

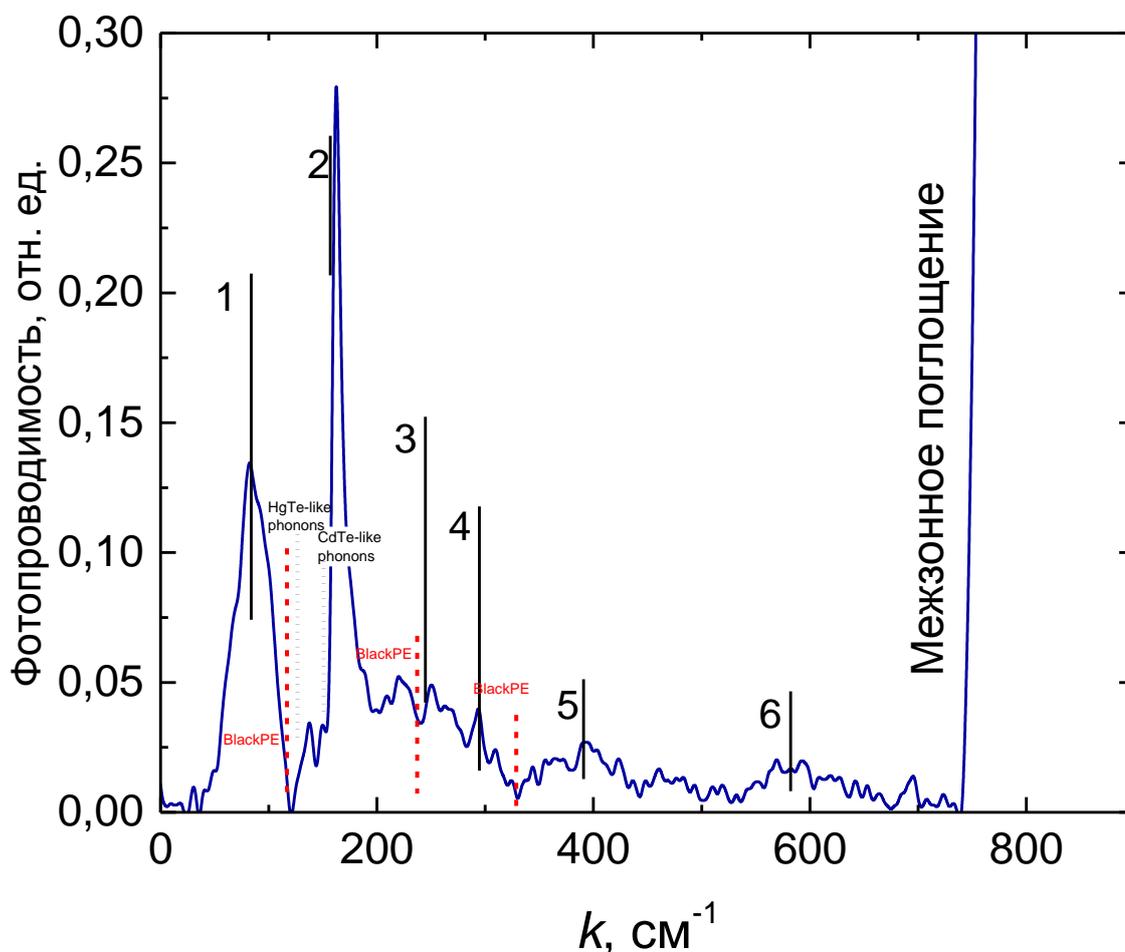


Рисунок 25 Типичный спектр примесной ФП при $T = 5$ К (образец № 120613*). На спектре отмечены особенности, связанные с поглощением в черном полиэтилене и особенности, связанные с поглощением на фоновых подрешётках CdTe и HgTe.

Особенности 1 и 2 связаны с переходом дырки с основного состояния нейтрального и однократно ионизированного акцепторных состояний вакансий ртути соответственно в континуум [25]. Вакансия ртути является двухвалентным акцептором. Такой центр может находиться в трех зарядовых состояниях (рис. Рисунок 26):

- 1) С акцептором могут быть связаны две дырки. Такой акцепторный центр будем называть A_2^0 -центром (A — акцептор, нижний индекс показывает валентность, верхний — заряд центра).
- 2) С акцептором может быть связана одна дырка. Такой акцепторный центр будем называть A_2^{-1} -центром.

