

Исследование основных зонных параметров HgMnZnTe

© С.Э. Остапов[¶], В.М. Фрасуняк, В.В. Жихаревич

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

(Получена 30 ноября 2009 г. Принята к печати 22 декабря 2009 г.)

Представлены результаты теоретического и экспериментального исследования основных зонных параметров многокомпонентных твердых растворов HgMnZnTe. Предлагаются эмпирические формулы для вычисления ширины запрещенной зоны и концентрации собственных носителей в параболическом приближении в широком диапазоне температур и составов. Результаты теоретического исследования хорошо согласуются с экспериментальными и литературными данными.

1. Введение

Благодаря своим уникальным физическим свойствам $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (кадмий–ртуть–теллур, КРТ) и сегодня остается основным материалом инфракрасной оптоэлектроники [1,2]. Варьированием состава можно получить КРТ с шириной запрещенной зоны от 0 до 1.6 эВ. Очень важным обстоятельством при этом является минимальное различие постоянных решетки CdTe и $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, 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 актуальной задача поиска путей повышения стабильности и однородности кристаллов КРТ или синтеза его аналогов с более совершенной и стабильной кристаллической решеткой. Цели можно достичь введением в твердый раствор элементов с меньшим, чем у элементов 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 по сравнению с кадмием (1.56 Å) [4–6].

Вместе с тем физические свойства твердых растворов, одновременно содержащих марганец и цинк, $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$, изучены очень мало. В работе [7] показана возможность его получения и исследованы магнитооптические явления в этом материале. В [8] исследованы электрофизические и оптические свойства, определена ширина запрещенной зоны E_g и предложена эмпирическая формула для E_g $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$. Однако в этой работе не проведено тщательного сравнения предложенной формулы с экспериментом и результата-

ми других авторов, так что вопрос о ширине запрещенной зоны требует дополнительных исследований.

Данная работа и посвящена изучению ширины запрещенной зоны $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ и сравнению полученных результатов с экспериментальными и литературными данными.

2. Приготовление образцов и эксперимент

Твердые растворы $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ ($y \leq 0.15$, $z \leq 0.11$) получались совместным сплавлением высокочистых компонентов в печи резистивного нагрева T40/60, которая давала возможность перемешивать шихту в процессе сплавления. Поскольку диаграмма фазового равновесия четырехкомпонентного твердого раствора HgMnZnTe не исследована, температурные режимы синтеза подбирали экспериментально. Например, для состава с $z = 0.1$, $y = 0.1$ температура синтеза составляла 830°C, что позволило получить однородный твердый раствор без пор, раковин и следов непрореагировавших компонентов. Монокристаллы HgMnZnTe получались методом Бриджмена со скоростью передвижения фронта кристаллизации 1 мм/ч. Рентгеновские и металлографические исследования подтвердили однофазность полученных кристаллов. Отсутствие включений второй фазы подтверждается также результатами исследования статической магнитной восприимчивости.

Контроль состава и однородности распределения компонентов осуществляли на основании магнитной восприимчивости и плотности образцов аналогично тому, как это описано в работе [8]. Погрешность определения состава такими методами по нашим оценкам не превышала ± 0.005 .

Магнитную восприимчивость (χ) измеряли методом Фарадея в интервалах температур $T = 77–300$ К и магнитных полей 0.05–0.9 Тл. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что зависимости χ от магнитного поля в исследованных образцах не наблюдается. В предположении статистического распределения ионов марганца в кристаллической решетке полупроводника их концентрация определяет парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость. Магнитная восприимчивость

[¶] E-mail: sergey.ostapov@gmail.com

Параметры кристаллов $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ E_g , эВ

№ образца	y (Mn)	z (Zn)	E_g , эВ			
			$T = 295 \text{ K}$		$T = 80 \text{ K}$	
			эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
1	0.05	0.1	0.25	0.247	0.2	0.197
2	0.07	0.06	0.22	0.221	0.17	0.17
3	0.08	0.11	0.36	0.366	0.33	0.332
4	0.12	0.10	0.43	0.466	0.41	0.449
5	0.14	0.10	0.46	0.524	0.45	0.518

Примечание. Расчет проведен по формуле (4).

