

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$, ЛЕГИРОВАННОГО ИНДИЕМ

Г. В. Лашкарев, А. В. Бродовой, М. В. Радченко,
А. Л. Мирец, Е. С. Паренская, М. С. Никитин,
Ю. И. Растегин, С. П. Колесник

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины, 252180, Киев, Украина
(Получена 16.08.1992. Принята к печати 27.04.1992)

Исследованы удельное сопротивление, коэффициент Холла, термоэдс, магнитная восприимчивость и ЭПР твердого раствора $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ как чистого, так и легированного индием в интервале температур 4.2—300 К, в магнитных полях до 30 кЭ. Обнаружена инверсия знака продольного магнитотермоэдс в магнитных полях, при которых достигается квантовый предел. На зависимости термоэдс от продольного магнитного поля при $T \sim 10$ К и $H \leq 3$ кЭ обнаружена особенность в виде двух экстремумов, которые, возможно, связаны с проявлением резонансного уровня индия в континууме разрешенных энергий зоны проводимости с глубиной залегания ~ 1.5 и 5 мэВ. Установлено, что примесь In в $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ обладает парамагнитными свойствами, находясь в кристалле в виде одиночных атомов, и увеличивает плотность состояний на краю зоны проводимости.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния примеси индия на удельное сопротивление, коэффициент Холла, термоэдс, магнитотермоэдс в продольном магнитном поле, магнитную восприимчивость и ЭПР одного из наиболее важного для технического применения в инфракрасной технике полупроводникового узкощелевого твердого раствора $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ в интервале температур $4.2 \div 300$ К в магнитных полях до 30 кЭ.

Монокристаллы выращивались модифицированным методом Бриджмена. Легирование индием осуществлялось с целью повышения однородности электрических параметров путем добавления лигатуры с расчетной концентрацией примеси. Кристалл разрезался на шайбы толщиной 1—2 мм, ориентированные в плоскости (111). Из шайб вырезались образцы размерами $8 \times 3 \times 0.6$ мм, которые непосредственно перед измерениями травились полирующим травителем $Bg + NBg$. Поверхность образцов защищалась от взаимодействия с воздухом тонкой пленкой канифоли, которая осаждалась на образец путем погружения ее в спиртовой раствор и последующего высушивания.

Состав и его однородность контролировались с помощью рентгеновского микроанализатора Super Probe 733 фирмы JEOL с точностью до 0.1—0.2 вес%.

На поверхности некоторых образцов обнаружены структурные несовершенства в виде пор, бугорков и воронок (размером 0.5—2 мкм), однако отклонений от заданного химического состава $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ как внутри, так и вне области дефектов не обнаружено.

Измерения коэффициента Холла, удельного сопротивления и термоэдс выполнялись компенсационным методом. Термомагнитные эффекты непрерывно записывались с помощью самописца. При низких температурах использовались термодпары Au + Fe.

Измерения магнитной восприимчивости (МВ) производились относительным методом Фарадея с помощью электронных микровесов с автоматической компенсацией по методике, описанной в [1]. Исследования ЭПР проведены на спектрометре «Radioran» E/X 2544. Характеристики исследованных образцов

приведены в таблице. Исследованный твердый раствор относится к полупроводникам с малой шириной запрещенной зоны ($\epsilon_g \approx 0.063$ эВ при $T = 4.2$ К). Значение ϵ_g находили из температурной зависимости коэффициента Холла. По данным термоэлектрических измерений все образцы $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$, легированные In, имели n -тип проводимости. Область собственной проводимости находилась при температурах $T > 100$ К.

Характеристики образцов $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$

№ образца	$T = 4.2$ К			Примесь	Концентрация примеси из	
	$10^{14} n, \text{см}^{-3}$	$\rho, \text{Ом} \cdot \text{см}$	$10^4 u_2 / \text{В} \cdot \text{с}$		МВ	ЭПР
					$10^{18} N_{\text{In}}^{\text{IV}}, \text{см}^{-3}$	$10^{18} N_{\text{In}}^{\text{IV}}, \text{см}^{-3}$
1	1.6	0.503	1.9	—	—	
2	0.938	0.26	25.9	In	0.44	0.50
4	1.38	2.0	2.7	In	19	42
5	1.13	1.8	2.6	In	7.6	6.6
6	11.0	0.2	2.8	—	—	—
7	0.810	0.3	25	—	—	—
8	2.20	0.48	5.9	—	—	—

На рис. 1 приведены экспериментальные результаты зависимости термоэдс α образцов n - $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ — исходного (образец 1) и легированных индием (образцы 2, 4). Видно, что α имеет отрицательный знак во всем исследованном температурном интервале ($4.2 < T < 300$ К).

