

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УЗКОЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $p\text{-Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

© О.А.Боднарук, А.А.Вертий, И.Н.Горбатюк,* И.В.Иванченко,
Н.А.Попенко, И.М.Раренко,* С.И.Тарапов

Институт радиофизики и электроники Национальной академии наук
Украины, 310085 Харьков, Украина

* Черновицкий Государственный университет,
274012 Черновцы, Украина

(Получена 7 февраля 1994 г. Принята к печати 2 октября 1995 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования кинетических коэффициентов для твердых растворов полумагнитных полупроводников $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Образцы получены из одного слитка. Проведен сопоставительный анализ электрофизических свойств образцов, вырезанных из одного слитка, и показано, что в центральной части слитка выращенный кристалл не уступает лучшим образцам $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

Научный интерес к исследованию полумагнитных полупроводников определяется как их практическими применениями, так и природой физических процессов в полупроводниковой плазме при различных внешних воздействиях. При этом электрофизические свойства кристалла существенным образом зависят от технологии его получения.

Цель работы — исследование кинетических коэффициентов твердых растворов полумагнитных полупроводников $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (магний-ртуть-теллур, МРТ). В работе описываются технологический процесс изготовления слитка полумагнитного кристалла и технологический контроль параметров, изучаются кинетические коэффициенты для нескольких образцов, вырезанных из различных областей слитка.

Технология изготовления

Кристаллы $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($0.10 \leq x \leq 0.12$) выращены модифицированным методом зонной плавки под углом к горизонту в кварцевых контейнерах из предварительно синтезированных однородных поликристаллических слитков твердых растворов диаметром $12 \div 20$ мм и длиной $15 \div 20$ см. Для синтеза твердых растворов применялись компоненты следующей чистоты: Mn — 99.995 массовых % исходно, затем дополнительно подвергнутый двойной вакуумной дистилляции; Hg — 99.9999 массовых % исходно, подвергнутый низкотемпературной

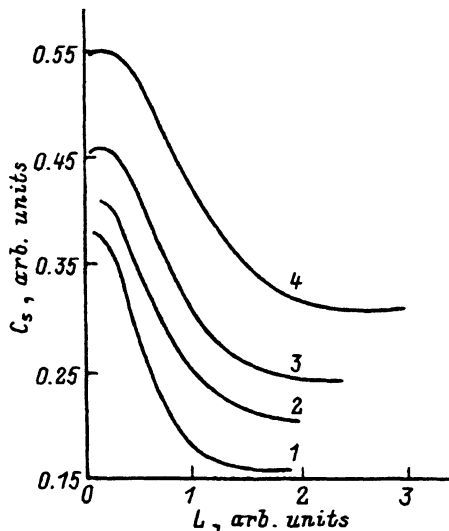


Рис. 1. Распределение Mn по длине L выращенного кристалла. Содержание Mn в исходном слитке $Mn_xHg_{1-x}Te$, x :
 1 — 0.16, 2 — 0.2, 3 — 0.245, 4 — 0.315.

($T \leq 100^\circ C$) перегонке непосредственно перед загрузкой. Оптимизация условий роста, по данным рентгеновского микроанализа, позволила получить крупноблочные кристаллы с осевой неоднородностью на среднем участке слитка (до 60% длины) $\leq \pm 0.005$ и радиальной неоднородностью по сечению слитков $\leq \pm 0.003$.

На начальных участках выращенных кристаллов МРТ наблюдается участок переменного содержания Mn в веществе (рис. 1), распределение компонентов на котором зависит от условий выращивания, длины зоны расплава и от состава исходного твердого раствора. Экспериментальные исследования распределения компонентов содержания Mn C_s по длине слитков L выявили следующую закономерность: с ростом содержания Mn в исходном твердом растворе МРТ длина участка переменного состава увеличивается и может превысить длину нескольких зон расплава, а начальный коэффициент сегрегации $K_0 = C_s^0/C_0$ (где C_s^0 — концентрация Mn в начале слитка, C_0 — концентрация Mn, соответствующая x в исходном синтезированном слитке, $Mn_xHg_{1-x}Te$) уменьшается.

С целью выявления возможного влияния структурных нарушений в кристаллах на их электрофизические свойства нами были проведены исследования реальной структуры методами рентгеновской дифракционной топографии на отражение (метод Берг-Баррета) с разрешающей способностью $3 \div 5$ мкм, на просвет (случай Лауэ) и методом двухкристального спектрометра. Анализ микроструктуры, химического состава поверхности и объема, а также включений осуществлялся методом растровой электронной микроскопии (РЕМ Camscan-4DX) и методом рентгеноспектрального анализа с помощью системы Link-860 с применением ионного травления в атмосфере чистого аргона. Результаты анализа систематизированы по значительному количеству данных, полученных при исследовании 4 слитков МРТ.