ионов марганца (χ_{Mn}) в образцах $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ вычислялась следующим образом:

$$\chi_{\text{Mn}} = (\chi - \chi_0), \quad (1)$$

где χ и χ_0 — соответственно магнитные восприимчивости образцов $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ и $\text{Hg}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ с примерно одинаковыми концентрациями носителей заряда. В интервале температур $T = 77\text{--}300 \text{ K}$ магнитная восприимчивость χ_{Mn} описывается законом Кюри–Вейсса:

$$\chi_{\text{Mn}}(T) = \frac{g^2 \mu_B^2 N_A S(S+1)}{3kM(T-\theta)} y. \quad (2)$$

Здесь $g = 2$ — фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора, $S = 5/2$ — значение спина иона Mn, N_A — число Авогадро, M — молекулярная масса $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$, y — содержание парамагнитных ионов Mn, θ — парамагнитная температура Кюри–Вейсса. С помощью равенства (2) и значений θ , полученных экстраполяцией прямолинейных участков зависимости $\chi_{\text{Mn}}^{-1}(T)$ к оси температур, определено содержание марганца в исследованных образцах (см. таблицу).

Концентрация цинка в образцах определялась с помощью измерений плотности образцов. При этом для вывода эмпирической зависимости плотности кристаллов $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ от состава использовался метод, предложенный в [9], когда произвольный параметр многокомпонентного твердого раствора можно представить в виде линейной суперпозиции аналогичных параметров трехкомпонентных полупроводников.

Использование такой методики, а также зависимостей плотностей $\rho(y)$ и $\rho(z)$ для тройных систем дает принципиальную возможность определить выражение для плотности $\rho(y, z)$ кристаллов $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$. В первом приближении (линейная суперпозиция $\rho(y)$ и $\rho(z)$) для $\rho(y, z)$ можно записать:

$$\rho(y, z) = 8.08 - 3.22y - 1.74z. \quad (3)$$

Экспериментально определенные значения плотностей $\rho(y, z)$ и концентрации Mn (y) позволили с помощью формулы (3) найти содержание Zn (z) в исследованных образцах (см. таблицу).

Для определения ширины запрещенной зоны четверных полумагнитных полупроводников $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ с помощью спектрометра ИКС-31 исследован край фундаментального поглощения. Для того чтобы уменьшить ошибки, обусловленные смещением полосы поглощения вследствие эффекта Бурштейна–Мосса, измерения проводили на отожженных образцах с концентрацией носителей заряда $n < 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Было замечено, что с увеличением концентрации Zn и Mn в исследованных образцах край собственного поглощения смещается в область больших энергий фотонов $\hbar\omega$, а с понижением температуры — в область меньших $\hbar\omega$, что свидетельствует об изменении ширины запрещенной зоны E_g . Значения $E_g = E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$, полученные из спектральных зависимостей коэффициента поглощения α в координатах $\alpha^2(\hbar\omega)$ для пяти исследованных образцов $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$, отображены в таблице.

Для образцов $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ были проведены также измерения коэффициента Холла и рассчитаны соответствующие значения концентраций носителей в области собственной проводимости. Гальваномагнитные эффекты были измерены в неотожженных и отожженных образцах $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ в интервалах температур $77\text{--}400 \text{ K}$ и магнитных полей $0.1\text{--}1.2 \text{ Тл}$. Образцы для измерений имели стандартную холловскую конфигурацию (при этом с целью устранения шунтирующего действия токовых контактов выдерживали требуемые соотношения между длиной и шириной образцов). Омичность токовых и потенциальных контактов проверяли путем измерений вольт-амперных характеристик.

