

Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe: новая альтернатива Hg_{1-x}Cd_xTe

© И.Н. Горбатюк, А.В. Марков, С.Э. Остапов[¶], И.М. Раренко

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 15 декабря 2003 г. Принята к печати 6 апреля 2004 г.)

Представлены исследования основных зонных параметров нового пятикомпонентного полупроводникового твердого раствора HgCdMnZnTe. Показано, что рассматриваемый материал по своим параметрам может успешно конкурировать с HgCdTe — основным материалом для инфракрасной фотоэлектроники в диапазонах 3–5 и 8–14 мкм.

1. Введение

Благодаря своим уникальным физическим свойствам Cd_xHg_{1-x}Te (КРТ) и сегодня остается основным материалом инфракрасной оптоэлектроники [1,2]. Варьированием состава твердого раствора можно получить КРТ с шириной запрещенной зоны от 0 до 1.6 эВ. Очень важным обстоятельством при этом является минимальное различие постоянных решетки между CdTe и Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te, что позволяет с успехом использовать эти материалы для создания эпитаксиальных структур. Высокая подвижность носителей заряда в КРТ позволяет разрабатывать весьма быстродействующие приборы [3].

Основным недостатком КРТ является слабость химической связи Hg–Te, которая приводит к большому числу вакансий ртути и создает проблемы с обеспечением стабильного поведения поверхностей и границ раздела в структурах. Конечно, указанные проблемы отчасти разрешимы при помощи современной технологии, однако стоимость получаемого материала при этом многократно возрастает.

Таким образом, остается актуальным поиск путей улучшения стабильности и однородности кристаллов КРТ или синтез его аналогов с более совершенной и стабильной кристаллической решеткой. Этой цели можно достичь введением в твердый раствор элементов с меньшим, чем у КРТ, ионным радиусом, что приведет к стабилизации кристаллической связи Hg–Te. Такими изовалентными элементами, в частности, являются Mn и Zn, ионные радиусы которых (1.39 и 1.3 Å) значительно меньше, чем у кадмия (1.56 Å) [4–6].

Учитывая все вышесказанное, мы считаем, что пятикомпонентный твердый раствор Cd_xMn_yZn_zHg_{1-x-y-z}Te (КМЦРТ) с незначительным содержанием марганца и цинка (1–7%) должен выгодно отличаться от КРТ: а) большей временной и термической стабильностью; б) более высоким структурным совершенством; в) лучшими свойствами поверхности и границ раздела.

Данная работа и посвящена получению КМЦРТ и исследованию его зонных параметров.

2. Изготовление кристаллов и эксперимент

2.1. Получение кристаллов

Кристаллы КМЦРТ выращивались модифицированным методом зонной плавки из предварительно синтезированных однородных поликристаллических слитков диаметром 15–20 мм и длиной 15–18 см. Для синтеза твердых растворов использовались исходные компоненты Cd, Te, Zn, Hg чистотой не меньше 99.999 мас% и Mn, чистотой 99.998 мас%, дополнительно очищенный двойной вакуумной дистилляцией.

Образцы для исследования оптических, электрофизических и механических свойств вырезались из шайб толщиной 500–600 мкм, полученных резкой слитка перпендикулярно направлению роста. Дефектный слой, образующийся при резке и шлифовке, удаляли полировкой с помощью алмазных паст АСМ 2/1, АСМ 1/0. Финишная обработка поверхности выполнялась химико-механической полировкой [7]. После роста все кристаллы имели *p*-тип проводимости.