Таблица 1. Структурные параметры кристаллов $Mn_{0.1}Hg_{0.9}Te$, полученных методом зонной плавки

Диаметр кристалла, мм	Средний размер блоков, мм	Углы разориентации между блоками, угл.с	Плотность дислокаций в блоках, $см^{-2}$
13	$0.5 \div 6$	$20 \div 220$	$(0.2 \div 5) \cdot 10^6$
20	$2 \div 10$	$18 \div 100$	$(1 \div 10) \cdot 10^5$

Рентгенотопографические исследования свидетельствуют о наличии во всех исследованных кристаллах блочной структуры с размерами блоков в пределах $0.1 \div 10$ мм и с межблочной разориентацией $18 \div 500''$. Размер блоков и разориентация между ними зависят не только от способа получения кристаллов (в частности, от диаметра слитков), но и от их химического состава. Установлено, что:

1) при выращивании кристаллов методом зонной плавки с увеличением диаметра слитков (от 12 до 20 мм) их структура становится более совершенной; центральные области пластин, вырезанных перпендикулярно оси слитков, более совершенны, чем их края, а начало и середина слитков, чем их концы;

2) увеличение содержания Mn в исходном твердом растворе МРТ приводит к повышению структурного совершенства выращенных кристаллов;

3) плотность дислокаций, определенная методом рентгенотопографии, в центрах моноблоков у всех образцов в среднем на порядок ниже, чем на границах;

4) размер блоков в кристаллах МРТ в среднем в $2 \div 5$ раз больше, чем в кристаллах кадмий-ртуть-теллур (КРТ), а разориентация между ними значительно ниже (табл. 1).

Таким образом, данные рентгенотопографических исследований однозначно свидетельствуют, что структура кристаллов МРТ оказалась более совершенной, чем кристаллов КРТ, полученных в идентичных технологических условиях метода зонной плавки, что связано, по нашему мнению, со стабилизирующим влиянием атомов Mn на энергию связи Hg-Te [1].

По данным растровой электронной микроскопии образцы МРТ, вырезанные из начальных и средних частей слитков, содержат незначительное количество ($\leq 10^2$ $см^{-2}$) включений с размерами $2 \div 40$ мкм. В кристаллах МРТ, выращенных методом зонной плавки, на поверхности, свободной от включений, кроме элементов матрицы содержится кислород, количество которого увеличивается с ростом Mn в твердом растворе.

Непосредственно после выращивания кристаллы МРТ проявляли дырочный характер проводимости, при 77 К концентрация дырок составляла $p = (1 \div 10) \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$, а холловская подвижность $\mu_p = 50 \div 800$ $см^2/V \cdot с$. Изотермическим отжигом в парах Hg при температурах $T = 200 \div 280^\circ C$ удаётся изменить тип проводимости кристаллов на электронный. Как показывают результаты экспериментов по отжигу кристаллов МРТ в различных условиях, в них, как и в случае твердого раствора КРТ, основными электрически активными соб-

ственными дефектами являются вакансии Hg. Изотермический отжиг кристаллов МРТ в присутствии Mn при температурах $T = 200 \div 250^\circ\text{C}$ приводит к дырочному типу проводимости ($p \leq 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), причем с подвижностью дырок на $20 \div 50\%$ выше, чем в кристаллах p -типа проводимости, полученных в условиях двухзонного отжига в парах Hg.

В наиболее чистых кристаллах $n\text{-Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.10 \div 0.12$) при 77 К достигнуто значение холловской подвижности $\mu_n = 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при концентрации элетронов $n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Уменьшение концентрации электронов в кристаллах до уровня $n \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ сопровождается падением их подвижности до уровня $\mu_n = (3 \div 4) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ вследствие компенсации посторонних примесей собственными дефектами — вакансиями рутити.

Обсуждение экспериментальных результатов

Блок-схема установки, на которой проводились исследования, описана в работе [2]. Измерялись следующие параметры: коэффициент Холла R_H , магнитосопротивление $\Delta\rho_{xx}$. Изучались характеристики образцов p -типа проводимости, вырезанных из различных сечений слитка $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Для удобства представления и анализа поведения температурных и магнитополевых зависимостей кинетических коэффициентов рассмотрим каждый из исследованных образцов в отдельности.