В области температуры 10—100 К в образцах 4 и 2, легированных индием, наблюдается увеличение α до 220 и 420 мкВ/К соответственно, затем α проходит через максимум и в интервале 100—200 К уменьшается. Следует отметить, что для нелегированных образцов максимум α имеет место при более высоких температурах ($T \approx 150$ К), чем для образцов, легированных In.

Изменение характера температурных зависимостей α образцов, легированных индием, по сравнению с исходными обязано возрастанию плотности состояний на краю зоны проводимости и, как следствие этого, увеличению концентрации собственных носителей тока по сравнению с исходными образцами, т. е. приводит к более раннему наступлению собственных дефектов [2] и Вi [3] в $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$.

Исследования температурных зависимостей коэффициента Холла R (рис. 2) подтверждают наличие уровня индия в зоне проводимости вблизи ее края на энергетическом расстоянии E_i . Действительно, для легированных образцов 2 и 4 в интервале $4.2 + 40$ К наблюдается рост R с повышением температуры. Расчеты подтверждают, что этот температурный ход может быть объяснен уровнем примеси с энергией ~ 0.15 мэВ и с концентрацией, соответствующей концентрации центров N_{In} (см. таблицу).

С целью выяснения характера влияния примеси индия на зонный спектр узкощелевого полупроводника $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ нами выполнены измерения термоэдс в квантовых магнитных полях как на чистых, так и на легированных индием образцах.

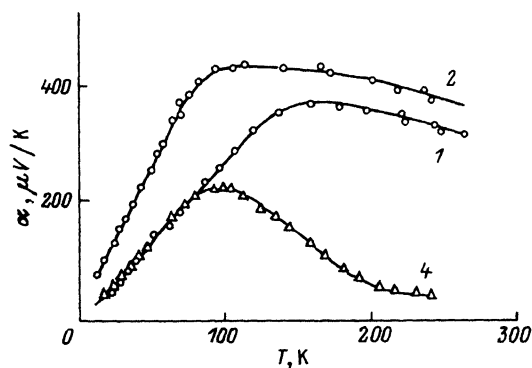
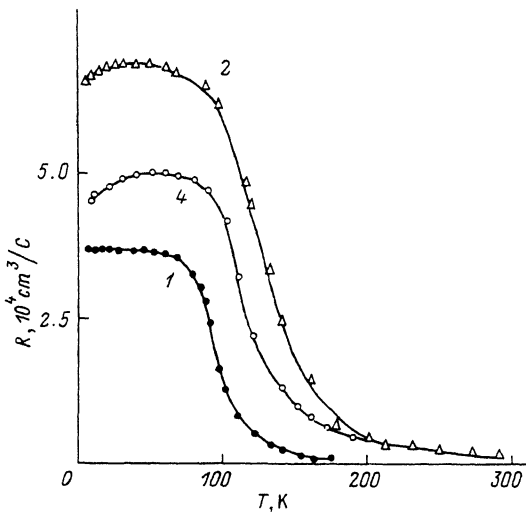


Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс образцов $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$. Номера на кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла образцов $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.



В работе [5] теоретически показано, что магнитотермоэдс $\Delta\alpha_{\parallel}(H)$ невырожденных полупроводников немонотонно зависит от параметра квантования $\nu = \hbar\omega_c/2kT$ при $\nu \ll 1$ и характеризуется инверсией знака (здесь $\omega_c = eH/m^*c$, m^* — эффективная масса).

Следует отметить, что в $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ при низких температурах вследствие малой ширины запрещенной зоны и малой эффективной массы электронов ($\sim 0.006 m_0$) в магнитном поле ~ 1 кЭ выполняются условия квантования

$$\nu > 2 \quad (1)$$

и ультраквантового предела

$$\frac{3}{2\hbar\omega_c} \gg \mu, \quad (2)$$

где μ — уровень химического потенциала.

Результаты исследований продольной магнитотермоэдс $\Delta\alpha_{\parallel}(H) = \alpha_{\parallel}(H) - \alpha(0)$ образцов, не легированных индием, в зависимости от магнитного поля и температуры представлены на рис. 3.

