

Магнитные свойства теллурида кадмия, легированного германием

© Ю.В. Шалдин[†], И. Вархульска*, Ю.М. Иванов

Институт кристаллографии Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

* Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур,
53–421 Вроцлав, Польша

(Получена 10 февраля 2003 г. Принята к печати 29 апреля 2003 г.)

В области температур 4.2–300 К выявлен значительный вклад в суммарную магнитную восприимчивость CdTe(Ge) ванфлековского парамагнетизма, обусловленный присутствием заряженных межузельных атомов Te и донорно-акцепторных пар типа $V_{Te}Ge_i$. Присутствие особенности на зависимости $\chi(T)$ при 50 К вызвано изменением зарядового состояния межузельного Te_i , вклад которого начинает конкурировать с диамагнитным вкладом, индуцированным движением вакансий по замкнутым траекториям в виде шестигранных колец. В полях до 0.15 Тл во всех образцах наблюдается магнитный гистерезис, обусловленный ориентацией магнитных кластеров во внешнем поле.

1. Введение

Создание на основе теллурида кадмия достаточно высокоомного материала, необходимого для разработки активных элементов разнообразных практических устройств [1,2], является весьма трудной, но чрезвычайно актуальной задачей материаловедения полупроводников [3]. Несомненно, что основой для ее решения должны служить достаточно четкие представления о реальной структуре CdTe. Необходимые изменения реальной структуры последнего могут быть достигнуты за счет легирования. В ряде случаев эти изменения носят принципиальный характер: т.е. отклик дефектов и их ассоциатов с вошедшей примесью на внешнее (например, магнитное поле) воздействие соизмерим с магнитной восприимчивостью кристалла–матрицы. Как нам представляется, впервые на эту возможность магнитных методов для изучения дефектных полупроводников указано в монографии [4].

Магнитные свойства дефектных кристаллов CdTe, легированных Al, In, Ga, Au, Cu, Cl и подвергнутых отжигу, были изучены в достаточно широком интервале температур [5–7]. По данным измерений был выявлен значительный вклад поляризационного парамагнетизма Ван-Флека в эффективное значение магнитной восприимчивости χ , сравнимый с самой величиной магнитной восприимчивости номинально чистого образца CdTe. Более поздние исследования образцов [7], легированных In и Cl, позволили обнаружить, во-первых, переход образцов в парамагнитное состояние при $T < 50$ К за счет резкого возрастания вклада газа парамагнитных дефектов и, во-вторых, наличие в образцах ансамблей донорно-акцепторных пар (ДАП), обменное взаимодействие между которыми приводит к эффектам магнитного насыщения. Однако прямые измерения кривых намагничивания всех перечисленных выше объектов не проводились. Такое упущение крайне удивительно, так как исходные образцы должны быть как электрически, так и магнитно неоднородны. Если методики исследований

неоднородности полупроводников в электрическом поле разработаны [8,9], то задача исследования магнитной неоднородности CdTe, обусловленной немагнитными примесями, даже не ставилась.

В отличие, например, от примесных атомов III и VII групп Периодической системы поведение атомов Ge в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ не столь очевидно. Подобная ситуация рассмотрена в [10] применительно к соединениям $A^{III}B^{V}$ и может быть обобщена применительно к CdTe. Как нам представляется, наиболее вероятно реализация трех возможных вариантов: 1) примесные атомы Ge внедряются только в кадмиевую подрешетку, т.е. ведут себя как доноры, приводя к повышению удельного сопротивления; 2) примесные атомы Ge локализуются в двух соседних узлах, образуя нейтральные ДАП; 3) атомы примеси статистически распределены в междоузлиях со всеми вытекающими из этого последствиями.

Как показывают данные измерений удельного сопротивления [11], в CdTe p -типа реализуется первый вариант, когда концентрация Ge не превышает $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Дальнейшее повышение содержания примеси не приводит к возрастанию электросопротивления образцов. Может оказаться, что при дальнейшем увеличении концентрации Ge возникающие в объеме монокристаллов ДАП за счет обменного взаимодействия группируются в случайно ориентированные вдоль кристаллографических направлений кластеры, обладающие отличным от нуля магнитным моментом.

Далее будут представлены результаты измерений кривых намагниченности в полях от 0.05 до 0.425 Тл при температурах 4.2, 77.5 и 295 К, а также величин магнитной восприимчивости образцов теллурида кадмия, легированного Ge в процессе выращивания.

