

Магнитные исследования широкозонных полупроводников $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.12, 0.21$)

© Ю.В. Шалдин[¶], И. Вархульская*, М.Х. Рабаданов, В.К. Комарь⁺

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

* International Laboratory of Strong Magnetic Fields and Low Temperature,
53-241 Wroclaw, Poland

⁺ НТК „Институт монокристаллов“ Национальной академии наук Украины,
61001 Харьков, Украина

(Получена 25 июня 2003 г. Принята к печати 9 июля 2003 г.)

Представлены результаты измерений намагниченности M и магнитной восприимчивости χ кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. В магнитном поле $H < 2 \text{ кЭ}$ обнаружен гистерезис зависимости $M(H)$, обусловленный наличием магнитных кластеров произвольной ориентации. Существенный вклад в магнитную восприимчивость вносит ван-флековский парамагнетизм, вызванный электрическими полями дефектов. Наличие аномалий зависимости $\chi(T)$ в области температур $T < 50 \text{ К}$ связано в одном случае ($x = 0.12$) с изменением зарядового состояния межузельного теллура, в другом ($x = 0.21$) — либо с парамагнетизмом невзаимодействующих дефектов, либо с антиферромагнитным упорядочением дефектной подсистемы, образованной Zn_{Cd} и Te_i . Установлено влияние отжига на магнитное состояние дефектной подсистемы в образцах.

1. Введение

Создание на базе теллурида кадмия достаточно высокоомного материала, необходимого для разработки активных элементов разнообразных устройств (например, модуляторов, детекторов и т.д.), является весьма трудной, но чрезвычайно актуальной задачей материаловедения полупроводников. Отправной точкой ее решения должны служить современные представления о реальной структуре CdTe , определяемой условиями выращивания.

Очевидно *a priori*, что широкозонные полупроводники (с шириной запрещенной зоны $E_g > 1 \text{ эВ}$) должны обладать низкой проводимостью и из-за известной особенности химической связи (два связанных электрона с противоположными спинами) быть диамагнитными. Однако реальная ситуация такова, что все соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ нестехиометричны и отклонение от идеальной структуры вызвано наличием собственных дефектов: вакансий (V_A и V_B) и межузельных атомов (A_i и B_i). Возникновение дефектов в процессе роста приводит к существенному изменению физических свойств. Поэтому установление корреляции между условиями выращивания и физическими свойствами не только представляет практический интерес, но и крайне необходимо для уточнения наших представлений о природе физических свойств реальных кристаллов.

На данном этапе наиболее полно состояние исследований дефектов, возникающих в процессе роста в кристаллах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, проанализировано в [1,2]. Особое внимание авторами [1] уделено вопросам образования и устойчивости изолированных и связанных дефектов, зарядовые состояния которых могут изменяться при внешних воздействиях. При определенных условиях (например, в области низких температур) доноры и

акцепторы становятся парамагнитными [3], а возникающие в кристаллах донорно-акцепторные пары (ДАП) могут привести к образованию своеобразных магнитных кластеров [4].

Впервые на возможность магнитных методов в исследовании дефектов указал Ф.А. Крöger [5]. В дальнейшем были исследованы магнитные свойства CdTe , легированного Ge [6,7], In и Cl [8], Zn [9], $\text{ZnO}(\text{Li})$ [10]. Результаты этих исследований позволили выявить существенные вклады ван-флековского парамагнетизма, прецессионно-ланжевенковского диамагнетизма и парамагнетизма взаимодействующих между собой ДАП в суммарную величину магнитной восприимчивости. Более того, в кристаллах $\text{CdTe}(\text{Ge})$ [11] и $\text{PbTe}(\text{In})$ [12] результаты исследований свидетельствуют о четко выраженном гистерезисе намагниченности в слабых магнитных полях.

Несомненный интерес представляют также исследования влияния изоморфных замещений на физические свойства. Установившиеся представления, что в системе CdTe-ZnTe изменение состава адекватно изменению физических свойств, поставлены под сомнение авторами работы [13], результаты которой указывают на изменение макросимметрии образцов точечной группы от $\bar{4}3m$ до $3m$ и, как следствие, возникновение по крайней мере электронного состояния образцов, разрушаемого в процессе нагрева выше температуры 450 К . Задача исследования влияния отжига на магнитные свойства $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ не ставилась.

