

## ПАРАМЕТРЫ ЗОННОГО СПЕКТРА, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЧЕТВЕРНЫХ ПОЛУМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ HgCdMnTe

Н. Н. Гавалешко, В. В. Тетеркин, Ф. Ф. Сизов, С. Ю. Паранчич

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина  
(Получена 12.08.1992. Принята к печати 14.09.1992)

В работе выполнены исследования магнитной восприимчивости, края фундаментального поглощения и гальваномагнитных эффектов в четверных полумагнитных полупроводниках (ПМП) HgCdMnTe. Определены параметры зонного спектра ПМП. Экспериментальные результаты сопоставлены с расчетными. Показано, что характер магнитной восприимчивости образцов ПМП определяется наличием кластеров магнитных ионов. Области, обогащенные марганцем, обнаружены с помощью электронного микроскопического анализа. Обнаружены также особенности на температурных зависимостях гальваномагнитных коэффициентов и анализируются возможные причины их возникновения.

Четверные полумагнитные полупроводники (ПМП)  $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  получены относительно недавно [1, 2], поэтому параметры их зонного спектра и физические свойства изучены в недостаточной степени. В большинстве ранее опубликованных работ исследованы свойства пленок четверных ПМП [1-3], в объемных кристаллах исследован эффект Шубникова—де-Гааза [4].

В четверных полупроводниках, по сравнению с тройными ПМП, существует дополнительная возможность изменять параметры зонного спектра путем изменения соотношения концентрации атомов Cd и Mn. Это открывает новые перспективы в изучении магнитных свойств ПМП, обменного взаимодействия, а также их практического использования.

В настоящей работе приведены результаты исследований магнитных, оптических и электрофизических свойств четверных ПМП  $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  ( $x = 0.10$ ,  $y = 0.02-0.12$ ), выращенных модифицированным методом Бриджмена. В процессе выращивания монокристаллов осуществлялась подпитка расплава ртутью. Исследования были выполнены на свежесращенных и подвергнутых изотермическому отжигу ( $T \approx 200^\circ\text{C}$ ) в парах ртути образцах ПМП. Контроль их состава и однородность распределения компонентов исследовались при помощи микрорентгеновского спектрального анализатора Superprobe-733. Было найдено, что концентрация атомов Hg, Mn, Cd в приповерхностных слоях образцов была меньше, нежели в исходной шихте (разность составляла  $\sim 10\%$ ). В образцах с содержанием Mn  $y > 0.06$  были обнаружены области, обогащенные марганцем. При послойном травлении поверхности образцов ионами  $\text{Ag}^+$  на глубину 50 Å было установлено, что концентрация атомов ртути, марганца и кадмия увеличивается и при дальнейшем травлении практически не изменяется и совпадает с концентрацией элементов в исходной шихте. Все исследованные в работе образцы как неотожженные, так и подвергнутые отжигу, имели  $n$ -тип проводимости.

На рис. 1 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости четверного ПМП  $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  ( $x = 0.10$ ,  $y = 0.08$ ). Аналогичные зависимости были получены для образцов ПМП других составов. При высоких температурах  $T > 50\text{ K}$  экспериментальные зависимости подчиняются закону Кюри-Вейса  $\chi \sim$

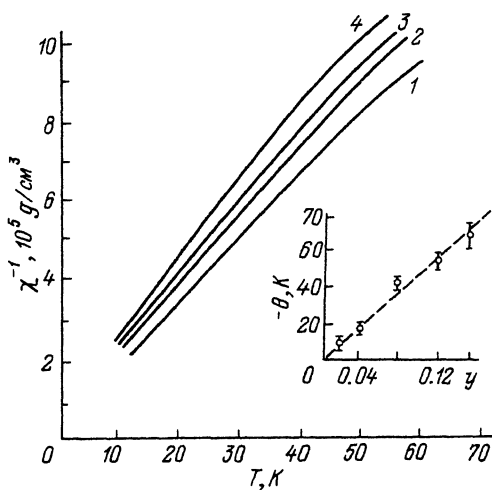


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца  $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  ( $x = 0.1$ ,  $y = 0.08$ ), 1—3 — расчет по формуле (3) для значений обменного интеграла  $-J/k$ , К: 1—2, 2—8, 3—10. 4 — эксперимент. На вставке показана зависимость характеристической температуры от состава образцов.