2. Методика эксперимента

Для проведения исследований магнитных свойств теллурида кадмия, легированного германием, были выбраны кристаллы, выращенные методом Обреимова–Шубникова с использованием техники самозатравле-

[†] E-mail: graimo@aha.ru

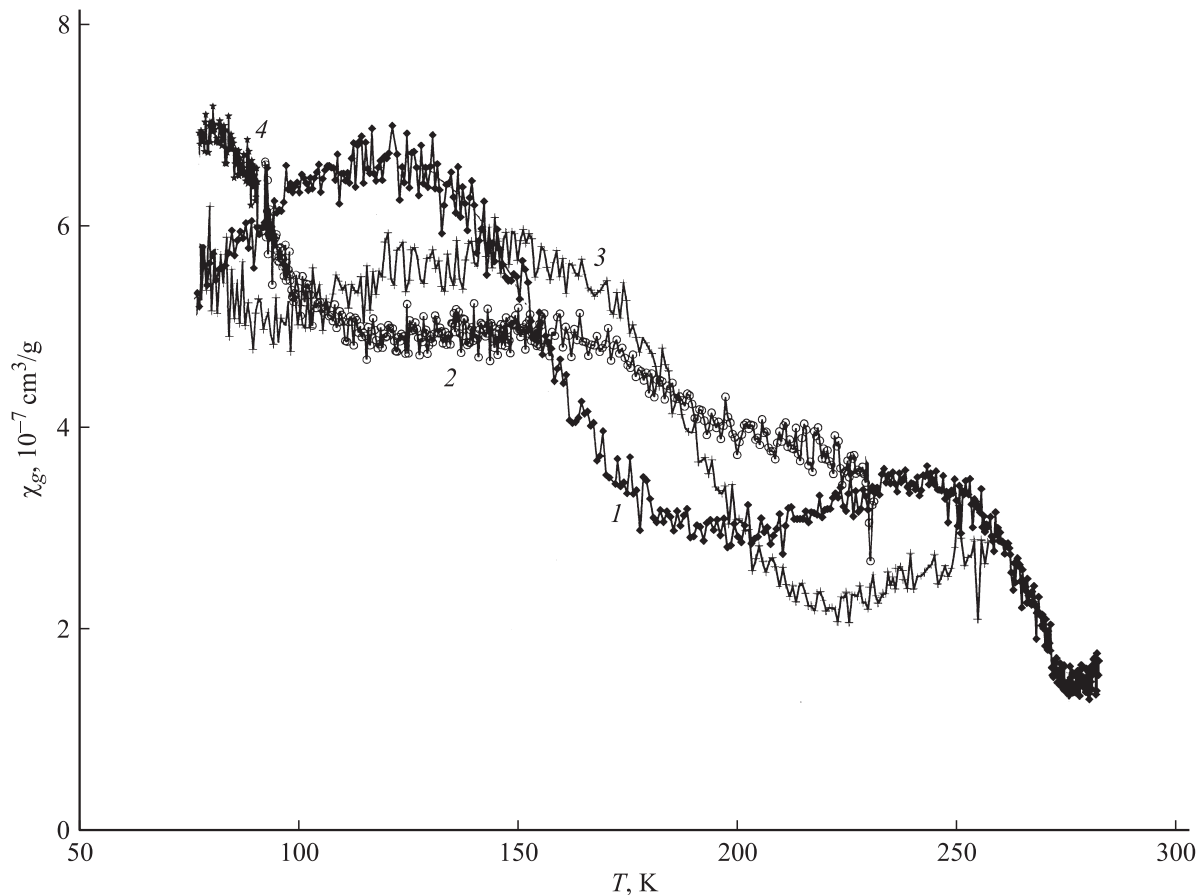


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости CdTe(Ge). Образцы охлаждались без поля до 77.3 К (1), 4.2 К через 24 ч (2), 4.2 К через 48 ч (3). Поле включалось при $T = 77.3$ К. 4 — часть зависимости при включении поля при 4.2 К, измеренной спустя 240 ч. Все измерения выполнены в режиме повышения температуры.