Данной работой мы продолжаем цикл публикаций результатов измерений кривых намагничивания и магнитной восприимчивости реальных кристаллов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Далее речь пойдет о магнитных свойствах исходных и отожженных монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.12, 0.21$) в магнитных полях до $H = 4.25 \text{ кЭ}$ и температурном интервале $T = 4.2-300 \text{ К}$.

[¶] E-mail: graimo@aha.ru

2. Методика эксперимента

Объектом изучения магнитных свойств служили монокристаллы, выращенные методом Бриджмена из расплава под высоким давлением аргона [14]. В течение всего цикла получения кристалла давление внутри камеры поддерживалось на уровне 100 атм. В качестве контейнеров для загрузки шихты использовались графитовые тигли с пироуглеродным упрочняющим покрытием. Шихта состояла из предварительно синтезированного теллурида кадмия, к которому добавлялось необходимое количество кристаллического теллурида цинка, чтобы образовать тройное соединение $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с номинальным содержанием цинка в большей части были $x = 0.12$ или 0.21 . Благодаря применению многоступенчатой очистки для каждого из основных элементов все использованные компоненты перед загрузкой имели чистоту не ниже 6N.

Содержание цинка в твердом растворе измеряли методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на растровом микроскопе JEOL JSM-820 с системой рентгеновского микроанализа LINK 10000, а концентрацию посторонних примесей — методом лазерной масс-спектропии (LMS) на приборе ЕМАЛ-2. Интегральный уровень концентрации не превышал $10^{-4}\%$ по массе для 75 элементов. Степень структурного совершенства кристаллов контролировали методом рентгеновской дифракции (XRD) на двухкристалльном рентгеновском дифрактометре на базе стандартного ДРОН-3. Согласно полученным данным, в исходных образцах отсутствовали малоугловые границы и двойники, а средняя полуширина кривой дифракционного качания была равна 16–20 угл.с. Исследование вольт-амперных характеристик образцов с омическими контактами показало, что образцы даже без легирующих добавок имели высокое удельное сопротивление — в диапазоне от 10^{10} до 10^{11} Ом · см.

Рентгеноструктурные исследования (дифрактометр Enraf-Nonius, MoK_{α} -излучение, $\sin \theta/\lambda < 1.14 \text{ \AA}^{-1}$) при комнатной температуре были выполнены на сферических образцах смешанных кристаллов $CdTe-ZnTe$. При уточнении атомных моделей структуры авторы исходили из предположения, что распределение атомов замещения в образцах имеет случайный характер. В этом случае согласно биномиальному распределению имеем, что вероятность образования координационных тетраэдров типа $[TeCd_3Zn]$ и $[TeCd_2Zn_2]$, например, при $x = 0.21$ равна соответственно 0.41 и 0.17. Так как локальная симметрия таких тетраэдров соответствует точечным группам $3m$ и $mm2$, упаковка мезотетраэдров в элементарную ячейку должна удовлетворять соотношениям симметрии, соответствовать минимуму термодинамического потенциала, а суммарный дипольный момент должен быть равен нулю. Обработка данных прецизионного дифракционного рентгеновского эксперимента с большой степенью достоверности указывает на расщепление позиции Zn вдоль кристаллографических направлений $\langle 111 \rangle$ (рис. 1).

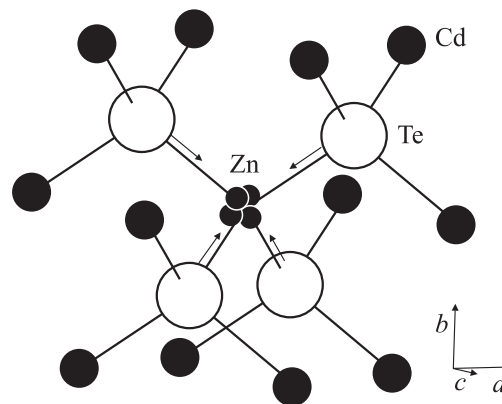


Рис. 1. Наиболее вероятный вариант расщепления позиции атомов цинка в решетке $CdTe$.