3) Акцепторный центр может не иметь связанных дырок. Это — полностью ионизованный A_2^{-2} -центр.

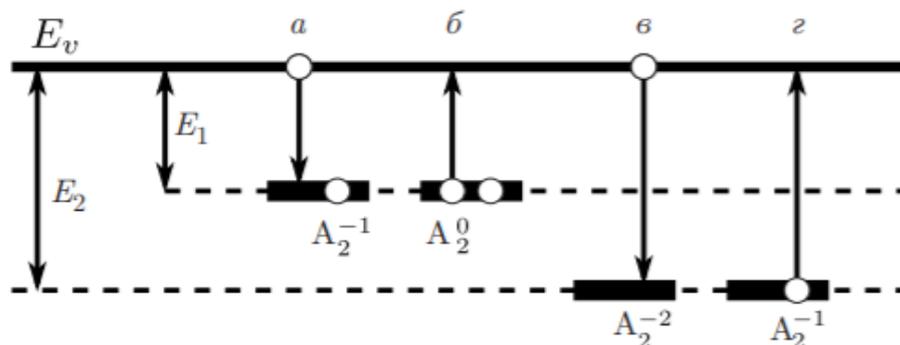


Рисунок 26 Схема оптических переходов дырок с участием состояний двухзарядных акцепторных центров. Показаны энергии ионизации A_2^0 -центра (E_1) и A_2^{-1} -центра (E_2). Переходы с участием уровней двухзарядного акцептора: а — захват дырки на A_2^{-1} -центр из валентной зоны E_v ; б — уход дырки с A_2^0 -центра в валентную зону; в — захват дырки на A_2^{-2} -центр из валентной зоны; г — уход дырки с A_2^{-1} -центра в валентную зону [25].

Соответственно, в рассматриваемой нами модели особенность 1 связана с переходом б на рис. Рисунок 26, а особенность 2 — с переходом г.

Природа пика 3 до конца остается неясной, предположительно он связан с замещением ртути кислородом [25], что приводит к меньшему «сжатию» решетки по сравнению с деформацией при наличии вакансии. Это приводит к большей энергии перехода.

Пик 4 связывается с усилением поглощения из-за отражения излучения от подложки GaAs в области остаточных лучей [36], что приводит к возрастанию поглощения (и, соответственно, появления особенности) в спектральной области вблизи 40 мэВ. Данная особенность не является «самостоятельной», она лишь следствие усиления поглощения особенности 3 в области 40 мэВ.

Все указанные особенности наблюдались ранее в работе 25. Кроме этого в достаточно широкозонных образцах удалось обнаружить новые довольно широкие особенности 5 и 6. Однако, по всей видимости, особенность 5 является «кажущейся» из-за того, что при измерениях данных спектров использовался «плохой» полиэтилен с провалом на 330 см^{-1} (рис. Рисунок 12). Тем не менее, можно уверенно утверждать, что особенность 6, проявляющаяся также и в

спектрах ФП в другом образце (рис. Рисунок 27), ранее не наблюдалась. Температурная эволюция данной особенности (рис. Рисунок 27, Рисунок 28), указывает на одинаковую природу особенностей 3 и 6. На это также указывает и изменение спектров ФП при дополнительной подсветке синим светом (рис. Рисунок 29).