ния при парциальном давлении кадмия порядка одной атмосферы [12–14]. Особенность методики выращивания заключалась в том, что применялся нетрадиционный способ регулирования парциального давления пара кадмия над расплавом, обеспечивающий более точное воспроизведение состава выращенных монокристаллов. В качестве исходного материала использовалась шихта классификации „экстра“ Светловодского завода чистых металлов. Имевшиеся в нашем распоряжении технологические приемы позволяли получать монокристаллы равновесного состава с небольшим отклонением от стехиометрии в сторону Te, без преципитатов и достаточно высокого оптического качества: пропускание в диапазоне от 2 до 25 мкм на уровне 60%, поглощение на длине волны 10.6 мкм порядка 10^{-3} см $^{-1}$. Легирование кристаллов осуществлялось путем добавления в расплав лигатуры, что давало возможность получать теллурид кадмия с содержанием германия в диапазоне от $7.2 \cdot 10^{14}$ до $1.9 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Исходные образцы имели проводимость p -типа и темновое удельное сопротивление от 10^4 (для номинально чистого CdTe) до $5 \cdot 10^8$ Ом · см (за счет легирования).

Кривые намагничивания образцов CdTe(Ge) и их магнитная восприимчивость измерялись методом Фара-

дея [15] в магнитном поле до 0.425 Тл. Все измерения были выполнены на ориентированных образцах размером $2.5 \times 2.7 \times 3.5$ мм 3 и весом не более 0.3 г. В качестве регистрирующего устройства использовались весы типа Cahn-1000 Electrobalance. Ориентация образцов была выполнена по плоскостям спайности, а самое длинное ребро образца соответствовало направлению $\langle 001 \rangle$. Образцы размещались в медном контейнере, подвешенном на кевларовой нити в объеме гелиевого продувного криостата. Температура образцов контролировалась термпарой хромель–золото и задавалась терморегулятором. Чувствительность установки при указанном весе образцов составляла величину $5 \cdot 10^{-8}$ г $^{-1}$. Из-за отсутствия возможности четкой фиксации ориентации образцов приводимые далее данные следует рассматривать как усредненные в плоскости (110). Измерения намагниченности образцов проводились при температурах 4.2, 77.5 и 293 К в поле от 0.05 до 0.425 Тл. Магнитное поле включалось только после достижения самой низкой стартовой температуры. Специфика используемой экспериментальной техники не позволяла изменять направление поля и проводить измерения начиная с $H = 0$.

Измерения магнитной восприимчивости были выполнены в поле 0.3 Тл в интервале температур от 4.2