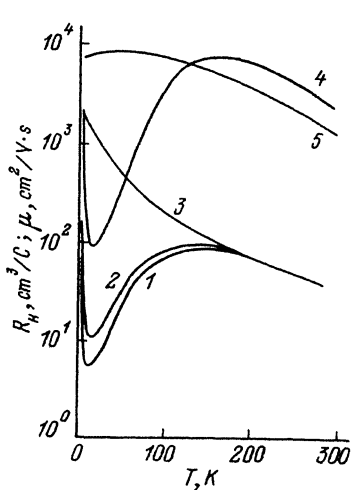


Рис. 2. Температурные зависимости постоянной Холла (1—3) и подвижности (4, 5) в  $\text{Hg}_{0.88}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ . 1, 2, 4 относятся к неотожженному; 3, 5 — к отожженному образцам. Магнитное поле  $B = 0.07$  Т (2, 3) и 0.7 Т (1). Значения подвижности для отожженного образца необходимо умножить на  $10^2$ .

$\sim C/(T-\Theta)$  с отрицательным значением характеристической температуры  $\Theta$ . Зависимость  $\Theta$  от концентрации Мп в образцах показана на вставке к рис. 1. При низких температурах кривые  $\chi(T)$  описываются законом Кюри:

$$\chi = \frac{N_1 \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3kT}, \quad (1)$$

где  $S = 5/2$ ,  $g = 2$ ,  $N_1$  — концентрация одиночных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Показанные на рис. 1 кривые являются типичными для магниторазбавленных твердых растворов полупроводников при наличии кластеров магнитных ионов, в пределах которых осуществляется прямое магнитное взаимодействие. Ранее подобные зависимости  $\chi(T)$  наблюдались в тройных ПМП  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  [5],  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  [6]. Статистический анализ вероятности образования магнитных кластеров различной конфигурации может быть выполнен в предположении хаотического распределения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  [5]. Для магнитной восприимчивости в кластерной модели можно записать

$$\chi = \sum_i N_i \chi_i, \quad (2)$$

где  $N_i$  — концентрация кластеров  $i$ -типа, а  $\chi_i$  — их вклад в магнитную восприимчивость [5]

$$\chi_i = \frac{g^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_m S(S+1)(2S+1) \exp(-\epsilon_m/kT)}{\sum_m (2S+1) \exp(-\epsilon_m/kT)}. \quad (3)$$

Выражения для энергии обменного взаимодействия  $\epsilon_m$  для кластеров нескольких конфигураций приведены в [5].

Из последнего выражения может быть получена формула (1) для магнитной восприимчивости при наличии одиночных ионов  $Mn^{2+}$ , а также кластеров, состоящих из двух и трех ионов. Результаты расчетов восприимчивости с учетом кластеров, состоящих из трех и менее ионов, показаны на рис. 1 для образца с концентрацией марганца  $y = 0.08$ . Подгоночным параметром в расчетах была величина интеграла обменного взаимодействия  $J$ . Из расчетов следует, что при учете только статистического распределения ионов  $Mn^{2+}$  в образцах, величина интеграла  $J$  должна быть аномально большой. Аналогичный результат был ранее получен для тройных ПМП  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  и объясняется тем, что в формулах (2), (3) учитывается взаимодействие только между ближайшими ионами  $Mn^{2+}$  и не учитывается вклад от более удаленных ионов. Кроме того, как было отмечено выше, в образцах с содержанием марганца  $y > 0.06$  были обнаружены области с его повышенным содержанием. Поэтому вклад в магнитную восприимчивость необходимо учитывать не только от тройных, но и более крупных кластеров, образование которых вызвано неравномерным распределением  $Mn$ . Количественное рассмотрение в этом случае практически невозможно реализовать.