Вычисления одночастичных потенциалов атомов в моделях с разупорядочением показали, что только для атомов Zn получается многоминимумный потенциал с энергетическими барьерами, сравнимыми с kT (k — постоянная Больцмана). Данный факт означает, что в образце могут возникать кластеры, группирующиеся в домены, размеры которых, по-видимому, определяются условиями выращивания образцов. Таким образом, результаты обработки рентгеновского эксперимента не противоречат факту обнаружения спонтанной поляризации кристаллов $CdTe-ZnTe$ [13]. Возникающие при этом локальные электрические поля приводят к перемешиванию энергетических уровней валентных электронов и вследствие этого процесса к возникновению, как минимума, дополнительного вклада парамагнетизма Ван-Флека в суммарную магнитную восприимчивость [8,10,11].

Исходные образцы в виде пластинок, ориентированных вдоль направления $\langle 111 \rangle$, изготавливались из слитков (буль). Для проведения магнитных измерений пластинки разрезались на параллелепипеды размером $3.0 \times 3.0 \times 3.5 \text{ мм}^3$. Образцы в медном контейнере подвешивались на кевларовой нити в объеме гелиевого продувного криостата, размещенного между полюсами постоянного магнита со специальными наконечниками. В качестве регистрирующего устройства использовались электронные весы Cahn (Electrobalanc-1000). Все измерения магнитной восприимчивости и кривых намагничивания были выполнены в режиме повышения температуры. Чувствительность установки при массе образцов $\sim 0.3 \text{ г}$ была $\sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$. Из-за трудности четкой фиксации образцов относительно направления магнитного поля представленные результаты являются усредненными в плоскости (111) . Измерения намагничивания образцов проводились при температурах $T = 4.2, 77.5$ и 293 К в магнитном поле от 0.05 до 4.25 кЭ. Конструкция установки не позволяла изменять направление магнитного поля H . В дальнейшем измеренные образцы подвергались отжигу в муфельной печи при 450 К в течение 2 ч, затем монтировались в объеме криостата, охлаждались, и процесс измерений опять повторялся.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Результаты измерений образцов CdTe-ZnTe, характеризующие намагниченность материала M при 4.2, 77.3 и 290 К и температурные зависимости магнитной восприимчивости χ , приведены на рис. 2 и 3. Анализируя представленные результаты, следует констатировать: а) во всех случаях, когда суммарная восприимчивость отрицательна, в полях $H < 2$ кЭ наблюдается магнитный гистерезис; б) при $H > 2$ кЭ образцы стремятся перейти в устойчивое термодинамическое равновесие с минимумом соответствующего термодинамического потенциала при условии $\partial M / \partial H < 0$; в) исключение составляет зависимость $M(H)$, соответствующая парамагнитному состоянию образца с $x = 0.21$ (рис. 2, кривая 1) с дальнейшим переходом в устойчивое термодинамическое состояние в полях более 4 кЭ; г) в полях ~ 3 кЭ значения величин магнитной восприимчивости при $T > 100$ К практически не зависят от концентрации атомов Zn; д) принципиальное различие наступает только в области низких температур.

Как уже отмечалось выше, магнитная восприимчивость реальных кристаллов складывается из магнитной восприимчивости номинально чистого образца χ^d и величин