Образец 1. Анализируя зависимость $R_H = f(T)$, отметим появление локального максимума при $T = 4.2 \text{ К}$ (рис. 2). Такого типа аномалии наиболее отчетливо проявляются у полупроводников (правда, у бесщелевых) с доминирующим вкладом в электропроводность носителей примесной зоны [3]. При этом характерным для таких образцов является возрастание магнитосопротивления по мере понижения температуры, что мы и наблюдаем на образце 1 (рис. 3, кривые 1, 2). Второй особенностью зависимости $R_H = f(T)$ является возрастание величины R_H , сопровождающееся сменой знака. Как известно [4], такое поведение $R_H = f(T)$ связывается с переходом вещества из парамагнитной фазы (ПФ) в фазу спинового стекла (ФСС). Второй максимум на зависимости $R_H = f(T)$ при $T = 2.1 \text{ К}$ может быть обусловлен возможным изменением вклада в проводимость зонных электронов и примесных дырок при изменении температуры [5].

Сопротивление образца ρ_{xx} по мере возрастания магнитного поля H слабо уменьшается (рис. 3, кривые 1, 2).

Таблица 2. Характеристики исследованных образцов МРТ

№ образца	Тип образца	x	$p, 10^{15} \text{ см}^{-3}$			$\mu, 10^2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	
			300 К	77 К	4.2 К	300 К	77 К
1	МРТ882-1				0.023.		
2	МРТ882-2	0.105	26.3	0.225	0.011	104	1.32
3	МРТ882-4				0.016		
4	МРТ882-6	0.115	9	3.71	0.29	210	4.33

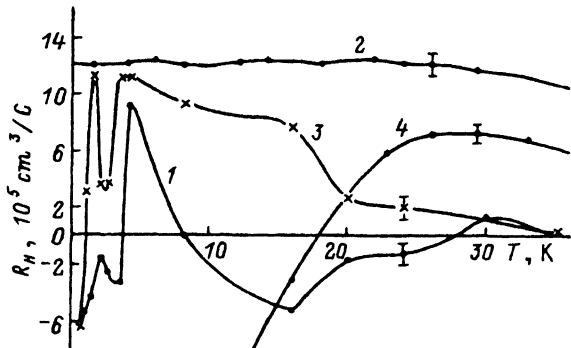


Рис. 2. Зависимость коэффициента Холла от температуры для образцов МРТ. Номер кривой соответствует номеру образца.

Образец 2. Зависимость $R_H = f(T)$ (рис. 2) соответствует аналогичным зависимостям для полупроводниковых кристаллов КРТ с высоким структурным совершенством [6]. Проводимость осуществляется по примесной зоне, и в области температур, соответствующих примесной проводимости, величина R_H остается постоянной.

Рассмотрим температурную зависимость величины ρ_{xx} в отсутствие магнитного поля ($H = 0$) и в магнитном поле $H = 12$ кЭ. В магнитном поле $H = 12$ кЭ наблюдается осцилляция с максимумом при $T = 1$ К (рис. 4). Он исчезает при уменьшении магнитного поля после нарушения неравенств: $\hbar\omega > kT$ и $q\mu_b sH < kT$. Ранее эффект таких осцилляций описан в работе [7] для узкощелевых полупроводников типа МРТ.

В отличие от образца 1 величина магнитосопротивления образца 2 возрастает по мере увеличения магнитного поля H (рис. 3, кривые 3, 4), что соответствует поведению $R_H = f(T)$ для образца 2.

Образец 3. Как и в образце 1, в данном образце наблюдается переход из ПФ в ФСС в соответствии с известной фазовой диаграммой [4] при $T = 1$ К.

Для данного образца из зависимости $\rho_{xx} = f(H)$ при $T = 4.2$ К имеет место максимум (рис. 3, кривая 5) при значении магнитного поля $H = 10$ кЭ, который является результатом одновременного действия двух механизмов — силы Лоренца и возрастания концентрации зонных

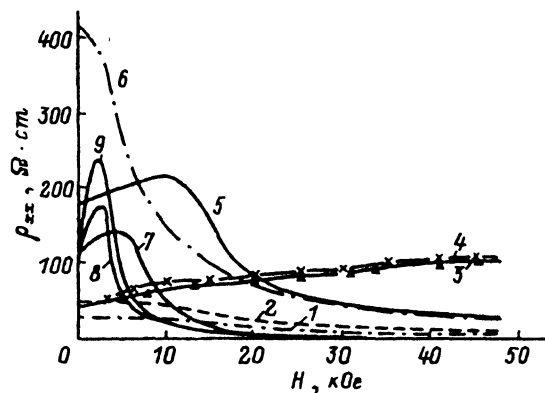


Рис. 3. Зависимость сопротивления ρ_{xx} от магнитного поля для образцов МРТ.