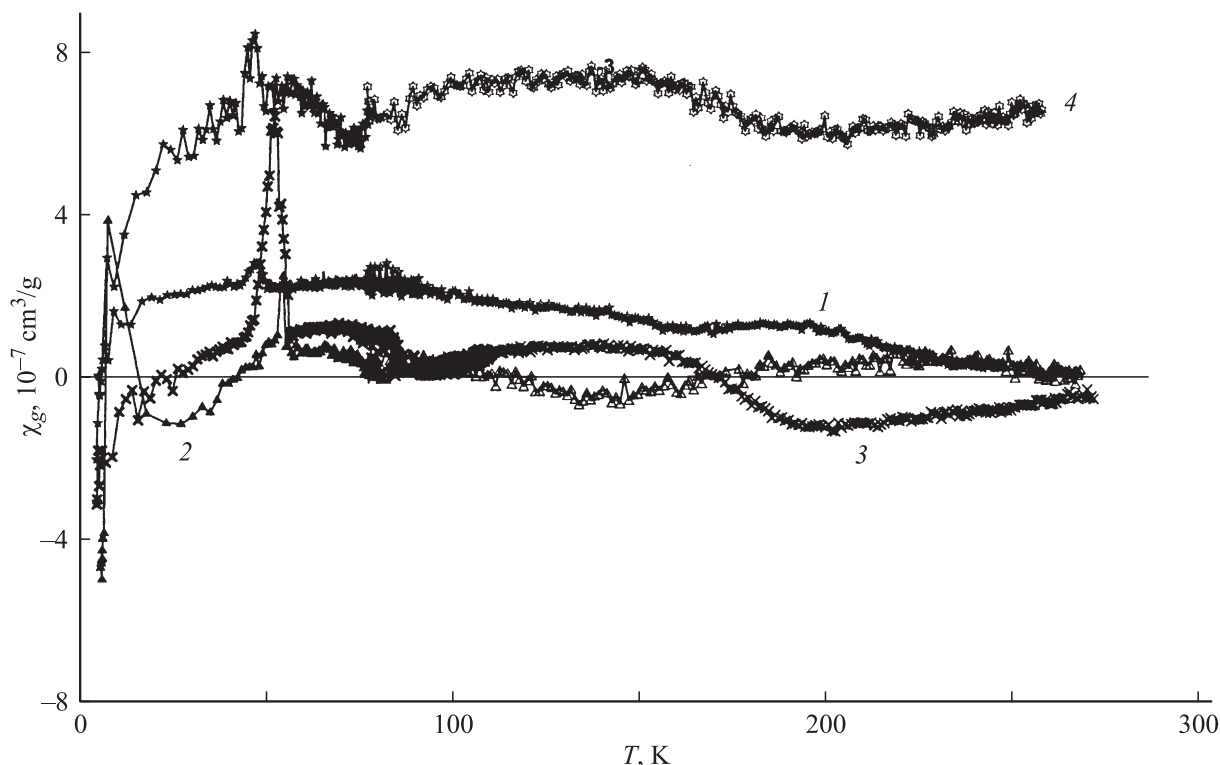


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов CdTe с различным содержанием Ge. N_{Ge} , cm^{-3} : 1 — 0, 2 — $5 \cdot 10^{15}$, 3 — $3 \cdot 10^{16}$, 4 — $2 \cdot 10^{17}$.

до 293 К. При выбранном способе измерений, когда образцы охлаждались до низких температур без поля, статическая магнитная восприимчивость обнаруживает зависимость от времени, и ее поведение необратимо [15]. Так как подобное (неэргодическое) поведение определяется в первую очередь реальной структурой образцов, были предприняты попытки оценить вклад этих процессов в суммарную ошибку измерений. С этой целью были проведены измерения магнитной восприимчивости как функции времени в интервале температур, где зависимость от T незначительна (рис. 1). Из представленных данных следует, что в объеме образцов протекают твердотельные химические реакции [3], сопровождающиеся атермической диффузией дефектов за счет, например, диамагнитоэлектрического эффекта [16], которые приводят к изменению их зарядового состояния со всеми вытекающими последствиями. Из данных эксперимента следует, что основная тенденция поведения χ сохраняется, а разброс значений достигает $\pm 15\%$.

3. Результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты, описывающие температурные зависимости магнитной восприимчивости и кривые намагниченности образцов CdTe(Ge) в магнитном поле, приведены на рис. 2 и 3. Представленные данные резко контрастируют с результатами работ [5–7]. Если в первых двух работах величины χ для образцов

CdTe:Ge практически не зависят от температуры и с увеличением концентрации Ge значения последних уменьшаются за счет вклада ванфлековского парамагнетизма, то в [7] легирующие примеси In и Cl приводят к аномалиям поведения эффективных значений $\chi(T)$, что объясняется наличием магнитных кластеров и переходом образцов (в ряде случаев) при $T < 50$ К в парамагнитное состояние. Подобное разнообразие экспериментальных данных прежде всего следует искать в особенностях дефектной структуры монокристаллов CdTe, выращенных различными методами.

Следуя [5–7], при анализе данных эксперимента будем исходить из того, что эффективные значения магнитной восприимчивости CdTe:Ge определяются самой диамагнитной восприимчивостью номинально чистого теллурида кадмия χ^d и магнитным вкладом неких дефектов $\Delta\chi^p$, зависящим от T и H :

$$\chi = \chi^d + \Delta\chi^p(T, H).$$

По-видимому, за χ^d можно принять значение, приводимое в [5–7] и равное $-(35.0 \pm 3.5) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$. Полагая, что величина χ^d практически не зависит ни от T , ни от H [15,17], разность величин χ и χ^d следует рассматривать как вклад дефектной подсистемы кристаллов, являющийся функцией температуры и магнитного поля. При $T = 300$ К величина $\Delta\chi^p$ достигает значений $\sim 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, т.е. вклад дефектов превышает значение χ^d (по модулю) почти в 3 раза (рис. 2).