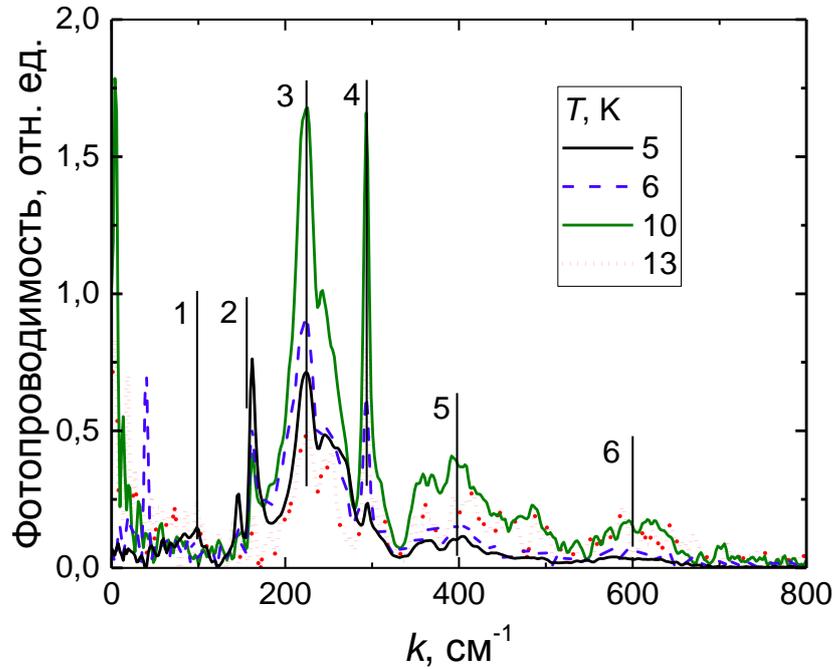


Рисунок 27 Спектры примесной фотопроводимости образца 120621* при различных температурах.

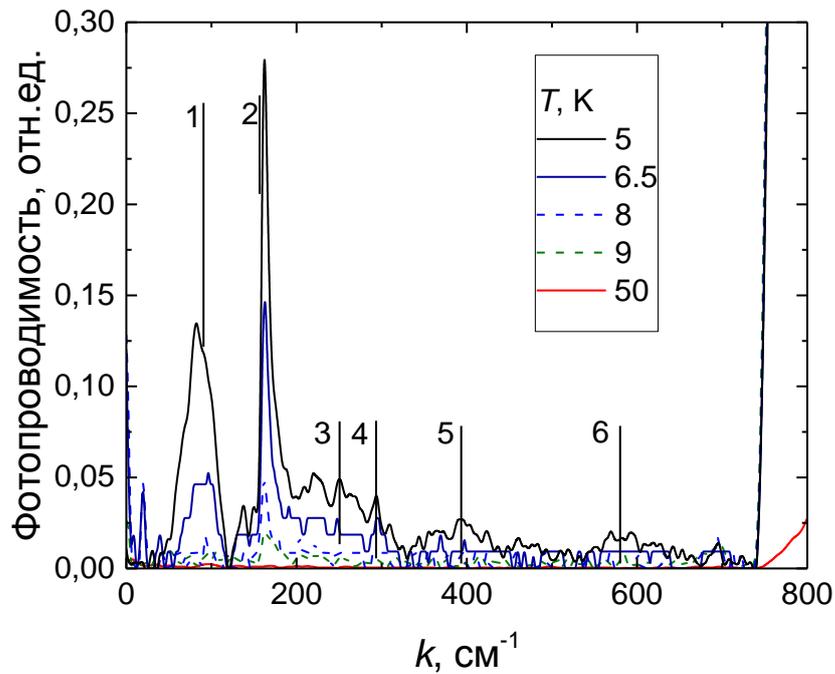


Рисунок 28 Спектры примесной фотопроводимости образца 120613* при различных температурах.