1, 2 — образец 1, $T = 4.2$ (1) и 0.5 К (2); 3, 4 — образец 2, $T = 4.2$ (3) и 0.5 К (4); 5, 6 — образец 3, $T = 4.2$ (5) и 0.5 К (6); (7-9) — образец 4, $T = 4.2$ (7), 1 (8) и 0.5 К (9).

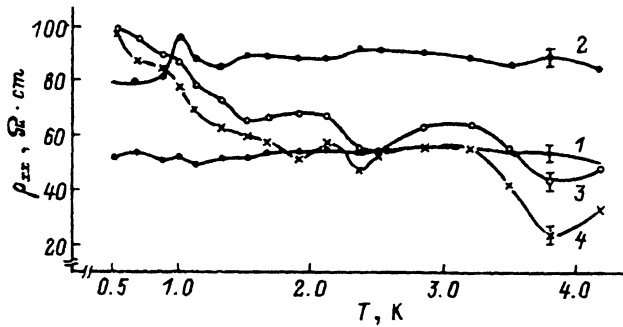


Рис. 4. Зависимость сопротивления ρ_{xx} от температуры для образцов МРТ 2 (1, 2) и 4 (3, 4).
Магнитное поле H , кЭ: 1, 2 — 0; 3, 4 — 12.

электронов вследствие перекрытия валентной зоны и зоны проводимости при увеличении H .

В интервале температур $0.5 < T < 4.2$ К наблюдаются аномальные зависимости R_H от магнитного поля (рис. 5). С ростом H абсолютная величина R_H вначале уменьшается, проходит через минимум, а затем возрастает. Такое поведение $R_H = f(H)$ характерно для так называемого эффекта «Hall dip», проявляющегося в характерном уменьшении коэффициента Холла при изменении магнитного поля, начиная с его некоторого значения [8]. Видим, что крутизна зависимости R_H увеличивается по мере понижения температуры, а положение минимума сдвигается в область больших магнитных полей. В данной температурной области вблизи фазового перехода для узкощелевого МРТ проводимость, по всей видимости, необходимо рассматривать с учетом кластерной структуры полупроводника. При этом вымораживание электронов из зоны проводимости по мере уменьшения температуры сужает область магнитных полей, где эффект существует (рис. 5, кривые 1, 2).

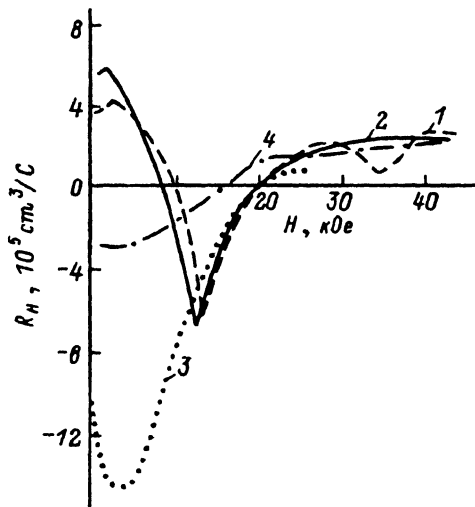


Рис. 5. Зависимость коэффициента Холла от магнитного поля для образца 3.
 T , К: 1 — 0.5, 2 — 1, 3 — 2.1, 4 — 4.2.

Образец 4. Наличие образцов p -типа проводимости с $x = 0.10 \div 0.12$ представляет интерес с точки зрения экспериментального установления факта существования единой области ФСС [9]. Действительно, для данного образца мы наблюдаем смену знака R_H при $T = 18$ К и рост R_H при дальнейшем уменьшении температуры (рис. 2). В отличие от образцов 1 и 3 здесь область уменьшения R_H занимает широкий температурный интервал (при $T = 8$ К абсолютная величина R_H увеличивается более чем на порядок). Аргументом в пользу предположения о возможном переходе в ФСС может служить тот факт, что после намагничивания образца в поле $H = 60$ кЭ и охлаждения до $T = 0.5$ К кристалл приобретает проводящие свойства (рис. 3, 4) [2].