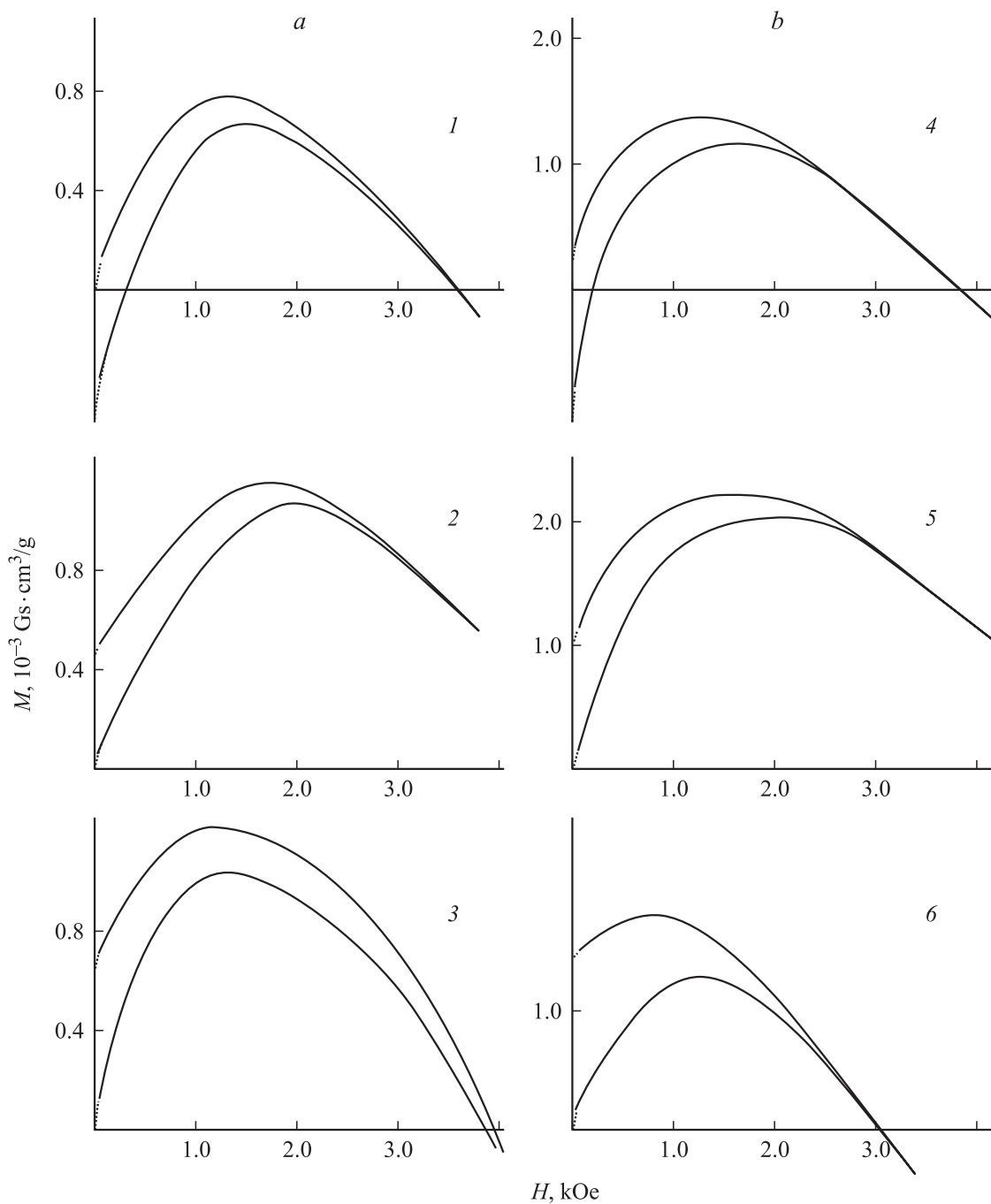


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности номинально чистого (а) и легированного германием (б) CdTe при различных температурах T , К: 1, 4 — 295, 2, 5 — 77, 3, 6 — 4.2.

В первом приближении на экспериментальной зависимости следует выделить три температурных интервала: первый — < 20 К, характеризуемый резким уменьшением величины и изменением знака χ ; второй от 20 до 70 К, в котором зависимость немонотонна; третий — > 70 К, где магнитная восприимчивость практически монотонна и, как правило, положительна. Таким образом, судя по поведению χ , в легированных образцах CdTe (с учетом собственных дефектов) имеем дело по крайней мере с тремя возможными физическими

механизмами изменения магнитной восприимчивости. Поэтому при обсуждении последних будем исходить из следующих соображений: а) образцы содержат заряженные вакансии кадмия [18], которые в процессе легирования замещаются германием с последующим образованием ($\text{Ge}_{\text{Cd}}\text{V}_{\text{Cd}}$); б) в октаэдрических пустотах структуры присутствуют не только атомы примеси, но и теллур (рис. 4).