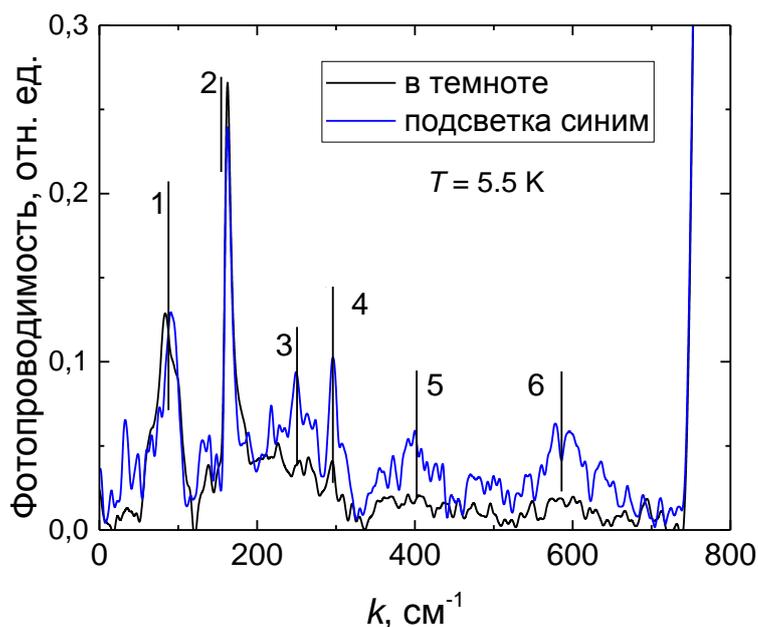


Рисунок 29 Спектры фотопроводимости в образце 120613*1 в «темновых» условиях и при непрерывной подсветке при $T = 5,5$ К. Использовался «плохой» полиэтилен. Показана область примесной фотопроводимости. Подсветка приводит к возрастанию особенностей 3-6.

Все особенности, рассмотренные на примере типичного спектра, наблюдаются также и для всех других отождженных образцов. Кроме того, их спектральное положение не меняется от образца к образцу (изменяется только их относительная интенсивность) (рис. Рисунок 27, Рисунок 28, Рисунок 30): особенность 1 при $k = 80$ см⁻¹, особенность 2 при $k = 150$ см⁻¹, особенность 3 при $k = 220$ см⁻¹.

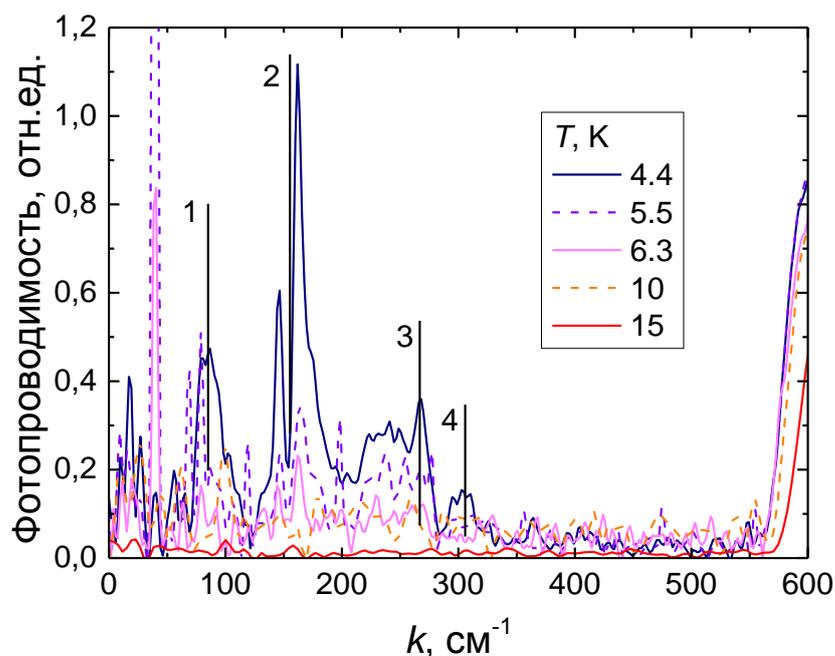


Рисунок 30 Спектры примесной фотопроводимости 120626* при различных температурах.

Неотожженные образцы имеют *n*-тип проводимости, поэтому все акцепторы должны быть полностью ионизованы, и переходы с их участием должны отсутствовать в спектрах. Тем не менее, в ряде случаев подобные особенности наблюдались в спектрах некоторых кусков неотожженных структур (Рисунок 31). Это может быть связано с неоднородностью образца и возникновению областей с дырочной проводимостью, например, из-за искривления зон в приконтактной области в конкретных образцах.