Видно, что $\Delta\alpha_{\parallel}(H)$ изменяет знак на положительный при возрастании магнитного поля и обнаруживает логарифмическую зависимость от H после изменения знака на положительный. Действительно, в квантовом пределе ($\nu \gg 1$), согласно работе [5], имеем

$$\begin{aligned} [\Delta\alpha_{\parallel}(H)]_q &= |\alpha(H)| - |\alpha(0)| = \frac{k}{|e|} \ln 2\nu = \\ &= \frac{k}{|e|} \left[\ln \left(\frac{e\hbar}{m^*c} \right) + \ln H - \ln T \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Однако количественного согласия с теорией не достигается: величина наклона $\partial\Delta\alpha_{\parallel}/\partial \ln H = k/|e|$ [см. выражение (3)], которая должна иметь величину 86 мкВ/К, находится в интервале значений 18 ± 40 мкВ/К. Это может быть связано с тем, что электронный газ в отличие от рассматриваемого теорией случая находится в состоянии промежуточного вырождения. Последнее обстоятельство, а также то, что выполнено условие сильного квантования, не позволяет

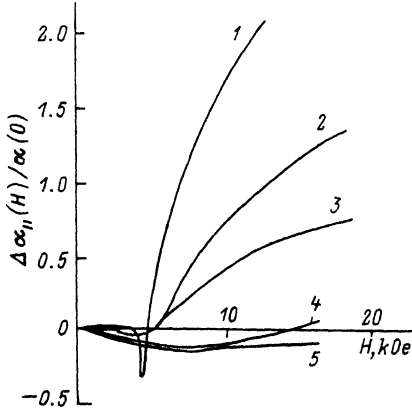


Рис. 3. Зависимость продольной термоэдс от магнитного поля в $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ при разных температурах. Образец 1. T , К: 1 — 10, 2 — 13, 3 — 15, 4 — 30, 5 — 37.

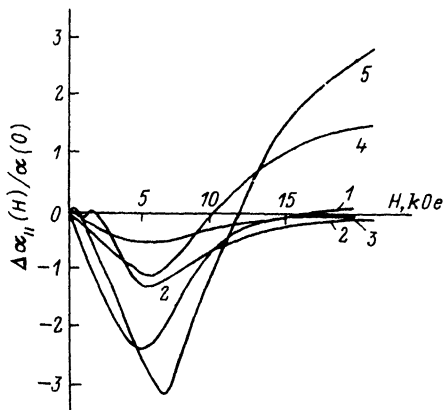


Рис. 4. Зависимость продольной термоэдс в $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$, легированном In, от магнитного поля при разных температурах. Образец 2. T , К: 1 — 9, 2 — 11, 3 — 13, 4 — 22, 5 — 29.

объяснить инверсию знака $\Delta\alpha_1(H)$ в рамках теории, которая предсказывает ее в квазиклассическом случае $\nu \ll 1$ вследствие перехода к квантовому пределу [см. выражение (11) в [4]]. Смена знака $\Delta\alpha_1(H)$ осуществляется в магнитных полях $\sim 5 + 15$ кЭ при температурах 10—30 К в отличие от предсказанной теорией инверсии при $H \approx 20$ Э в условиях $\mu \ll kT$ и

$$\nu = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi \exp 1.57} = 0.024. \quad (4)$$

Отметим, что в работе [5] не учтено рассеяние носителей тока на ионизированных примесях, которое в $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ при этих температурах является доминирующим и определяет отрицательный знак $\Delta\alpha_1$ в некваंटующих магнитных полях.

Таким образом, инверсия знака продольной магнитотермоэдс в магнитных полях, при которых достигается квантовый предел, обязана логарифмическому росту $[\Delta\alpha_1(H)]_q$ на фоне отрицательного значения $[\Delta\alpha_1(H)]_{cl}$, связанного с рассеянием носителей тока на ионизированных примесях.

Особенность на зависимости $\Delta\alpha_1(H)$ при $H = 4$ кЭ $T = 10$ К в виде резкого δ -видного экстремума может быть обязана резонансному уровню дефектов в континууме разрешенных энергий зоны проводимости. Оценка глубины его залегания над дном зоны проводимости E_f может быть определена из выражения $E_f = 3/2\hbar\omega_c$. Величина E_f для образца 2, таким образом, оказалась равной ~ 10 мэВ, а полуширина ~ 1 мэВ.

Согласно работе [6], в узкощелевых твердых растворах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ предполагается наличие примесной акцепторной зоны, которая перекрывается с зоной проводимости и при $T = 4.2$ К находится вблизи ее дна.