Вид полученных для данного образца зависимостей $\rho_{xx} = f(H)$ (рис. 3, кривые 7-9) аналогичен виду зависимостей для бесщелевых полупроводников типа МРТ [10], для которых акцепторная зона расположена в зоне проводимости и является резонансной. В такой ситуации в процессе переноса заряда участвуют два типа носителей, а именно — электроны зоны проводимости и дырки валентной и акцепторной зон. Появление двух типов носителей обусловлено расположением уровня Ферми в акцепторной зоне, состояния которой попадают в разрешенные состояния зоны проводимости. По мере дальнейшего роста H величина поперечного магнитосопротивления уменьшается за счет перекрытия валентной зоны и зоны проводимости. Данные особенности у бесщелевых полупроводников объясняются в рамках модели [11], согласно которой вклад в проводимость наряду с зонными электронами вносят дырки акцепторной зоны.

Наконец, следует обратить внимание на осцилляции $\rho_{xx} = f(T)$, которые повторяются при существенном изменении магнитного поля от $H = 0$ до 12 кЭ (рис. 4, кривые 3, 4), причем величина ρ_{xx} несколько уменьшается с ростом магнитного поля.

Заключение

По данным рентгеновских исследований установлено, что выращенный кристалл МРТ имеет более совершенную структуру, чем большинство кристаллов КРТ.

Исследованы температурные и магнитополевые зависимости коэффициента Холла и магнитосопротивления образцов, вырезанных из разных частей слитка кристалла МРТ.

Установлено, что образец, вырезанный из средней части слитка кристалла МРТ, является наиболее совершенным с точки зрения структуры и по своим электрофизическим характеристикам близок к лучшим образцам КРТ.

Список литературы

- [1] A. Wall, C. Caprile, A. Fransiosi, R. Reifenberg, U. Debska. J. Vac. Sci. Technol., **4**, 818 (1986).
- [2] Е.А. Алексеев, Н.Н. Белецкий, А.А. Вертий, И.В. Иванченко, Н.А. Попенко, С.И. Тарапов. ПТЭ, вып. 5, 192 (1992).
- [3] V.H. Verbeer, G.J. Niewenhuys, H. Stoker, J.A. Mydosh. J. Phys., **39**, 917 (1978).
- [4] Н.Г. Глузман, Н.К. Леринман, Л.Д. Сабирзянова, И.М. Цидильковский, В.М. Фрасуняк. Письма ЖЭТФ, **43**, 600 (1986).
- [5] J. Guldner, C. Rigaux, A. Mycielski, J. Couder. Phys. St. Sol. (b), **81**, 615 (1977).

- [6] А.А. Вертий, И.Н. Горбатюк, И.В. Иванченко, Н.А. Попенко, О.Д. Пустыльник, И.М. Раренко, С.И. Тарапов. ФТП, **26**, 585 (1992).
- [7] О.А. Боднарук, И.Н. Горбатюк, С.В. Золотарев, О.Д. Пустыльник, И.М. Раренко, Э.Б. Тальянский. Письма ЖЭТФ, **41**, 464 (1990).
- [8] Н.Г. Глузман, Н.К. Леринман, Л.Д. Сабирзянова, О.А. Боднарук, И.Н. Горбатюк, И.М. Раренко. ФТП, **24**, 1766 (1990).
- [9] A. Mucielski, C. Rigaux, M. Menant, T. Dietl, M. Otto. Sol. St. Commun., **50**, 257 (1984).
- [10] Н.Б. Брант, В.В. Мощалков, А.О. Орлов, Л. Скрбек, И.М. Цидильковский, С.М. Чудинов. ЖЭТФ, **84**, 1059 (1983).
- [11] A.B. Davidov, B.B. Ponikarov, I.M. Tsidilkovski. Phys. St. Sol. (b), **101**, 127 (1980).

Редактор Л.В. Шаронова

A complex study of narrow-gap $p\text{-Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ semiconductors

O.A. Bondaruk, A.A. Vertiy, I.N. Gorbatyuk, I.V. Ivanchenko, N.A. Popenko, I.M. Rarenko, S.I. Tarapov

Institute of Radiophysics and Electronics, Ukrainian Academy of Sciences,
310085 Kharkov, the Ukraine

Results of experimental study of kinetic coefficients of solid solutions of semimagnetic $p\text{-Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ semiconductors are presented. The sample obtaining technology is described. Shown are temperature and magnetic field dependencies of the kinetic coefficients. Structure analysis proves that the samples possess a perfect crystalline lattice.