2.2. Исследование микротвердости

Качественным свидетельством улучшения связи Hg–Te и стабилизации кристаллической решетки материала в присутствии Mn и Zn может служить увеличение микротвердости кристаллов. И если стабилизирующее влияние цинка на кристаллическую решетку материалов типа КРТ не оспаривается, то на счет влияния марганца единого мнения не существует. Несмотря на теоретическое предсказание об увеличении энергии связи Hg–Te в присутствии Mn [8], прямых экспериментальных доказательств этому нет. Более того, авторами работы [9], изучавшими влияние марганца на механические свойства (в том числе и микротвердость) широкозонных кристаллов Cd_xMn_{1-x}Te, делается вывод о дестабилизации кристаллических связей в кристаллах A^{IV}B^{VI} в присутствии ионов Mn²⁺ в количестве 10%.

Вместе с тем авторы [10,11] наблюдали рост микротвердости кристаллов Cd_xMn_{1-x}Te вплоть до 40% Mn.

В связи с этим нами были проведены исследования микротвердости кристаллов КМЦРТ с различным содержанием марганца и цинка в сравнении с КРТ и

[¶] E-mail: ostap@chv.ukrpack.net

Таблица 1. Микротвердость кристаллов Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe разных составов при T = 300 К

Состав кристаллов (E _g = 0.15 эВ)	H, кг/мм ²	Состав кристаллов (E _g = 0.3 эВ)	H, кг/мм ²
Hg _{0.8} Cd _{0.2} Te	37.6 ± 1.3	Hg _{0.7} Cd _{0.3} Te	47.3 ± 1.6
Hg _{0.82} Cd _{0.16} Mn _{0.02} Te	41.0 ± 1.4	Hg _{0.73} Cd _{0.24} Mn _{0.03} Te	50.1 ± 1.6
Hg _{0.82} Cd _{0.15} Mn _{0.02} Zn _{0.01} Te	43.6 ± 1.1	Hg _{0.73} Cd _{0.23} Mn _{0.03} Zn _{0.01} Te	53.7 ± 1.0
Hg _{0.84} Cd _{0.11} Mn _{0.04} Zn _{0.01} Te	46.5 ± 0.7	Hg _{0.76} Cd _{0.17} Mn _{0.06} Zn _{0.01} Te	57.5 ± 0.95

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны исследуемых кристаллов Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe при T = 300 К

№ образца	Состав	E _g , теория (2)	E _g , эксперимент
1	x = 0.215, y = 0.031, z = 0.02	0.301	0.291
2	x = 0.212, y = 0.04, z = 0.02	0.321	0.332
3	x = 0.178, y = 0.02, z = 0.01	0.260	0.257

Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe, с приблизительно одинаковой шириной запрещенной зоны. Исследования проводились методом Виккерса при комнатной температуре. Результаты, суммированные по 12–15 измерениям, представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, даже при росте содержания ртути (от 80% до 84% в случае E_g = 0.15 эВ и от 70% до 76% в случае E_g = 0.3 эВ) микротвердость исследованных кристаллов растет как с увеличением содержания цинка, так и марганца. Такие результаты, несомненно, свидетельствуют об укреплении кристаллической решетки ртутьсодержащих материалов типа КРТ в присутствии небольших (до 5%) количеств как Zn, так и Mn.

2.3. Определение ширины запрещенной зоны

Ширина запрещенной зоны полученных кристаллов определялась из кривых оптического поглощения, представленных на рис. 1, и из температурной зависимости

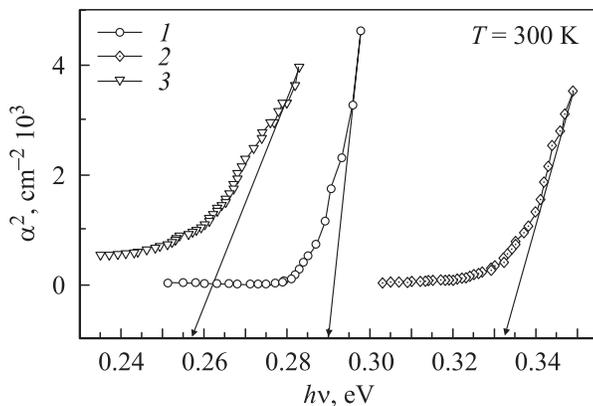


Рис. 1. Спектры оптического поглощения для трех образцов Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe: 1 — x = 0.215, y = 0.031, z = 0.02; 2 — x = 0.212, y = 0.04, z = 0.02; 3 — x = 0.178, y = 0.02, z = 0.01.