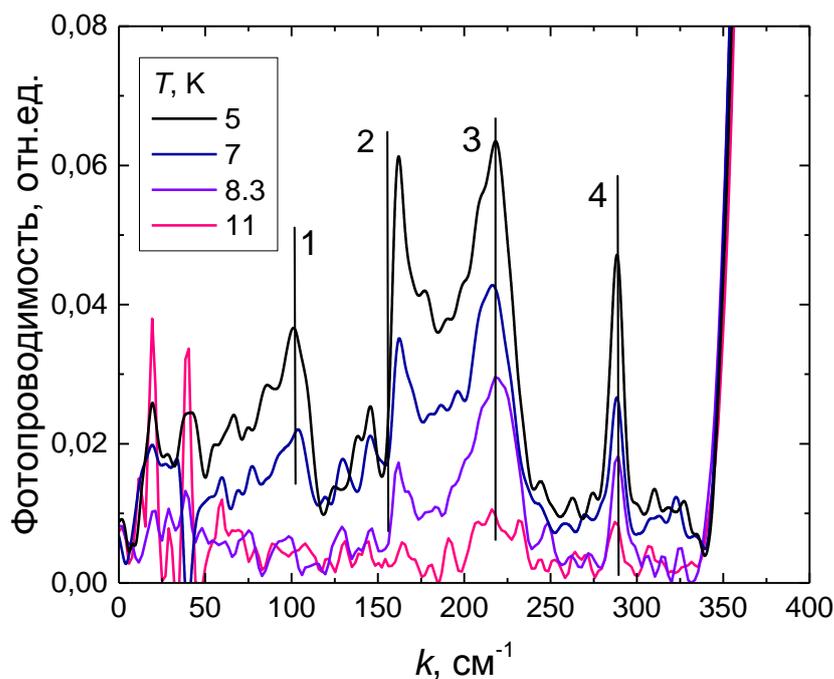


Рисунок 31 Спектры примесной фотопроводимости образца 110330 при различных температурах.

3.4 Температурная эволюция примесной ФП

Увеличение температуры приводит к «исчезновению» примесных особенностей (рис. Рисунок 27, Рисунок 28, Рисунок 30). Интенсивности линий уменьшаются с ростом температуры из-за температурного гашения и изменения доли состояний многозарядных акцепторов. Будем рассматривать только особенности 1 и 2, связанные с вакансиями ртути (A^0 и A^{-1} центры). При некоторой температуре и заданном уровне шума особенности перестают быть различимы в спектрах.

Для оценки температурной зависимости интенсивности спектральных линий, связываемых с вакансиями ртути, Д. В. Козловым (ИФМ РАН) было рассчитано число акцепторных центров, участвующих в формировании сигнала фотопроводимости (A^0 и A^{-1} центров) [24, 25]. Для этого решалось уравнение электронейтральности:

$$N_v \exp\left(\frac{E_V - F}{T}\right) + \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left(\frac{F - E_d}{T}\right)} = N_c \exp\left(\frac{F - E_c}{T}\right) + \frac{N_A \left(2 + 4 \exp\left(\frac{E_{A1} - F}{T}\right)\right)}{1 + 4 \exp\left(\frac{E_{A1} - F}{T}\right) + 6 \exp\left(2 \frac{E_{A2} - F}{T}\right)},$$

где T — температура в энергетических единицах; F — химический потенциал; N_d , N_A — концентрации доноров и акцепторов соответственно; E_d , E_{A1} , E_{A2} —

энергии, соответственно, донорного состояний и состояний A^{-1} и A^0 центров; $N_{V,C} = \frac{2(2\pi m_{V,C}T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}$ — эффективные плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости, соответственно, $m_{V,C}$ — эффективные массы тяжелых дырок и электронов, соответственно.

Правая часть уравнения — концентрация положительных зарядов, т.е. дырок и заряженных одновалентных доноров, левая часть — концентрация отрицательного заряда, т.е. концентрация электронов и плотность заряда, связанная с акцепторными центрами — концентрация ионизованных A^{-1} центров и удвоенная концентрация двукратно ионизованных A^{-2} центров. При расчете предполагалось, что полупроводник не вырожден, т.е. уровень Ферми отстоит от краев зон на энергию намного превышающей температуру (в энергетических единицах), а распределение электронов и дырок в зонах подчиняется статистике Максвелла — Больцмана. Предполагалось, что полупроводник имеет проводимость p -типа, а концентрация компенсирующей донорной примеси составляет $N_d = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При этом энергия ионизации A^0 и A^{-1} центров составляла соответственно $(E_{A2} - E_V) = 11 \text{ мэВ}$ и $(E_{A1} - E_V) = 21 \text{ мэВ}$ (положение особенностей 1 и 2). Энергия ионизации доноров $(E_c - E_d)$ бралась равной 1 мэВ.