На рис. 4 приведены типичные результаты исследования $\Delta\alpha_1$ образца 2 $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$, легированного индием. Видно, что в области магнитных полей ~ 5 кЭ имеет место минимум. При возрастании температуры при $H > 10$ кЭ наблюдается увеличение $\Delta\alpha_1$, в то время как в образцах, не легированных In, $\Delta\alpha_1$ уменьшается. При $T \sim 10$ К и $H < 3$ кЭ на образце 2 с минимальной концентрацией индия (по данным МВ и ЭПР) обнаружена особенность $\Delta\alpha_1(H)$ в виде дополнительного экстремума, который, по-видимому, связан с проявлением расщепленного по спину резонансного уровня In в континууме разрешенных энергий зоны проводимости с глубиной залегания ~ 1.5 и 5 мэВ.

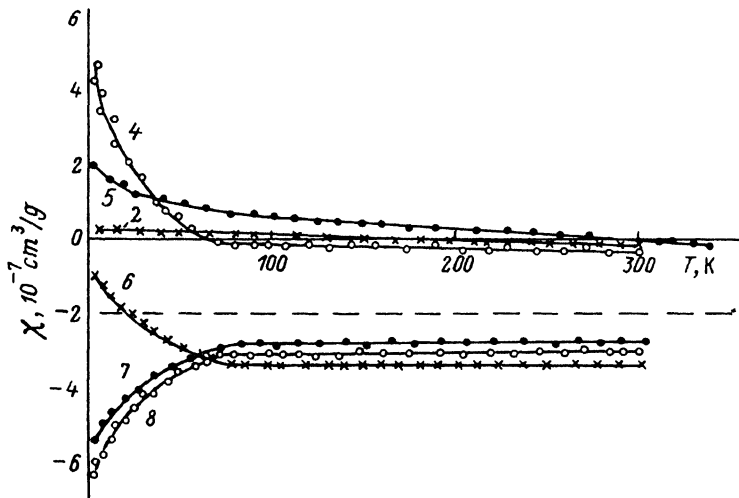


Рис. 5. Магнитная восприимчивость узкощелевых твердых растворов $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. Штриховая линия — расчетная зависимость по формулам работы [7].

На рис. 5 представлены температурные зависимости МВ серии нелегированных образцов n -типа проводимости с различной концентрацией носителей тока. Видно, что во всем исследованном интервале температур и концентраций МВ имеет диамагнитный характер.

МВ узкощелевого полупроводника $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ с низкой концентрацией носителей тока может быть представлена в виде [7]

$$\chi_{\text{exp}} = \chi_{\text{sp}} + \chi_{\text{reg}} \approx \chi_{\text{lat}}$$

Особая МВ (χ_{sp}) определяется как состояние, когда валентная зона занята полностью, а зона проводимости пуста, и существенно зависит от состава и температуры. Регулярная МВ (χ_{reg}) описывает вклад глубоких электронных состояний и не зависит от температуры. Теоретическое значение особой МВ в интервале температур 4.2—300 К рассчитано нами по формулам работы [7]

$$\chi_{\text{sp}} = -\frac{P}{h} \left(\frac{e}{2\pi c} \right)^2 \left[\left(\frac{3m_0 p^2}{2\Delta} \right)^{1/4} - \frac{1}{12} \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \ln \left| \frac{2\Delta}{\varepsilon_g} \right| \right] \quad (5)$$

и составляет $\sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$.

Численные значения матричного элемента оператора импульса P , межзонных зазоров Δ и ε_g даны в работе [8].

Из рис. 5 видно, что результаты наших вычислений для области $T > 60 \text{ К}$ достаточно согласуются с экспериментальными МВ $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ при значении $\chi_{\text{reg}} = -1.5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$.

В области $T < 60 \text{ К}$ температурный коэффициент $\partial\chi/\partial T$ для образцов n -типа имеет как положительный, так и отрицательный знаки. Согласно [7], в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ восприимчивость носителей тока мала по сравнению с восприимчивостью решетки вплоть до концентраций порядка 10^{18} см^{-3} . Существенное отличие экспериментальных значений МВ для области $T < 60 \text{ К}$ от теории, по-видимому, связано с МВ дефектов, что нуждается в специальном исследовании.

На рис. 5 также представлены образцы 2, 4, 5 $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$, дополнительно легированного примесью In . При понижении температуры МВ всех кристаллов приобретает парамагнитный характер. Для определения концентрации пара-

магнитных центров необходимо знать МВ решетки $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ $\langle In \rangle$, так как МВ носителей при их столь низкой концентрации несутсущественна. Исходя из того, что МВ парамагнитных примесных центров χ_i $1/T$, воспользовавшись экстраполяцией $\chi_{exp} kT \rightarrow \infty$, мы получили значение $\chi_{lat} = 3 \cdot 10^{-8}$ см³/Г, что по абсолютной величине на порядок меньше χ_{lat} нелегированного кристалла $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$. По-видимому, этот добавочный парамагнетизм есть поляризационный парамагнетизм Ван—Флека, который не зависит от температуры, и величина которого тем больше, чем сильнее искажение решетки, вызванное легированием.