Для определения ширины запрещенной зоны четверных ПМП был исследован край фундаментального поглощения. В неотожженных и отожженных образцах край поглощения имел экспоненциальную (урбаховскую) форму при значениях коэффициента поглощения  $\alpha \leq 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Такая же форма края поглощения характерна и для тройных соединений на основе  $HgTe$  [7]. Величина  $E_g = |E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)|$  была определена из спектральных зависимостей коэффициента поглощения при значениях  $\alpha > 10^3 \text{ см}^{-3}$ , что соответствует прямым межзонным переходам. В образцах с содержанием  $Mn$   $y < 0.06$  измерить зависимости  $\alpha(\hbar\omega)$  в интервале длин волн  $\lambda = 2-50 \text{ мкм}$  не удалось. Экспериментальные значения  $E_g$  приведены в таблице. Там же приведены значения  $E_g$ , рассчитанные в рамках модели виртуального кристалла

$$E_g = \frac{(1-x-y)x E_{12}(u) + xy E_{23}(v) + (1-x-y)y E_{13}(w)}{(1-x-y)x + xy + (1-x-y)y}, \quad (4)$$

где  $E_{12} = E_g(Hg_{1-u}Cd_uTe)$ ,  $E_{23} = E_g(Cd_{1-v}Mn_vTe)$ ,  $E_{13} = E_g(Hg_{1-w}Mn_wTe)$ . Параметры  $u$ ,  $v$ ,  $w$  могут быть выражены через значения  $x$  и  $y$  четверного ПМП:

$$\begin{aligned} u &= 0.5(2x + y), \\ v &= 0.5(1 - x + y), \\ w &= 0.5(2y + x). \end{aligned} \quad (5)$$

Значения  $E_g$  для тройных соединений были взяты из работ [7-10]. Отметим, что в результате отжига образцов ширина запрещенной зоны четверных ПМП не изменялась.

Гальваномагнитные эффекты были измерены в неотожженных и отожженных образцах ПМП в интервале температур  $T = 4.2-350 \text{ К}$  и магнитных полей  $B = 0.07-1.2 \text{ Т}$ . Образцы для измерений имели стандартную холловскую конфигурацию, причем выдерживались требуемые соотношения между длиной и шириной образцов с целью установления шунтирующего действия токовых контактов [11].

Ширина запрещенной зоны четверных ПМП при  $T = 300 \text{ К}$

Состав	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
$E_g$ , мэВ, расчет*	89	169	250	332	414
$E_g$ , мэВ, эксперимент	(-3.5)	(14.5)	(127)	(210)	(293)
	—	—	198	295	385

Примечание. \* Расчетные данные в скобках относятся к  $T = 4.2 \text{ К}$ .

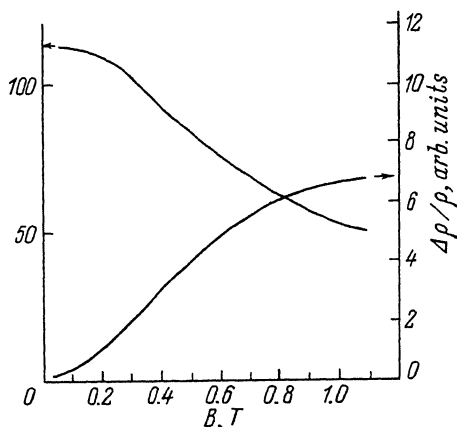


Рис. 3. Полевые зависимости постоянной Холла и поперечного магнитосопротивления в неотожженном  $\text{Hg}_{0.88}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$  при 4.2 К.

Омичность токовых и потенциальных контактов проверялась путем измерений вольт-амперных характеристик.

На рис. 2, 3 показаны температурные и полевые зависимости постоянной Холла и поперечного магнитосопротивления. В неотожженных образцах на зависимостях  $R_x(T)$  имелся ярко выраженный минимум. Температура  $T_m$ , при которой он наблюдался, изменялась в пределах от 14 до 24 К при изменении содержания МП в образцах от  $y=0.02$  до  $y=0.10$  и не зависела от величины магнитного поля. Исследованные в работе образцы были вырождены. Оценки положения уровня Ферми  $E_F$ , выполненные в двухзонном приближении [9], показывают, что при  $T=77$  К он отстоял от дна зоны проводимости  $\Gamma_6$  на расстоянии  $\sim 30 \div 50$  мэВ. Значения эффективных масс электронов на дне зоны проводимости, использованные при расчетах  $E_g$ , были определены по формуле  $m^{-1} = 3\hbar^2 E_g / 4 \cdot P^2$ , в которой величина межзонного матричного элемента  $P$  принималась такой же, как и в тройных соединениях  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . Как показывают исследования эффекта Шубникова—де-Гааза, в четверных ПМП такое допущение является, по-видимому, оправданным [4]. В отожженных образцах уровень Ферми располагался в зоне проводимости на расстоянии от ее дна  $\sim 5 \div 15$  мэВ. Подчеркнем, что приведенные выше значения  $E_F$  могут служить как оценочные, что связано с недостаточно точным значением зонных параметров четверных ПМП. Как видно из рис. 3, поперечное магнитосопротивление в области магнитных полей  $B \leq 0.2$  Т имеет квадратичную зависимость от поля, а при  $B > 1$  Т стремится к насыщению.