постоянной Холла и электропроводности. Полученные результаты хорошо коррелируют друг с другом.

Определенные таким образом значения ширины запрещенной зоны для трех образцов (см. рис. 1) составляли: для образца 1 — E_g = 0.291 эВ, для образца 2 — E_g = 0.332 эВ, для образца 3 — E_g = 0.257 эВ.

3. Теоретические расчеты

Основные зонные параметры 5-компонентного твердого раствора Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe рассчитывались с помощью метода, описанного в [12], когда произвольный зонный параметр многокомпонентного твердого раствора может быть представлен композицией двух его составляющих. Для четырехкомпонентного твердого раствора любой зонный параметр A может быть представлен как

$$A(\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}) = 0.5A(\text{Hg}_{1-u}\text{Cd}_u\text{Te}) + 0.5A(\text{Hg}_{1-w}\text{Mn}_w\text{Te}), \quad (1)$$

где u = 2x, w = 2y. В соответствии с этим методом ширина запрещенной зоны Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe вычислялась следующим образом:

$$E_g(\text{Hg}_{1-x-y-z}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}) = 0.5E_g(\text{Hg}_{1-x-2y}\text{Cd}_x\text{Mn}_{2y}\text{Te}) + 0.5E_g(\text{Hg}_{1-x-2z}\text{Cd}_x\text{Zn}_{2z}\text{Te}). \quad (2)$$

Рассчитанные по формуле (2) значения ширины запрещенной зоны сравнивались с экспериментальными данными при комнатной температуре. Результаты представлены в табл. 2.

Как видим, и в случае 5-компонентного твердого раствора предложенный метод расчета зонных параметров показывает хорошее согласие с экспериментом.

Отсчитывая энергию от дна зоны проводимости, для концентрации электронов в зоне проводимости можно записать, в согласии с моделью Кейна [13]:

$$n = \frac{2N_c}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2}(1+z/\Phi)^{1/2}(1+2z/\Phi) dz}{1 + \exp(z - \eta)}, \quad (3)$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, $\Phi = E_g/k_B T$ — приведенная ширина запрещенной зоны, $\eta = F/k_B T$ — приведенная энергия Ферми. В этом случае эффективная масса электронов у дна зоны проводимости описывается выражением

$$m_e^* = m_0 \left[1 + E_P \frac{E_g + 2\Delta/3}{E_g(E_g + \Delta)} \right]^{-1}. \quad (4)$$

Здесь $E_P = 2m_0 P^2/\hbar^2$ и обычно в полупроводниках типа КРТ составляет величину 18–19 эВ, Δ — величина спин-орбитального расщепления зон. Значения Δ , как правило, выбираются из диапазона 0.95–1.08 эВ [4,13].

Концентрация дырок в валентной зоне вычислялась стандартным образом:

$$p = 4\pi \left(\frac{2k_B T m_{hh}^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta + \Phi), \quad (5)$$

где m_{hh}^* — эффективная масса тяжелых дырок, $F_{1/2}(\eta + \Phi)$ — функция Ферми–Дирака. Значения E_P и спин-орбитального расщепления Δ , а также эффективная масса тяжелых дырок при расчетах принимались равными: $E_P = 18$ эВ, $\Delta = 1$ эВ, $m_{hh}^* = 0.55m_0$.