Отличительной особенностью кристаллов со структурой сфалерита является анизотропное распределение

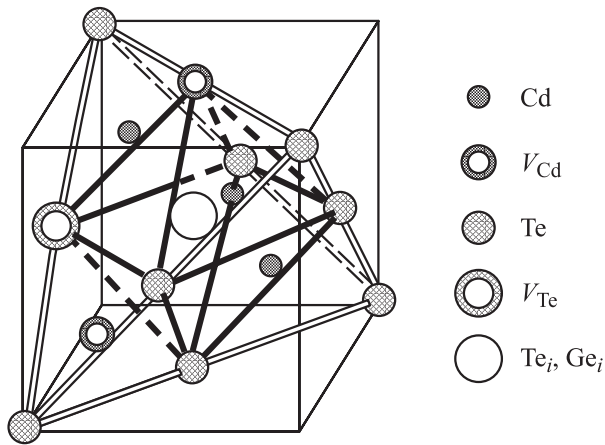


Рис. 4. Фрагмент структуры примесного CdTe со структурными дефектами.

валентных электронов по связям. В этом случае кроме ланжевенковского прецессионного диамагнетизма возникает неаддитивный вклад в суммарную восприимчивость ванфлековского парамагнетизма [17]. Наличие в теллуриде кадмия собственных дефектов и их ассоциатов с Ge при определенных условиях приводит к возникновению локальных электрических полей, что сопровождается снятием линейного по полю анизотропного вырождения электронных уровней в зоне Бриллюэна [19] и примешиванию части орбитального момента основного состояния к возбужденному. Дополнительный вклад в локальные поля может давать деформация структуры вблизи незаряженных ДАП за счет пьезоэффекта.

Легирование образцов CdTe германием на первом этапе приводит к образованию незаряженных ДАП типа $V_{Cd}Ge_{Cd}$. Как установлено в [11], при концентрации Ge примерно более $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ вхождение германия сопровождается возрастанием удельного сопротивления и, по нашим данным, незначительным изменением магнитной восприимчивости легированных монокристаллов (рис. 2) при $T = 300 \text{ К}$. При дальнейшем увеличении концентрации примеси удельное сопротивление не зависит практически от содержания последней, а суммарная магнитная восприимчивость при $T = 300 \text{ К}$ существенно возрастает по величине (рис. 2). Данные факты можно трактовать как результат вхождения германия в междоузлия с последующим изменением их зарядовых состояний при выполнении условия электронейтральности единицы объема. Такой процесс сопровождается возникновением локальных полей и, как следствие, приводит к увеличению вклада ванфлековского парамагнетизма.

С понижением температуры в интервале от 70 до 20 К неизбежно происходит изменение зарядового состояния междоузельного теллура от Te_i'' до Te_i' , а затем до нейтрального состояния за счет локализации дырок около примесных центров. В образцах с разным содержанием Ge процесс протекает с различной степенью интенсивности. Наиболее ярко данный факт проявляется в образце CdTe, содержащем примесь на уровне $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

(рис. 3, кривая 3). Подобная аномалия при той же температуре имеет место в кристаллах $PbTe(\text{In})$ [20], подтверждая тем самым присутствие ионизованных атомов Te в междоузлиях CdTe.

Для всех образцов CdTe с примесью Ge в области $T < 20 \text{ К}$ имеет место резкое изменение суммарной восприимчивости и, как результат, изменение знака χ . Нечто подобное наблюдалось в кристаллах $Pb_{1-x}Sb_xTe$, легированных индием [20], и на образцах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [21]. Поэтому есть основания полагать, что данный результат прежде всего связан с локализацией носителей около доноров и акцепторов, образующих в структуре сфалерита циклические группировки в виде колец. Подобного типа образования присущи молекулам ароматических соединений, обладающим резко выраженной анизотропией магнитной восприимчивости [17].

Примером таких колец в структуре сфалерита могут служить фрагменты в виде шестигранников, образующих в плоскостях (110) ячеистую (типа сот) структуру (рис. 5). Исключая крайний случай, когда H лежит в плоскости (110), под действием магнитного поля в ячейках индуцируются вихревые токи, направление которых, согласно правилу Ленца, приводит к возникновению магнитного поля, компенсирующего внешнее воздействие: т.е. возникает дополнительный диамагнитный момент, который значительно превосходит магнитный момент отдельных атомов. Тот факт, что в этой области температур протекает диссипативный процесс, подтверждается контрольными измерениями действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости образца $CdTe:(\text{Ge})$, содержащего германий в количестве $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (рис. 6). Детали этого явления нами исследуются.