3. Теоретические расчеты

Расчет ширины запрещенной зоны исследуемых образцов $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ был проведен исходя из предположения, отмеченного выше, а именно: параметры четверного твердого раствора замещения (в том числе и E_g) можно представить через соответствующие параметры тройных систем. Таким образом, ширину запрещенной зоны четверного твердого раствора $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ определим как линейную комбинацию E_g тройных растворов $\text{Hg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$ и $\text{Hg}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$.

Используя эмпирические формулы для ширины запрещенной зоны $\text{Hg}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ и $\text{Hg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$ [3], получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} E_g(y, z, T) = & -0.29 + 0.5(4.9 \cdot 10^{-4} - 4.606 \cdot 10^{-3}y)T \\ & + 4.16y - 2.1y^2 - 0.272y^3 + 2.291 \cdot 10^{-2}(z)^{1/2} \\ & + 2.731z - 1.258z^2 + 2.132z^3 \\ & + 2.65 \cdot 10^{-4}T[1 - 1.075(z)^{1/2} - 2.58z]. \end{aligned} \quad (4)$$

Анализируя данную формулу, можно заметить, что ширина запрещенной зоны $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ является

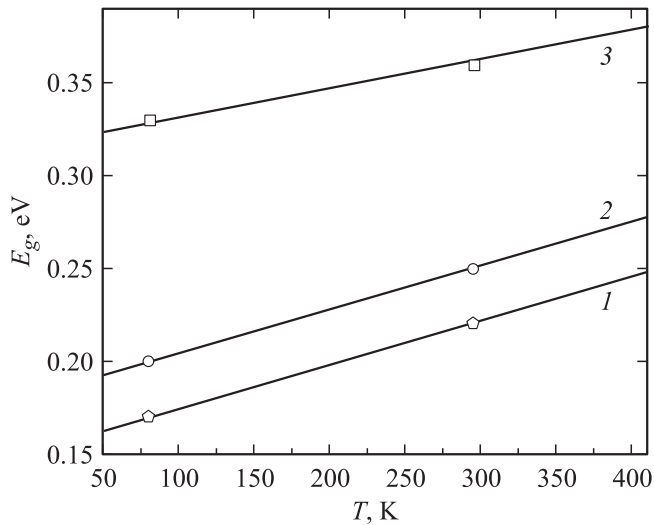


Рис. 1. Расчетные температурные зависимости ширины запрещенной зоны (сплошные линии) в сравнении с экспериментом (точки) для $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ различных составов: 1 — $y = 0.07$, $z = 0.06$; 2 — $y = 0.05$, $z = 0.1$; 3 — $y = 0.08$, $z = 0.11$.

нелинейной функцией состава (y и z), хотя эта нелинейность слабая для малых значений y и z .

В таблице проведено сравнение результатов расчета по формуле (4) с экспериментальными данными. Как видно, имеется удовлетворительное соответствие экспериментальным данным при $E_g < 0.4$ эВ: расчетные значения находятся в интервале ± 0.002 эВ от экспериментальных. Тем не менее при увеличении ширины запрещенной зоны (образцы 4 и 5, для которых $E_g > 0.4$ эВ) отклонение от эксперимента значительно возрастает: максимальное отклонение достигает 0.038 эВ.

На рис. 1 приведена температурная зависимость ширины запрещенной зоны трех образцов $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$, для которых ширина зоны не превышает 0.4 эВ. В этом диапазоне, как уже отмечалось, несоответствие расчета и эксперимента минимальное.

На рис. 2 изображена зависимость ширины запрещенной зоны $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ от содержания марганца. Из рисунка видно, что влияние нелинейных слагаемых в формуле (4) на ширину запрещенной зоны $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ при исследуемых температурах и составах твердого раствора незначительно. Кроме того, можно увидеть явную тенденцию к отклонению теоретических кривых от экспериментальных точек при $E_g > 0.4$ эВ.