Аномалии на температурных зависимостях постоянной Холла в твердых растворах на основе теллурида ртути  $p$ - и  $n$ -типа проводимости хорошо известны [9]. Для их интерпретации использовалась модель смешанной проводимости с участием носителей нескольких сортов, на происхождение которых в настоящее время нет единой точки зрения. Авторы работы [12] обратили внимание на роль поверхности и объемных включений. Для исключения влияния поверхности механически полированные образцы подвергались химическому травлению на глубину  $\sim 500$  мкм. Характер зависимостей  $R_H(T)$  в неотожженных образцах, измеренных до и после травления, не менялся. Если предположить, что и в результате травления вклад поверхности был заметным, то показанные на рис 2, 3 зависимости следует интерпретировать в рамках модели двухслойной структуры. Можно ожидать, что в четверных ПМП приповерхностные слои обладают электронным типом проводимости, как и в тройных соединениях  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  [9].

В таком случае можно объяснить наличие минимумов на зависимостях постоянной Холла и подвижности при одной и той же температуре затруднительно [11]. В рассматриваемой модели положение особенностей на кривых  $R_H(T)$  зависит также от величины магнитного поля. В исследованных образцах четверных ПМП, как было отмечено выше, до значений магнитного поля  $B = 1.2$  Т такая зависимость не была обнаружена.

Неоднородное распределение собственных дефектов и примесей может приводить к образованию объемных включений, имеющих тип проводимости, отличный от типа проводимости матрицы. Специальные исследования, подтверждающие наличие включений в настоящей работе не проводились, но определенные выводы об их наличии можно сделать на основании данных измерений полевых зависимостей поперечного магнитосопротивления (рис. 3). Если размеры неоднородностей превышают дебаевский радиус экранирования, то, как было показано Херрингом [13], в классический сильный магнитных полях магнитосопротивление растет линейно с магнитным полем. Это может служить отличительной чертой неоднородных полупроводников. Условие классически сильного магнитного поля достигалось в большинстве отожженных образцов ПМП. В неотожженных образцах при  $B \approx 1$  Т величина  $\mu B \leq 1$ . Тенденция к насыщению магнитосопротивления в полях  $B \geq 1$  Т наблюдалась в большинстве отожженных образцов, независимо от их состава. Что касается неотожженных образцов, то имелись образцы, в которых эта тенденция проявлялась (см. рис. 3), однако в большей части образцов она отсутствовала. При этом наличие минимума на температурных зависимостях постоянной Холла не коррелировало с видом полевых зависимостей магнитосопротивления.

Существование нескольких сортов носителей может быть связано с резонансными состояниями [10] в спектре разрешенных энергий. Особенностью результатов, приведенных в настоящей работе, является то, что аномалии наблюдались в сильно вырожденных образцах  $n$ -типа проводимости. Очевидно, что в этом случае мелкие акцепторные состояния, попадающие в полупроводниках с  $E_g \ll 0$  в зону проводимости, в неотожженных образцах четверных ПМП не могли оказывать влияния на ход зависимостей  $R_H(T)$ . Можно предположить, что в этом случае резонансные состояния связаны с глубокими центрами. Такая модель уже использовалась для интерпретации аномалий постоянной Холла в  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  [9, 14]. Вид кривых  $R_H(T)$  при наличии резонансных состояний зависит от ряда факторов: положения уровня Ферми по отношению к центру полосы резонансных состояний, плотности состояний на уровне, взаимного движения уровня Ферми и центра полосы резонансных состояний по отношению ко дну зоны проводимости. Зависимости  $R_H(T)$ , аналогичные показанным на рис. 2, ранее наблюдались, например, в легированном таллием теллуриде свинца [15], где существование резонансных состояний надежно установлено [16].