Сигнал фототока пропорционален числу центров, с которых носители возбуждаются в зону и времени жизни такого носителя в зоне: $j \propto N_{A^{0,-1}}\tau$. При этом время жизни $\tau \propto 1/N_{ph}$, где N_{ph} — число фононов. Будем считать, что релаксация дырок из валентной зоны происходит на очень мелкие акцепторные состояния. Т. е. время жизни дырки в континууме — это время ее захвата на очень мелкий акцепторный уровень. Для такого процесса можно предположить, что энергия фонона много меньше температуры ($\hbar\omega_{ph} \ll T$). В этом случае

$$N_{ph} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{ph}}{T}} - 1} \approx \frac{T}{\hbar\omega_{ph}}.$$

Тогда соотношение для фототока принимает вид $j \propto N_{A^{0,-1}}\tau \propto \frac{N_{A^{0,-1}}}{T}$. Отсюда, используя выражения и можно, задавая число акцепторов N_A , определить

температурные зависимости интенсивности спектральных линий, соответствующих A^{-1} и A^0 центрам. Выполненный расчет интенсивности линий, соответствующих A^0 и A^{-1} центрам, при различных температурах (рис. Рисунок 32) показывает, что в зависимости от концентрации акцепторов, динамика линий будет различной.

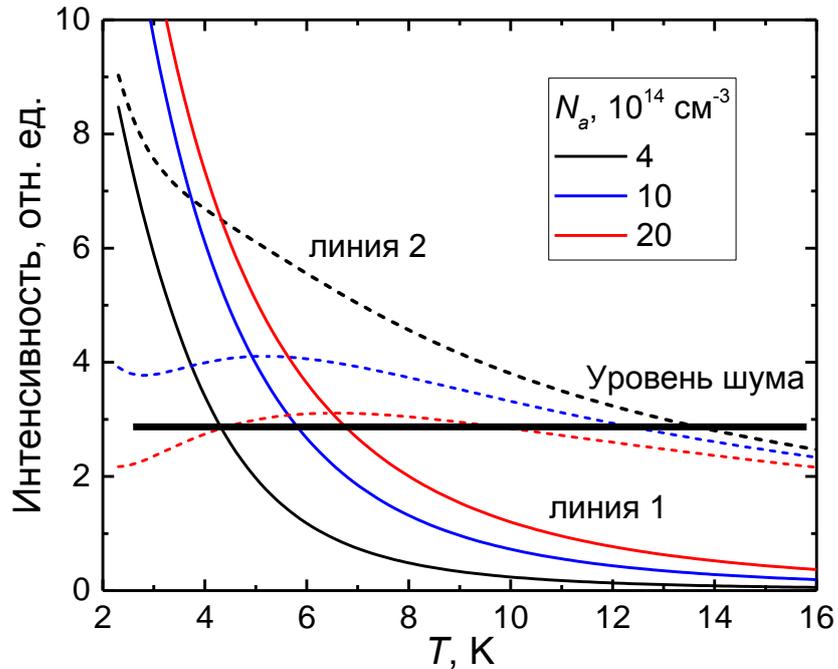


Рисунок 32 Рассчитанное соотношение интенсивностей линий 1 и 2 в зависимости от температуры при различных концентрациях акцепторов

При небольшой концентрации акцепторов интенсивность линии 1, соответствующая ионизации A^0 центра, будет быстро уменьшаться с ростом температуры, а сама интенсивность будет значительно меньше интенсивности линии 2, начиная с гелиевых температур. При большой концентрации акцепторов картина качественно меняется: особенность 1 будет больше особенности 2 при низких температурах, при этом ее интенсивность будет оставаться заметной и при более высоких температурах.

Таким образом, определяя температуры «исчезновения» соответствующих особенностей, можно оценить концентрацию акцепторов в отожженных структурах (Табл. 2). Характерная величина для наших образцов составляет 10^{15} см^{-3} .