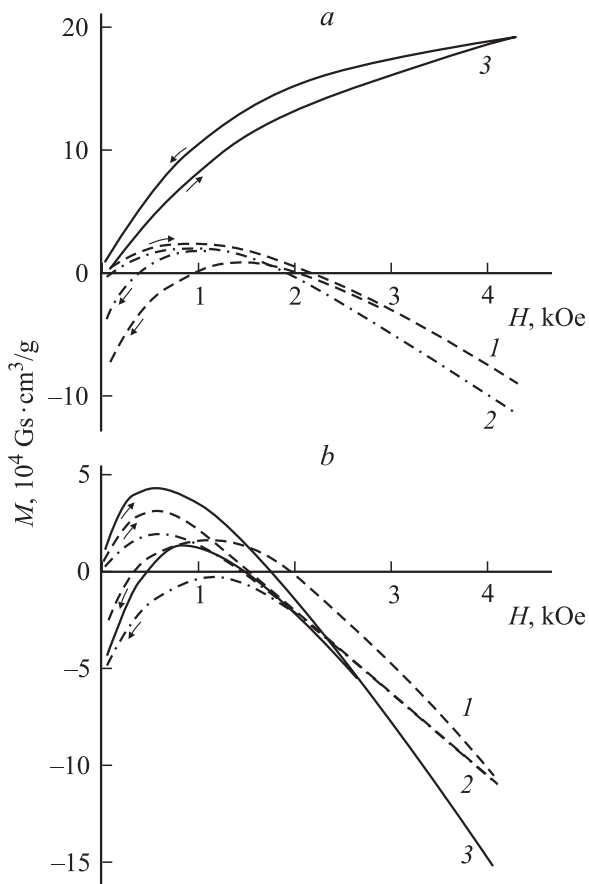


Рис. 2. Кривые намагниченности монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: a — $x = 0.12$, b — $x = 0.21$. T , К: 1 — 293, 2 — 77.3, 3 — 4.2.

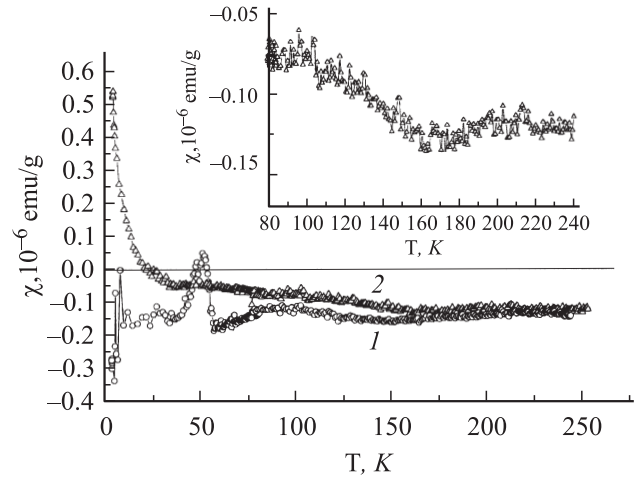


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: 1 — $x = 0.12$, 2 — $x = 0.21$. $H = 3$ кЭ. На вставке — участок зависимости 2.

ны $\Delta\chi^p$, характеризующей вклад собственных дефектов и их возможных ассоциатов с примесями. Для χ^d следует принять значение $-3.5 \cdot 10^{-7}$ см³/г, приводимое в работах [5,9]. Как показано в [4], величина χ^d практически не зависит от внешних воздействий. Тогда разность $(\chi - \chi^d)$ будет характеризовать вклад дефектов $\Delta\chi^p$ в магнитную восприимчивость исследованных образцов.

Как нам представляется, роль атомов замещения и собственных дефектов решетки двойка: с одной стороны, их присутствие приводит к деформации решетки и, как следствие, сопровождается локальными электрическими полями в пьезоэлектрике; с другой стороны, сами дефекты и их ассоциаты могут служить носителями магнитного момента в электронной подсистеме кристаллов. В исследованных кристаллах локальные электрические поля дефектов, в качестве которых следует рассматривать атомы замещения и межузельный теллур, приводят к снятию анизотропного (с учетом спин-орбитального взаимодействия) линейного по полю вырождения электронных уровней в зоне Бриллюэна [15], что неизбежно (по нашему мнению) сопровождается частичным перемешиванием орбитальных моментов основного состояния и возбужденного. Данное предположение позволяет фактически объяснить существенное различие измеренных значений величин χ и приводимых оценок в [5,9] за счет вклада ван-флековского парамагнетизма, практически также не зависящего от T . Поэтому в дальнейшем можно полагать, что наблюдаемые в эксперименте аномалии являются следствием неких магнитных взаимодействий в электронной подсистеме образцов. Непосредственным проявлением этих взаимодействий является магнитный гистерезис в полях $H < 2$ кЭ, возникающий за счет существования большого числа метастабильных состояний, обусловленных расщеплением позиций Zn в решетке. В случае полупроводников магнитный гистерезис обусловлен необратимыми процессами вращения векторов намагниченности магнитных

кластеров, образованных дефектами [4,16]. При изменении внешних воздействий (например, концентрации Zn и температуры) вяло текущий процесс вращения подавляется либо вкладом ланжевенновского парамагнетизма не взаимодействующих (при фиксированных параметрах воздействия) между собой дефектов, обладающих магнитным моментом, либо антиферромагнитным упорядочением дефектной подсистемы, образованной атомами замещения и межузельным теллуром. Эта часть зависимости описывается законом Кюри–Вейсса с постоянной $C \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Однозначно указать на тип дефектов и их концентрацию пока не представляется возможным.