Эффективная масса электронов в КМЦРТ в случае полного вырождения рассчитывалась следующим образом [13]:

$$\left(\frac{m_e^*}{1 - m_e^*} \right)^2 = 32.5 \cdot 10^{-32} E_g^2 / P^4 + 8.27 \cdot 10^{-30} n_i^{2/3} / P^2, \quad (6)$$

где P — матричный элемент оператора момента импульса, n_i — собственная концентрация. Поскольку мы принимали $E_P = 18$ эВ, следовательно $P = 8.28 \cdot 10^{-8}$ эВ·см. Такое значение P получено из наилучшего совпадения результатов расчетов с экспериментальными данными. Следует отметить, что величины $P = (8.2-8.5) \cdot 10^{-8}$ эВ·см являются обычными для полупроводников типа КРТ [4].

4. Обсуждение результатов

Результаты расчетов концентрации собственных носителей n_i в сравнении с экспериментом представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными значениями в области собственной проводимости. Особый интерес, на наш взгляд, представляет образец

$\text{Hg}_{1-x-y-z}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ с $x = 0.14$, $y = 0.014$, $z = 0.01$, поскольку, судя по значениям концентрации и характеру кривой, область собственной проводимости простирается у него вплоть до 100 К, что в свою очередь говорит о малом содержании дефектов и, соответственно, о качестве полученных кристаллов КМЦРТ. Рассчитанные зависимости $n_i(T)$ для остальных исследованных образцов также демонстрируют хорошее согласие с экспериментом, однако область собственной проводимости появляется на экспериментальных кривых в этих образцах лишь при $T > 180$ К.

Для сравнения на рис. 2 представлены температурные зависимости концентрации собственных носителей для $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ (кривая А) и $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ (кривая В), рассчитанные по эмпирической формуле для концентрации собственных носителей в КРТ [14]. Как видим, образец $\text{Hg}_{1-x-y-z}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ ($x = 0.14$, $y = 0.014$, $z = 0.01$) по концентрации собственных носителей соответствует $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, хотя по ширине запрещенной зоны — $\text{Hg}_{0.817}\text{Cd}_{0.183}\text{Te}$. Аналогично $\text{Hg}_{1-x-y-z}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ ($x = 0.21$, $y = 0.025$, $z = 0.012$) соответствует по кон-

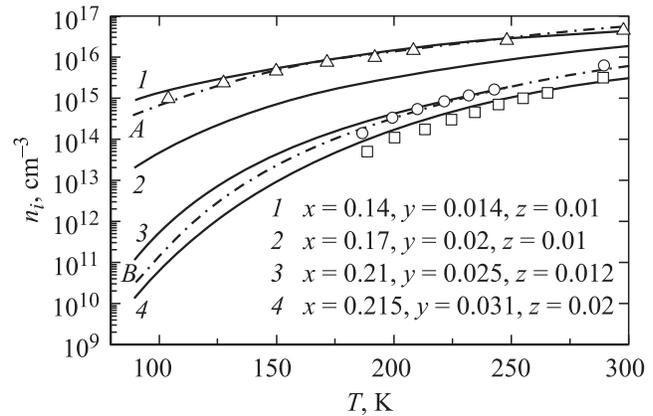


Рис. 2. Температурные зависимости собственной концентрации в образцах $\text{Hg}_{1-x-y-z}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ разных составов. Штрихпунктирные кривые — расчет для твердых растворов: А — $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$; В — $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$.

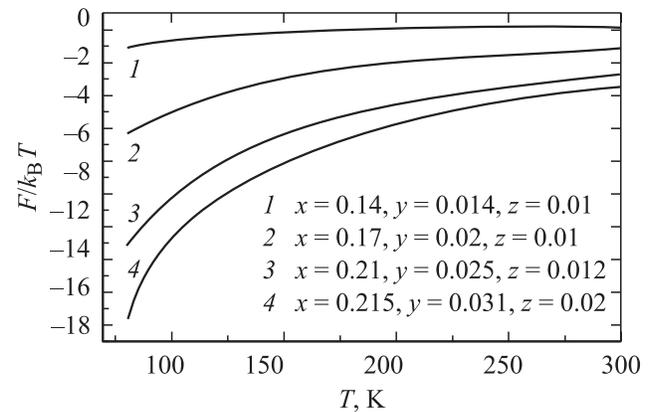


Рис. 3. Температурные зависимости приведенного уровня Ферми для исследованных кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y-z}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$.