Табл. 2 Температуры «исчезновения» особенностей и оценка концентраций акцепторов.

№	T_1, K	T_2, K	N_a, cm^{-3}
120613*	7	10	$2 \cdot 10^{15}$
120621*	6	12	10^{15}
120626*	8	10	$2 \cdot 10^{15}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулируем основные результаты:

- Исследованы транспортные свойства отожженных и неотожженных эпитаксиальных пленок $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0,2$). Продемонстрировано изменение типа проводимости в отожженных структурах. Выявлено качественное различие температурной зависимости сопротивления в отожженных и неотожженных образцах.
- Методом фурье-спектроскопии исследованы спектры фотопроводимости в отожженных эпитаксиальных пленках КРТ в диапазоне температур $T = 5\text{--}50$ К. Обнаружен сдвиг красной границы межзонного поглощения в сторону больших энергий с ростом температуры, что связано с увеличением ширины запрещенной зоны. Определена зависимость положения красной границы от температуры, что позволило уточнить состав исследуемых структур.
- В спектрах фотопроводимости обнаружены субщелевые особенности, связанные с примесными состояниями. Прослежена их температурная эволюция, определены температуры «исчезновения» особенностей, связанных с вакансиями ртути.
- В рамках простой модели, основанной на уравнении электронейтральности, используя данные о температурах «исчезновения», сделана оценка концентрации акцепторов. Получено, что характерное значение концентрации вакансий ртути после отжига составляет $(1\text{--}2) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Rogalski A. Progress in focal plane array technologies // Progress in Quantum Electronics. – 2012. – Т. 36. – №. 2-3. – С. 342-473.
2. Терагерцовые инжекционные лазеры на основе твердого раствора рbsnse с длиной волны излучения до 50 мкм и их использование для магнитоспектроскопии полупроводников / К. В. Маремьянин, А. В. Иконников, Л. С. Бовкун и др. // Физика и техника полупроводников. — 2018. — Т. 52, № 12. — С. 1486–1490
3. Засавицкий И. И. Инфракрасная люминесценция и характеристики энергетического спектра полупроводников типа А4В6 // Труды ФИАН. Оптические и электрические свойства полупроводников. – 1993. – Т. 224. – С. 3–118.
4. Рябова Л. И., Хохлов Д. Р. Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на основе теллурида свинца // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184. – №. 10. – С. 1033–1044.
5. Mikhailov N. N. et al. Growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ nanostructures by molecular beam epitaxy with ellipsometric control // International journal of nanotechnology. – 2006. – Т. 3. – №. 1. – С. 120–130.
6. Dvoretzky S. et al. Growth of HgTe quantum wells for IR to THz detectors // Journal of Electronic Materials. – 2010. – Т. 39. – №. 7. – С. 918–923.
7. Varavin V. S. et al. HgCdTe epilayers on GaAs: growth and devices // Solid State Crystals 2002: Crystalline Materials for Optoelectronics. – International Society for Optics and Photonics, 2003. – Т. 5136. – С. 381–396.
8. Rogalski A. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook // Reports on Progress in Physics. – 2005. – Т. 68. – №. 10. – С. 2267.

-
9. Rogalski A. History of infrared detectors // *Opto-Electronics Review*. – 2012. – Т. 20. – №. 3. – С. 279–308.
 10. Rumyantsev V. V. et al. Spectra and kinetics of THz photoconductivity in narrow-gap $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x < 0.2$) epitaxial films // *Semiconductor Science and Technology*. – 2013. – Т. 28. – №. 12. – С. 125007.
 11. Teppe F. et al. Temperature-driven massless Kane fermions in HgCdTe crystals // *Nature communications*. – 2016. – Т. 7. – С. 12576.
 12. Цидильковский И. М. Бесщелевые полупроводники--новый класс веществ. – Наука, 1986
 13. Берченко Н. Н., Пашковский М. В. Теллурид ртути—полупроводник с нулевой запрещенной зоной // *Успехи физических наук*. – 1976. – Т. 119. – №. 6. – С. 223–255.
 14. Van Vechten J. A., Bergstresser T. K. Electronic structures of semiconductor alloys // *Physical Review B*. – 1970. – Т. 1. – №. 8. – С. 3351.
 15. Chu J., Sher A. *Physics and properties of narrow gap semiconductors*. – New York: Springer, 2008. – С. 308.
 16. Chu J., Sher A. *Device physics of narrow gap semiconductors*. – Springer Science & Business Media, 2009.
 17. Goldman V. J. et al. Observation of impurity cyclotron resonance in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // *Physical review letters*. – 1986. – Т. 56. – №. 9. – С. 968.
 18. Littler C. L. Characterization of impurities and defects in InSb and HgCdTe using novel magneto-optical techniques // *Growth and Characterization of Materials for Infrared Detectors*. – International Society for Optics and Photonics, 1993. – Т. 2021. – С. 184–202.