На вставке к рис. 3 явно прослеживается аномалия в области 100–150 К: происходит частичное насыщение магнитной восприимчивости. При $T \approx 130 \text{ К}$ производная $\partial\chi/\partial T$ максимальна. Аналогичное явление насыщения наблюдается и в кристаллах CdTe, легированного другими примесями [9]. Все эти факты позволяют утверждать, что экспериментально выявленная аномалия связана с магнитным кластером, образованным ДАП типа $(V_{Cd}X_{Cd})$, где в качестве неконтролируемой примеси X выступают атомы Al. По нашим оценкам, вклад последних в суммарную восприимчивость при $T \rightarrow 0$ составляет $4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$.

Ситуация в образцах с меньшей концентрацией Zn напоминает приводимые в работе [11] данные для образцов CdTe, легированного германием. Наличие пика на зависимости $\chi(T)$ при $T \approx 50 \text{ К}$ рассматривается в [8] как результат изменения зарядового состояния межузельного теллура от Te_i'' до Te_i' . При дальнейшем понижении температуры носители локализуются около акцепторов, переводя последние в незаряженное состояние. Изменение зарядового состояния межузельного теллура характеризуется изменением напряженности локальных электрических полей. Естественно, что этот процесс сопровождается уменьшением вклада ван-Флекковского парамагнетизма, приводя к возрастанию (по модулю) суммарной магнитной восприимчивости в случае образцов с меньшим содержанием цинка.

Влияние отжига на эффективные значения магнитной восприимчивости исходных образцов CdTe–ZnTe иллюстрируется данными, представленными на рис. 4. Сразу же следует обратить внимание на значительные изменения зависимостей: кривые (за исключением области 50–100 К) практически идентичны. Установленный факт означает одно — вхождение в решетку атомов цинка подчиняется неким закономерностям, приводящим как к электрическому [13], так и к магнитному упорядочению дефектов типа замещения в исходных образцах. Поэтому нет ничего удивительного в том, что отжиг образцов приводит к изменению термодинамического состояния „закаленных“ образцов, именно — к минимизации термодинамического потенциала. Данный процесс сопровождается изменением зарядового состояния, по-видимому, всей дефектной подсистемы, приводя к уменьшению локальных электрических полей и, следовательно, вклада ван-Флекковского парамагнетизма в суммарное значение магнитной восприимчивости.

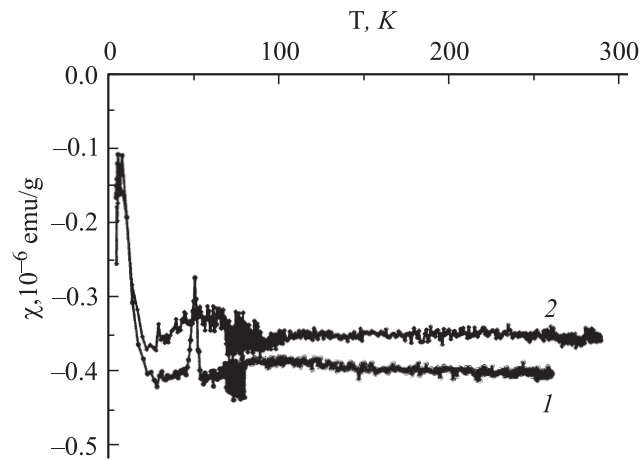


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости отожженных монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$: 1 — $x = 0.12$, 2 — $x = 0.21$. $H = 3 \text{ кЭ}$. Режим отжига: 450 К/2 ч.

Дискуссионным остается вопрос о том, какие центры ответственны за подобные электрические и магнитные взаимодействия.