Таблица 3. Сравнение эффективных масс электронов в кристаллах Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe и Hg_{1-x}Cd_xTe при T = 300 К

Состав кристалла КМЦРТ	E _g , эВ	Концентрация носителей, N, см ⁻³	m _e /m ₀ , расчет (6)	m _e /m ₀ , теория [15]	m _e /m ₀ , эксперимент [15]	Состав КРТ [15]
x = 0.14, y = 0.014, z = 0.01	0.131	2.4 · 10 ¹⁸	0.049	0.045	0.049	0.18
x = 0.166, y = 0.02, z = 0.01	0.182	6.7 · 10 ¹⁷	0.034	0.035	0.033	0.22
x = 0.16, y = 0.03, z = 0.02	0.223	2.8 · 10 ¹⁸	0.052	0.049	0.048	0.25

Примечание. В последней колонке приведены значения x для твердых растворов Cd_xHg_{1-x}Te с близкими величинами E_g.

Таблица 4. Сравнение эффективных масс электронов в кристаллах Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe и Hg_{1-x}Mn_xTe при T = 300 К

Состав кристалла КМЦРТ	E _g , эВ	Концентрация носителей, N, см ⁻³	m _e /m ₀ , расчет (6)	m _e /m ₀ , теория [16]	m _e /m ₀ , эксперимент [16]	Состав МРТ [16]
x = 0.092, y = 0.01, z = 0.01	0.054	1.5 · 10 ¹⁷	0.019	0.019	0.0162	0.06
x = 0.14, y = 0.014, z = 0.01	0.131	6.0 · 10 ¹⁶	0.017	0.0194	–	0.09
x = 0.16, y = 0.015, z = 0.01	0.158	5.5 · 10 ¹⁷	0.031	0.0345	0.036	0.1

Примечание. В последней колонке приведены значения x для твердых растворов Hg_{1-x}Mn_xTe с близкими величинами E_g.

центрации Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te, а по ширине запрещенной зоны — Hg_{0.72}Cd_{0.28}Te.

Таким образом, концентрация собственных носителей в КМЦРТ несколько меньше, чем у КРТ при равных значениях ширины запрещенной зоны.

На рис. 3 показано поведение уровня Ферми для исследованных кристаллов. Видно, что практически все исследованные кристаллы не вырождены, за исключением КМЦРТ состава x = 0.14, y = 0.014, z = 0.01, уровень Ферми которого при T > 170 К попадает в зону проводимости. Такое поведение неудивительно, поскольку по ширине запрещенной зоны, как уже отмечалось, он соответствует Hg_{1-x}Cd_xTe (x = 0.183), поэтому и должен вести себя подобным образом.

Представляется интересным также сравнить эффективные массы КМЦРТ и КРТ для кристаллов с одинаковой шириной запрещенной зоны. В табл. 3 показаны результаты расчетов в сравнении с данными [15] при комнатной температуре. Из таблицы можно заключить, что эффективная масса электронов в КМЦРТ несколько больше, чем в КРТ, причем с увеличением содержания марганца и цинка разница возрастает. Это согласуется с выводом, сделанным в [16] при сравнении эффективных масс электронов в растворах MnHgTe (МРТ) и КРТ. Сравнение наших расчетов с результатами [16] при T = 300 К показано в табл. 4. Видно, что эффективные массы электронов в КМЦРТ несколько меньше (примерно на 15%), чем у МРТ. Что касается значительных расхождений для образцов с E_g = 0.054 эВ, то и в работе [14] наблюдается аналогичное несовпадение теории с экспериментом, причем также в большую сторону. Причина, по-видимому, заключается в том, что данная теория плохо работает при приближении E_g к нулю.