-
19. Scott W., Stelzer E. L., Hager R. J. Electrical and far- infrared optical properties of p - type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // *Journal of Applied Physics*. – 1976. – Т. 47. – №. 4. – С. 1408–1414.
20. Polla D. L., Jones C. E. Admittance spectroscopy of deep levels in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // *Journal of Applied Physics*. – 1980. – Т. 51. – №. 12. – С. 6233-6237.
21. Polla D. L., Jones C. E. Deep level studies of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. I: Narrow- band- gap space- charge spectroscopy // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – Т. 52. – №. 8. – С. 5118–5131.
22. Kurtz S. R. et al. Infrared photoluminescence characterization of long-wavelength HgCdTe detector materials // *Semiconductor Science and Technology*. – 1993. – Т. 8. – №. 6S. – С. 941
23. Izhnin I. et al. Defects in HgCdTe grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates // *Opto-Electronics Review*. – 2012. – Т. 20. – №. 4. – С. 375–378.
- 24 Козлов Д. В. и др. Терагерцевая фотолюминесценция двойных акцепторов в объемных эпитаксиальных слоях HgCdTe и гетероструктурах $\text{HgTe}/\text{CdHgTe}$ с квантовыми ямами // *ЖЭТФ*, 154, 1226 (2018).
- 25 Romyantsev V. V. et al. Terahertz photoconductivity of double acceptors in narrow gap HgCdTe epitaxial films grown by molecular beam epitaxy on GaAs (013) and Si (013) substrates // *Semiconductor Science and Technology*. – 2017. – Т. 32. – №. 9. – С. 095007.
26. Kasap S., Willoughby A. Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications. – John Wiley & Sons, 2011. – Т. 38.
27. Бахтин П. А. и др. Влияние низкотемпературного отжига на электрофизические параметры пленок $n\text{-CdHgTe}$ // *Физика и техника полупроводников*. – 2004. – Т. 38. – №. 10. – С. 1207–1210.

-
28. Мынбаев К. Д., Иванов-Омский В. И. Легирование эпитаксиальных слоев и гетероструктур на основе HgCdTe. Обзор // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. – №. 1. – С. 3–22.
29. Лифшиц Т. М., Надь Ф. Я., Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 162. – С. 801–802.
- 30 Jagannath C., Grabowski Z. W., Ramdas A. K. Linewidths of the electronic excitation spectra of donors in silicon // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 23. – P. 2082.
31. Finkman E., Schacham S. E. The exponential optical absorption band tail of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // Journal of applied physics. – 1984. – Т. 56. – №. 10. – С. 2896-2900.
32. Varavin V. S. et. al // Proc. SPIE 5136, Solid State Crystals 2002: Crystalline Materials for Optoelectronics (2003).
33. Осадчий В. М. и др. Эффективное время жизни носителей заряда в варизонных структурах на основе CdHgTe // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33. – №. 3. – С. 293–296.
34. Шейнкман М. К., Шик А. Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках // Физика и техника полупроводников. – 1976. – Т. 10. – №. 2. – С. 209–233.
35. Laurenti J. P. et al. Temperature dependence of the fundamental absorption edge of mercury cadmium telluride // Journal of applied physics. – 1990. – Т. 67. – №. 10. – С. 6454–6460.
36. Brodsky M. H., Lucovsky G. Infrared Reflection Spectra of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$: A New Type of Mixed-Crystal Behavior // Physical Review Letters. – 1968. – Т. 21. – №. 14. – С. 990.