В результате отжига в парах ртути уменьшается концентрация собственных дефектов и соответственно концентрация носителей тока. Одновременно увеличивается расстояние между уровнем Ферми и резонансной полосой, что значительно уменьшает ее влияние на вид зависимостей  $R_H(T)$  и  $\mu(T)$ . Ответ на поставленный вопрос могут, по-видимому, дать эксперименты по дополнительному легированию образцов ПМП, как это делалось, например, в случае РЬТе с примесями элементов третьей группы [16].

В заключение отметим, что рост холловской подвижности при  $T < T_m$  составлял  $10 \div 100$  раз. Механизм такого увеличения подвижности не совсем ясен. Аналогичный эффект наблюдался в тройных соединениях  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  [10]. Его нельзя объяснить в рамках модели образования нейтральных донорно-акцепторных комплексов, предложенной для бесщелевых ПМП [10]. В данном случае, по-видимому, рассеяние носителей осуществляется на полосе резонансных состояний. При удалении уровня Ферми от центра полосы рассеяние резко умень-

шается, что может объяснить аномальный рост подвижности при низких температурах. В отожженных четырехкомпонентных образцах состава  $y = 0.02$ ,  $x = 0.1$  при  $T < 77$  К подвижность достигала значений  $\sim 10^6$  см<sup>2</sup>/В·с, что может свидетельствовать об их электрической однородности. Полученные значения  $\mu$  сравнимы с соответствующими значениями подвижности полуметаллических кристаллов  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ .

Таким образом, в результате выполненных исследований показана возможность получения монокристаллов  $n$ -типа проводимости с достаточно высокой подвижностью носителей тока четырехкомпонентных полумагнитных полупроводников  $HgCdMnTe$ , определены параметры зонного спектра этих полупроводников ( $x = 0.1$ ;  $y < 0.12$ ) и установлен характер обменного взаимодействия между магнитными ионами.

Наблюдаемые аномалии в электрических характеристиках кристаллов  $HgCdMnTe$  в зависимости от температуры и магнитного поля могут быть обусловлены резонансным рассеянием электронов в полосу резонансных состояний, расположенную на фоне разрешенного спектра энергий зоны проводимости.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. В. Бродовому за помощь в проведении измерений магнитной восприимчивости.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] V. Debska, M. Dietl, G. Grabecki et al. Phys. St. Sol. (a), **64**, 707 (1981).
- [2] Н. Л. Баженов, В. И. Иванов-Омский, К. Е. Миронов, В. Ф. Мовилэ. ФТП, **22**, 1258 (1988).
- [3] K. Takita, T. Uchio, K. Masuda. Semicond. Sci. a Techn., **5**, S277 (1990).
- [4] J. Niewodniczanska-Zawadzka, J. Piotrowski, J. Kossut. Proc. Int. Conf. II—VI Compaunds. Ausoiss. France, 398 (1985).
- [5] Nagata Shoichi, R. R. Galazka, D. P. Mullin et al. Phys. Rev. B, **22**, 3331 (1980).
- [6] Д. Г. Андрианов, Н. М. Павлов, А. С. Савельев, В. И. Фистуль, Г. П. Цискаришвили. ФТП, **14**, 1202 (1980).
- [7] E. Finkman, Y. Nemirovski. J. Appl. Phys., **50**, 4356 (1979); **31**, 1 (1960).
- [8] N. T. Knoj, J. A. Gaj. Phys. St. Sol. (b), **83**, K133 (1977).
- [9] R. Dornhaus, G. Nimtz. Narrow Gap Semicond., **98**, 119 (1985).
- [10] И. И. Ляпилин, И. М. Цидильковский. УФН, **146**, 35 (1985).
- [11] Е. В. Кучис. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования, 264. М. (1990).
- [12] V. I. Ivanov-Omskii, N. N. Berchenco, A. I. Elizarov. Phys. St. Sol. (a), **103**, 11 (1987).
- [13] C. Herring. J. Appl. Phys., **31**, 1939 (1960).
- [14] C. Finck, S. Otmegzine, G. Weill, C. Verie. XI ICPS, Warszawa, **2**, 944 (1972).
- [15] В. В. Тетеркин, С. А. Белоконь. ФТП, **23**, 2096 (1989).
- [16] В. И. Кайданов, Ю. И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).

Редактор В. В. Чалдышев

---