Дополнительную информацию о магнитных свойствах легированных Ge образцов можно получить из данных исследования кривых намагничивания (рис. 3). Наличие гистерезиса (последний наблюдается и в других образцах) прежде всего свидетельствует о необратимости процессов намагничивания дефектных кристаллов CdTe, реализация которого в основном связывается нами с ориентацией магнитных кластеров во внешнем магнит-

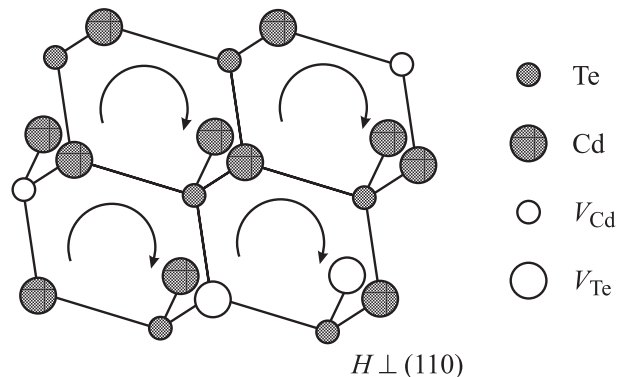


Рис. 5. Проекция фрагмента структуры CdTe на плоскость (110). Стрелками показано направление движения носителей под действием магнитного поля.

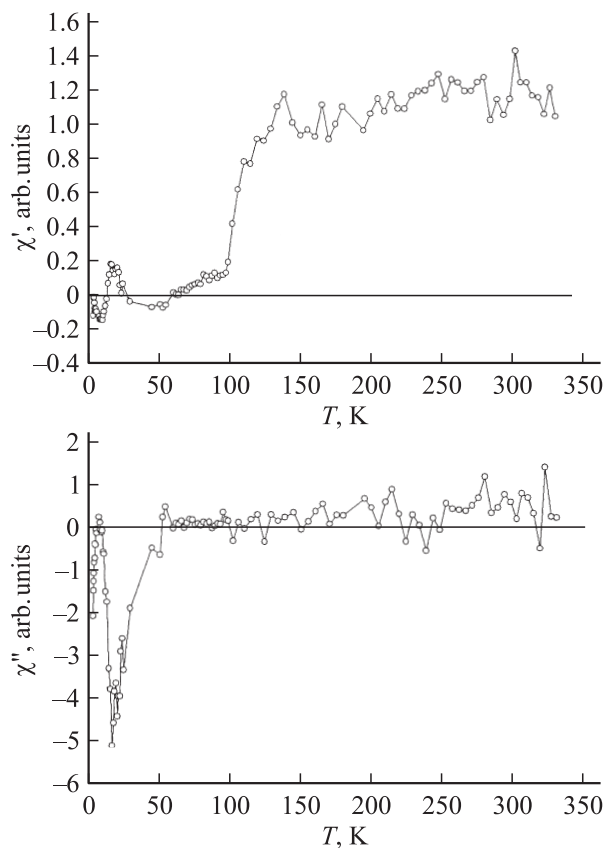


Рис. 6. Температурные зависимости действительной (χ') и мнимой (χ'') частей магнитной восприимчивости CdTe(Ge) при концентрации $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Измерения выполнены на магнитометре EХА, Oxford Inst. 1000 Гц, 20 Э А. Залесским (INTiBS Wrocław, Польша).

ном поле. Проводя аналогию с ферромагнетиком, исследованные образцы в сильном поле стремятся перейти в абсолютно устойчивое состояние с минимумом соответствующего термодинамического потенциала. В случае слабого поля в реальных образцах CdTe существует достаточно метастабильных состояний, соответствующих минимумам потенциала. Переходы между последними при фиксированных внешних воздействиях затруднены благодаря высоким потенциальным барьерам, превышающим kT . Вариации внешних воздействий изменяют условия термодинамического равновесия. Однако в отличие от ферромагнетика необратимость процессов намагничивания обусловлена только размерами структурных неоднородностей (кластеров) с произвольной ориентацией осей легкого намагничивания: т.е. намагниченность зависит от формы дефектных образований и их ориентации относительно кристаллографических направлений. В магнитных полях более 0.25 Тл образцы постепенно переходят в диамагнитное состояние, сопровождающееся насыщением намагниченности. В этой области магнитных полей производная $\partial M/\partial T$ для всех образцов практически постоянна и не зависит от концентрации легирующей примеси.

