

Влияние отжига на кинетические свойства и зонные параметры полупроводниковых кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$

© Т.Т. Ковалюк, Э.В. Майструк, П.Д. Марьянчук

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

(Получена 14 марта 2014 г. Принята к печати 23 апреля 2014 г.)

Представлены результаты исследования кинетических свойств полупроводниковых кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$, проведенного в интервале температур $T = 77-300$ К и магнитных полей $H = 0.5-5$ кЭ до и после термообработки образцов в парах Se. Установлено, что отжиг образцов в парах Se приводит к уменьшению концентрации электронов. Из концентрационной зависимости эффективной массы электронов на уровне Ферми определена ширина запрещенной зоны, матричный элемент межзонного взаимодействия, эффективная масса электрона на дне зоны проводимости.

1. Введение

В последние годы идет интенсивный поиск новых ферромагнитных полупроводников с достаточно высокой температурой Кюри (T_C) (выше комнатной), которые могут использоваться в качестве спиновых инжекторов в приборах спинтроники при комнатной температуре и при слабом внешнем магнитном поле. Поэтому возник интерес исследовать кристаллы $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$, в которых часть атомов ртути замещаются еще и атомами европия, поскольку последние могут приводить к ферромагнитному упорядочению в кристаллах. Твердые растворы $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$ относятся к классу полумангнитных полупроводников [1–8], которые являются интересным объектом для фундаментальных исследований и могут использоваться для создания приборов спинтроники. Эти твердые растворы образуются на основе халькогенидов ртути и кадмия с содержанием $4f$ -элементов. Уникальное сочетание полупроводниковых и магнитных свойств делает эти полупроводники чрезвычайно привлекательными объектами с точки зрения спин-зависимых явлений: использование фарадеевского вращения в оптической модуляции; создание высокочувствительных диэлектрических магнитометров на оптических волокнах для измерения мельчайших статических и динамических магнитных полей; большое спиновое расщепление энергетических уровней предполагает возможность использования узкозонных полумангнитных полупроводников для создания рамановского лазера, параметрами которого можно управлять в широком диапазоне [1].

Цель данной работы состоит в исследовании влияния отжига кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$ в парах Se на кинетические свойства и определении их зонных параметров.

2. Экспериментальная часть

Кристаллы $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$ ($x = 0.2$, $0 < y \leq 0.01$), где x и y — состав загружаемой в ампулу шихты,

были получены нами методом Бриджмена. При выборе температуры синтеза и выращивания кристаллов пользовались диаграммами состояния твердых растворов, которые входят в состав $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$ [9].

Изготавливались ампулы из толстостенного кварца с вытянутым конусообразным концом. Для того чтобы предотвратить взаимодействие загружаемого материала с кварцем, ампулы графитизировали, после чего они повторно сушились в вакуумном шкафу и находились в вакууме до загрузки в ампулу шихты элементарных веществ — Hg, Cd, Eu, Se.

Для синтеза кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$ использовались элементарные вещества — Se (ОСЧ 22-4), Cd (7N), Eu (ОСЧ), Hg (P- 10^{-6}). После загрузки материалов ампула откачивалась до давления $\sim 10^{-2}$ Па и запаивалась.

Синтез материала проводился в трубчатой качающейся электропечи, что необходимо для лучшего перемешивания материалов в расплаве, поскольку компоненты (элементарные вещества) имеют разную плотность. Для предотвращения выхода печи из строя при разрушении ампулы и для выравнивания температуры по длине ампулы ее помещали в металлическую гильзу.

Исследования кинетических коэффициентов проводились в интервале температур $T = 77-300$ К и магнитных полей $H = 0.5-5$ кЭ (размер образцов $\sim 8 \times 2 \times 1.5$ мм), суммарная погрешность в определении электропроводности составляет $\sim 2\%$, коэффициента Холла $\sim 6\%$, в измерении коэффициента термоэдс не превышает 6% .

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Кинетические свойства кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$

Закономерности в изменениях кинетических коэффициентов с температурой для образцов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$ позволяют предположить, что в основном на явления переноса в этих кристаллах влияют вакансии в подрешетке Se и межзубельная ртуть. Известно, что в

† E-mail: tarik-1006@mail.ru

халькогенидах ртути и твердых растворах на их основе межузельные атомы ртути и вакансии в подрешетке халькогена являются донорами.

Из исследований магнитной восприимчивости был определен состав по магнитной компоненте (y_M), который для исследуемых образцов (рис. 1–4) составляет: 1, 1' — $x = 0.2$, $y_M = 0.002$; 2, 2' — $x = 0.2$, $y_M = 0.003$; 3, 3' — $x = 0.2$; $y_M = 0.007$; 1, 2, 3 — до отжига; 1', 2', 3' — после отжига в парах Se (x — содержание Cd в загружаемой в ампулу шихте).