Таким образом, введение марганца и цинка в твердый раствор КРТ приводит не только к увеличению микротвердости четырех- и пятикомпонентного материала, но и к уменьшению концентрации собственных носителей и увеличению эффективной массы электронов.

5. Заключение

Таким образом, в данной работе получены следующие результаты.

1. Методом модифицированной зонной плавки получены монокристаллы нового полупроводникового твердого раствора Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe с различным содержанием Mn и Zn.

2. Исследована микротвердость полученных кристаллов. Показано, что значения микротвердости возрастают при увеличении содержания Mn и Zn в кристаллах, что свидетельствует об укреплении кристаллической решетки ртути содержащих материалов типа КРТ в присутствии небольшого (до 5–7%) количества как Zn, так и Mn.

3. Рассчитаны температурные зависимости концентрации собственных носителей в Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe. Показано хорошее согласие расчетов с экспериментом в области собственной проводимости. Данная теория может применяться в диапазонах составов: x ≲ 0.3, y ≲ 0.1, z ≲ 0.1 и температур 50 ≲ T ≲ 300 К.

4. Рассчитаны эффективные массы электронов в невырожденном и вырожденном материале. Показано, что увеличение содержания марганца и цинка в твердом растворе приводит к увеличению эффективной массы электронов и уменьшению концентрации собственных носителей.

Список литературы

- [1] J. Piotrowski, A. Rogalski. Sensors Actuators, **A67**, 146 (1998).
- [2] M.A. Kinch. J. Electron. Mater., **29**, 809 (2000).
- [3] A. Rogalski. Infr. Phys. Technol., **43**, 187 (2002).
- [4] A. Rogalski. Infr. Phys., **31**, 117 (1991).
- [5] A. Rogalski. Progr. Quant. Electron., **13**, 299 (1989).
- [6] Н.Г. Глузман, Н.К. Леринман, Л.Д. Сабирзянова и др. ФТП, **23**(6), 1032 (1989).

- [7] Н.Д. Раранский, И.М. Раренко, В.П. Шафранюк и др. *Тез. докл. III Совец. по межвузовской комплексной программе „Рентген“* (Черновцы, Россия, 1989) с. 174.
- [8] A. Wall, C. Captile, A. Franciosi. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 818 (1986).
- [9] R. Grangler, A. Lasbley, S. Rolland, C.M. Petlefier, R. Triboulet. *J. Cryst. Growth*, **88**, 682 (1988).
- [10] I.Rarenko, E. Rybak, Y. Stetsko, Z. Zakharuk. *EMRS Spring Meeting* (Strasbourg, Germany, 1995) Abstracts D-III, p. 409.
- [11] P.M. Bridenbaugh. *Mater. Lett.*, **3** (7,8), 287 (1985).
- [12] О.А. Бондарук, А.В. Марков, С.Э. Остапов и др. *ФТП*, **34** (4), 430 (2000).
- [13] J.J. Schmit. *J. Appl. Phys.*, **41** (7), 2876 (1970).
- [14] J.R. Lowney, D.G. Seiler, C.L. Littler, I.T. Yoon. *J. Appl. Phys.*, **71** (3), 1253 (1992).
- [15] И.М. Несмелова. *Оптические свойства узкощелевых полупроводников* (Новосибирск, Наука, 1992).
- [16] И.М. Несмелова. *ФТП*, **37** (11), 1296 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

HgCdMnZnTe: a new alternative to HgCdTe

I.N. Gorbatyuk, A.V. Markov, S.E. Ostapov, I.M. Rarenko

Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract This paper presents a theoretical and experimental investigation of basic band parameters of a new five-component HgCdMnZnTe semiconductor solid solution. It has been shown that the material in question can compete by its parameters with HgCdTe, a basic material for IR photoelectronics, over the 3–5 μm and 8–14 μm ranges.