4. Заключение

Представленные результаты со всей очевидностью свидетельствуют о возможности магнитных методов для изучения реальной структуры диамагнитных кристаллов. Впервые с большой степенью вероятности показана роль межзельного Те в формировании суммарной магнитной восприимчивости. Дальнейшие шаги должны быть предприняты в направлении развития теоретических подходов в описании дефектной подсистемы кристаллов.

Список литературы

- [1] M. Hage-Ali, P. Siffert. In: *Semiconductors for Room Temperature Detector Applications*, Semiconductors and Semimetals, **43**, p. 291 (Acad. Press, 1995).
- [2] E. Rzepka, Y. Marfaing, M. Cuniot, R. Triboulet. *Mater. Sci. Eng. B*, **16**, 262 (1993).
- [3] *Физика соединений $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$* , под ред. А.Н. Георгибиани, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986) гл. 3, с. 72.
- [4] F.A. Kröger. *Chemistry of imperfect Crystals* (N.Y.: Acad. Press, 1964).
- [5] V.I. Ivanov-Omskii, B.T. Kolomiets, V.K. Ogorodnikov, Yu.V. Rud'. *Phys. St. Sol. A*, **13**, 61 (1972).
- [6] Р.Д. Иванчук, Е.С. Никонюк, А.В. Савицкий, И.Ф. Сницко. *ФТП*, **11**, 2046 (1977).
- [7] Ю.В. Шалдин. *Неорг. матер.*, **37**, 670 (2001).
- [8] Ю.В. Шалдин, Д.А. Белогуров. *ФТП*, **6**, 934 (1972).
- [9] Н.А. Клименко, В.К. Комарь, В.П. Мигаль, Д.П. Наливайко. *ФТП*, **35**, 139 (2001).
- [10] O. Madelung. *Physics of III-V Compounds* (N.Y., L., S., John Wiley & S., 1964) ch. 5, p. 257.
- [11] O. Panchuk, A. Savitsky, P. Fochuk, Ye. Nykonyuk, O. Parfenyuk, O. Shcherbak, M. Ilashchuk, L. Yatsunyk, P. Feychuk. *J. Cryst. Growth*, **197**, 607 (1999).
- [12] Ю.М. Иванов. *Неорг. матер.*, **34**, 1062 (1998).
- [13] Yu.M. Ivanov. *J. Cryst. Growth*, **194**, 309 (1998).
- [14] P. Hosch, Ju.M. Ivanov, E. Belas. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 1039 (1998).
- [15] R.M. White. *Quantum Theory of Magnetism* (B., H., N.Y., Springer Verlag, 1983) ch. 3, p. 79.
- [16] Ю.В. Шалдин. *ФТТ*, **37**, 1555 (1995).
- [17] С.В. Вонсовский. *Магнетизм* (М., Наука, 1971) гл. 12, с. 229.
- [18] R. Parmenter. *Phys. Rev.*, **100**, 573 (1955).
- [19] T. Taguchi, B. Ray. *Progr. Cryst. Growth, Charact.* **6**, 103 (1983).
- [20] A. Vasil'ev, T. Voloshok, J. Warchulska, H. Kageyama. *J. Phys. Soc. Japan*, **70**, 22 (2001).
- [21] М.Х. Рабаданов, Ю.В. Шалдин, И. Вархульска, В.К. Комарь. Тез. докл. X Нац. конф. по росту кристаллов (М., Россия, 2002) с. 86.

Редактор Л.В. Беляков

Magnetic properties of germanium-doped CdTe

Yu.V. Shaldin, I. Varhulska, Yu.M. Ivanov*

Institut of Crystallography,
Russian Academy of Sciences,
119333 Moscow, Russia

* The International Laboratory of High Magnetic fields
and Low Temperatures,
53-421 Wroclaw, Poland

Abstract A substantial contribution of the Van Vleck paramagnetic component to the total magnetic susceptibility of Ge-doped CdTe was found in the 4.2–300 K temperature range. An anomaly in the temperature dependence results from a charge state of interstitial Te whose contribution begins to compete with the diamagnetic effect due to probable vacancy migration along closed local hexagonal-shape trajectories. A hysteresis of magnetization was observed in unannealed samples in weak magnetic fields. This was connected with the orientation of magnetic clusters in the external field. The nature of the Van Vleck contribution to magnetization is discussed.