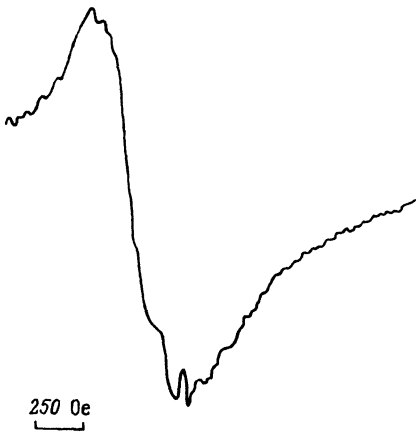
Известно, что индий может находиться в кристалле в трех зарядовых состояниях: In^{3+} , In^{2+} , In^{1+} , причем состояния In^{3+} и In^{1+} — немагнитные [9]. Мы оценили концентрацию парамагнитных центров по формуле $N_{In} = 3 \chi \rho kT \mu^{-2}$, где $\mu_{eff}^2 = g^2 S(S+1)$ — эффективный магнитный момент, S — спин, g — g -фактор, ρ — плотность кристалла. Если считать, что низкотемпературный парамагнетизм образцов $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ обусловлен ионами In^{2+} со спином $S = 1/2$ и $g = 2$, то концентрация парамагнитных центров при $T = 4.2$ К для исследованных кристаллов находится в пределах $10^{17} \div 10^{19}$ см⁻³ (см. таблицу).

Следует отметить, что температурный ход МВ парамагнитных ионов индия не подчиняется закону Кюри. Это может быть вызвано тем, что их концентрация изменяется с температурой. Такая ситуация возникает, когда энергетический уровень индия близок к уровню Ферми, что может обуславливать In^{2+} или захват на него, превращая состояние в немагнитное. Возможен также случай, когда расстояние между мультиплетными уровнями иона $\sim kT$, т. е. с изменением температуры меняется величина магнитного момента.

Измерения сигнала ЭПР в образцах $Cd_xHg_{1-x}Te$ $\langle In \rangle$ при $T = 300$ К (рис. 6) показали наличие одиночной анизотропной линии с $g = 2.183 \pm 0.001$, по нашему мнению, связанной с In^{2+} . Сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР отсутствовало.

Близость величины N_{In} , определенной из интенсивности сигнала ЭПР, и концентрации, оцененной из измерений МВ, указывает на то, что при комнатных температурах In находится в кристалле преимущественно в виде одиночных атомов. При понижении температуры до 77 К наблюдается существенное уширение линии ЭПР, что может свидетельствовать об образовании пространственно изолированных кластеров парамагнитных центров.

Таким образом, примесь индия в $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ обладает парамагнитными свойствами, входя в кристалл преимущественно в виде одиночных атомов, а не в виде кластеров на основе $InTe$ или In_2Te_3 , и увеличивает плотность состояний на краю зоны проводимости.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] G. V. Lashkarev, D. F. Migley, A. D. Shevchenko, K. D. Tovstyuk. Phys. St. Sol. B, 63, 663 (1974).
- [2] В. Б. Орлецкий, Ф. Ф. Сизов, Г. В. Лашкарев, К. Д. Товстюк. ФТП, 9, 269 (1975).
- [3] В. Б. Орлецкий. Автореф. канд. дис., Черновцы (1976).
- [4] Б. М. Аскеров. Кинетические эффекты в полупроводниках, 303. М. (1970).
- [5] В. М. Аскеров, М. М. Бабаев, М. И. Дзхфаров. Phys. St. Sol. B, 151, K157 (1989).
- [6] Л. А. Бовина, Ю. И. Савченко, В. И. Стафеев. ФТП, 9, 2084 (1975).

- [7] Л. А. Фальковский, А. В. Бродовой, Г. В. Лашкарев. ЖЭТФ, 80, 341 (1981).
- [8] А. В. Любченко, Е. А. Сальков, Ф. Ф. Сизов. Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотозлектроники, 253. Киев (1984).
- [9] Б. Я. Мойжес, И. А. Драбкин. В кн.: Проблемы современной физики, 128. Л. (1980)

Редактор. Л. В. Шаронова