С целью подтверждения достоверности формулы для ширины запрещенной зоны были проведены расчеты концентрации собственных носителей заряда в образцах $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ путем решения уравнения электронейтральности для собственного полупроводника. При расчетах концентрации собственных носителей и положения уровня Ферми для этого материала были взяты эффективная масса тяжелых дырок

$m_{hh}/m_0 = 0.55$, матричный элемент оператора момента импульса $P(y) = [16.65 - 7.94y] \cdot 5 \cdot 10^{-9}$ эВ·см и энергия спин-орбитального расщепления валентной зоны $\Delta = 1.04$ эВ. Данные величины были получены с помощью того же метода, который используется для нахождения параметров четверных систем по известным соответствующим параметрам составных тройных систем [9].

Результаты расчетов положения уровня Ферми показывают, что все образцы в исследованном температур-

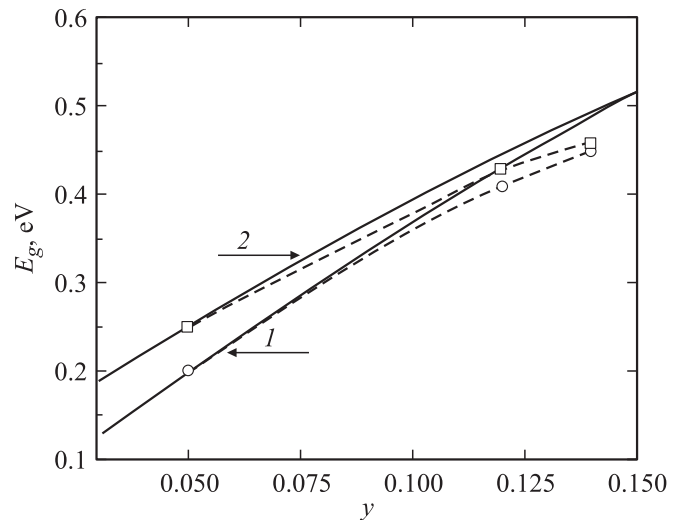


Рис. 2. Расчетные зависимости (сплошные линии) ширины запрещенной зоны $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ от содержания марганца в сравнении с экспериментальными данными (точки) при температурах $T = 80$ (1) и 295 К (2). Содержание цинка $z = 0.1$.

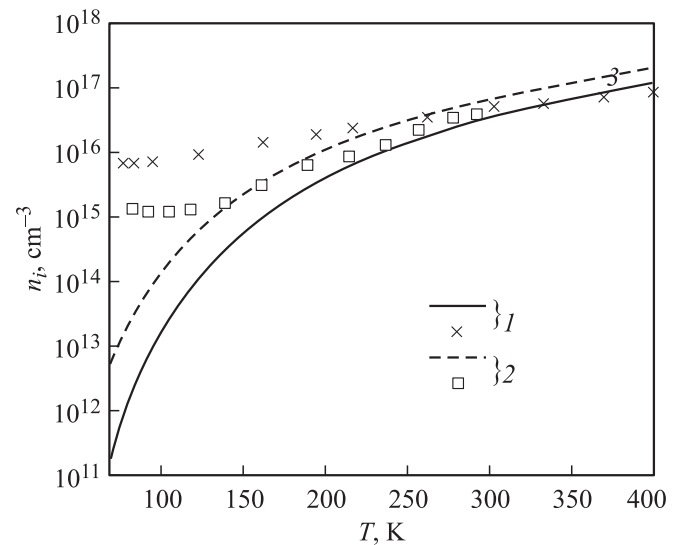


Рис. 3. Сравнение рассчитанных температурных зависимостей (линии) концентрации собственных носителей заряда в кристаллах $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ с экспериментальными данными (точки): 1 — $y = 0.05$, $z = 0.1$; 2 — $y = 0.085$, $z = 0.02$.

ном диапазоне остаются невырожденными, поскольку приведенный уровень Ферми находится в запрещенной зоне на расстоянии не меньше тепловой энергии $k_B T$ от дна зоны проводимости, где k_B — постоянная Больцмана.