Полагая аномалии $\chi(T)$ в области $T = 20\text{--}50 \text{ К}$ связанными с процессами магнитного упорядочения дефектной подсистемы образцов, можно заключить, что процесс перехода к диамагнитному состоянию образца в целом неизбежно сопровождается магнитными флуктуациями восприимчивости, наиболее заметными после отжига образцов. Так как в методе Фарадея трудно зафиксировать ориентацию образцов, различие экспериментальных данных для исходных и отожженных образцов следует искать в анизотропии протекающих в среде физических процессов.

Итак, существенное влияние на магнитные свойства исследованных кристаллов оказывают дефекты решетки: атомы замещения и межузельный теллур определяют величину ван-Флекковского парамагнетизма; наличие заряженных ДАП типа $(V_{Cd}X_{Cd})$ дает незначительный вклад в суммарное значение магнитной восприимчивости. Роль атомов замещения наиболее ярко проявляется только в области низких температур, приводя к аномальной зависимости вклада дефектов в суммарную магнитную восприимчивость кристаллов. Влияние отжига существенно изменяет температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов, приводя к увеличению по модулю эффективных значений $\chi(T)$ за счет уменьшения вклада ван-Флекковского парамагнетизма, вызванного электрическими полями дефектов.

4. Заключение

Обнаружение ван-Флекковского парамагнетизма в смешанных кристаллах CdTe–ZnTe может быть положено в основу методики изучения реальной структуры диамагнитных кристаллов. Возможности последней значительно расширяются при переходе в область температур ниже 4 К. Подобные методические разработки

крайне необходимы для понимания физических процессов, определяющих эффективность работы практических устройств, например, детекторов жесткого излучения.

Список литературы

- [1] T. Taguchi, B. Ray. Prog. Cryst. Growth Charact., **6**, 103 (1983).
- [2] *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$* , под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986) гл. 3. с. 72.
- [3] J. van Wieringen. Phil. Techn. Rev., **19**, 301 (1957/1958).
- [4] Р. Уайт. *Квантовая теория магнетизма* (М., Наука, 1985) гл. 7, с. 233 [R.M. White. *Quantum Theory of Magnetism* (Berlin, Heidelberg, N.Y., Springer Verlag, 1983)].
- [5] Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов (М.: Мир, 1969).
- [6] V.I. Ivanov-Omskii, B.T. Kolomiets, V.K. Ogorodnikov, Yu.V. Rud, V.M. Tsmots. Phys. St. Sol. (a), **13**, 61 (1972).
- [7] Р.Д. Иванчук, Е.С. Никонюк, А.В. Савицкий, И.Ф. Сницко. ФТП, **11**, 2046 (1977).
- [8] O. Panchuk, A. Savitsky, P. Fochuk, Ye. Nikonyuk, O. Parfenyuk, L. Shcherbak, M. Ilashchuk, L. Yatsunyk, P. Feychuk. J. Cryst. Growth, **197**, 607 (1999).
- [9] Ю.В. Шалдин. Неорг. матер., **37**, 671 (2001).
- [10] Ю.В. Шалдин, М.М. Мусаев, И. Вархульская. *Сб. тр. V Межд. сем. „Магнитные фазовые переходы“* (Махачкала, 2002) с. 98.
- [11] Ю.В. Шалдин, И. Вархульская, Ю.М. Иванов, М.И. Мусаев, М.Х. Рабаданов. *Сб. тр. V Межд. сем. „Магнитные фазовые переходы“* (Махачкала, 2002) с. 65.
- [12] A.N. Vasil'ev, T.N. Voloshok, J.K. Warchulska, H. Kageyama. J. Phys. Soc. Japan, **70**, 22 (2001).
- [13] В.К. Комарь, Д.П. Наливайко, А.С. Герасименко, С.В. Сулема, П.В. Матейченко. Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования, № 3, 94 (2002).
- [14] L. Benguigui, R. Weil, E. Muranevich, A. Chack, E. Fredj, A. Zunger. J. Appl. Phys., **74**, 513 (1993).
- [15] R. Parmenter. Phys. Rev., **100**, 573 (1955).
- [16] С.В. Вонсовский. *Магнетизм* (М., Наука, 1971).

Редактор Л.В. Шаронова