Результаты расчетов концентрации собственных носителей заряда в сравнении с экспериментальными данными представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, в исследуемом материале концентрация носителей заряда удовлетворительно описывается с помощью $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -метода в области собственной проводимости.

Как известно, непараболичность зоны проводимости в материалах этого типа невелика. Поэтому можно использовать для концентрации собственных носителей параболическое приближение.

В качестве выражения для параболического приближения концентрации собственных носителей в $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ выберем [10]

$$n_i(y, z, T) = [A + By + Cz + DT(1 + y + z)] 10^{14} E_g^{3/4} T^{3/2} \times \exp(-E_g/2k_B T). \quad (5)$$

Коэффициенты A , B , C , D были определены методом наименьших квадратов. Таким образом, окончательная формула для расчета концентрации носителей в параболическом приближении имеет вид

$$n_i(y, z, T) = [14.5 + 2.87y - 6.54z + 1.25 \cdot 10^{-3} T \times (1 + y + z)] \cdot 10^{14} E_g^{3/4} T^{3/2} \exp(-E_g/2k_B T). \quad (6)$$

Пренебрежение непараболичностью зоны проводимости в этом случае дает погрешность, не превышающую 4%.

4. Заключение

Полученные кристаллы четверных твердых растворов полумагнитных полупроводников $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ ($y \leq 0.15$, $z \leq 0.11$) характеризуется широкой возможностью изменения их свойств в зависимости от компонентного состава и температуры.

Для исследованных составов $\text{Hg}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$, ширина запрещенной зоны которых не превышает 0.4 эВ, соответствующие значения $E_g(y, z, T)$, определенные из спектральных зависимостей коэффициента поглощения, удовлетворительно согласуются с рассчитанными значениями. Несмотря на это, при $E_g(y, z, T) > 0.4$ эВ наблюдается значительное отклонение теоретических данных от экспериментальных. Таким образом, эмпирическая формула (4) для расчета ширины запрещенной зоны может использоваться при $E_g(y, z, T) < 0.4$ эВ ($y \leq 0.1$, $z \leq 0.1$).

Анализируя приведенные в данной работе результаты расчетов концентрации собственных носителей, можно сделать следующие выводы:

- концентрация собственных носителей в исследованных четырехкомпонентных полупроводниковых твердых растворах (для $E_g < 0.4$ эВ при $T > 350$ К) может быть описана с помощью $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -метода;
- во всех случаях, поскольку непараболичность зоны проводимости невелика, возможно использование параболического приближения в виде эмпирической формулы (6);
- применение параболического приближения приводит к погрешности, не превышающей 4%.

Список литературы

- [1] J. Piotrowski, A. Pogalski. *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. *Prog. Quant. Electron.*, **13**, 299 (1989).
- [6] Н.Г. Глузман, Н.К. Леринман, Л.Д. Сабирзянова и др. *ФТП*, **23** (6), 1032 (1989).
- [7] A.I. Savchuk, V.I. Fediv, V.M. Frasnunyak, I.D. Stolyarchuk, P.I. Nikitin. *J. Cryst. Growth*, **197** (3), 698 (1999).
- [8] В.М. Фрасуняк. *Неорг. матер.*, **36** (5), 631 (2000).
- [9] О.А. Боднарчук, А.В. Марков, С.Э. Остапов, И.М. Паренко, А.Ф. Слонецкий. *ФТП*, **34** (4), 430 (2000).
- [10] I.N. Gorbatyuk, V.V. Zhikharevich, S.E. Ostapov. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.*, **8** (1), 30 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of the main HgMnZnTe band parameters

S.E. Ostapov, V.M. Frasnunyak, V.V. Zhikharevich

Yu. Fed'kovich Chernovtsy National University,
58012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract This paper presents the results of theoretical and experimental research of the main band parameters in multicomponent solid solutions HgMnZnTe. Empirical formulas for the energy gap and the intrinsic carrier concentration of the material in wide temperature and composition ranges in the parabolic approximation are proposed. The theoretical research results are in a good agreement with the experimental and literature data.