Полученные температурные зависимости электропроводности σ для $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ до отжига (кривая 1, $n = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; кривая 2, $n = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; кривая 3, $n = 2.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), после отжига в парах Se (кривая 1', $n = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; кривая 2', $n = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$;

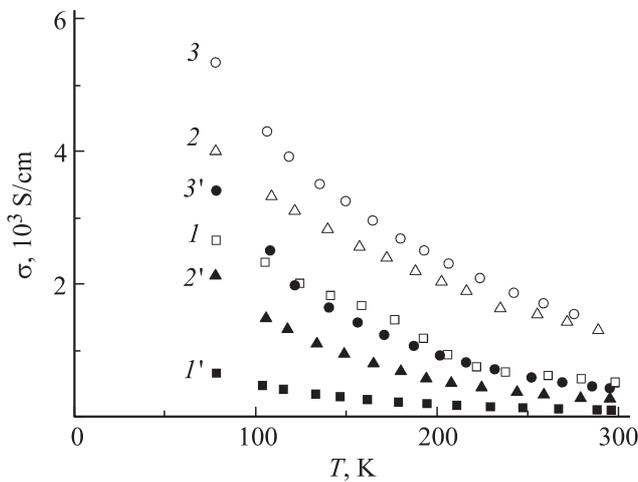


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$: 1, 1' — $x = 0.2$, $y_M = 0.002$; 2, 2' — $x = 0.2$, $y_M = 0.003$; 3, 3' — $x = 0.2$, $y_M = 0.007$; 1, 2, 3 — до отжига; 1', 2', 3' — после отжига в парах Se.

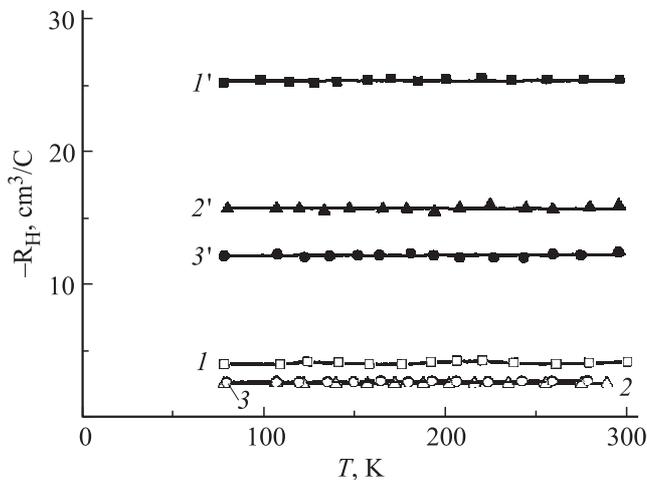


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла для кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$. Обозначения те же, что и на рис. 1.

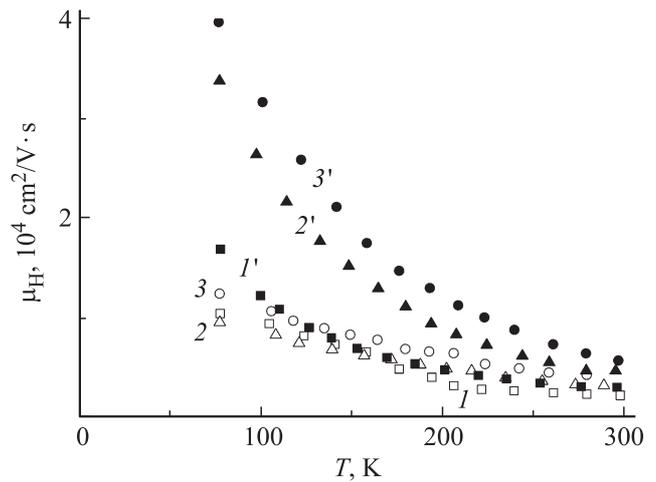


Рис. 3. Температурная зависимость подвижности электронов для $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$. Обозначения те же, что и на рис. 1.

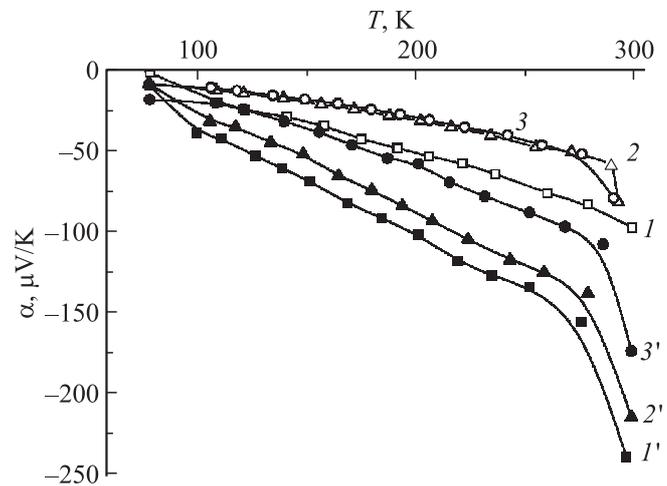


Рис. 4. Зависимость коэффициента термоэдс от температуры для кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$. Обозначения те же, что и на рис. 1.

кривая 3', $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) имеют металлический характер, т.е. σ уменьшается с ростом температуры (рис. 1), что обусловлено уменьшением подвижности электронов при росте T .

Коэффициент Холла $R_H = 1/(en)$ для кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ до и после отжига не зависит от температуры (рис. 2), что указывает на вырождение электронного газа.

В кристаллах $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ подвижность электронов уменьшается при увеличении температуры (рис. 3), что указывает на преобладание рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях кристаллической решетки.

Коэффициент термоэдс для всех образцов имеет отрицательные значения и возрастает по абсолютной величине при повышении температуры и после отжига образцов в парах Se (рис. 4), что связано с уменьшением степени вырождения электронного газа при росте T и в результате отжига.

Параметры образцов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$

x	y_m	Термообработка	$n, \text{см}^{-3}$	$-\alpha, \text{мкВ/К}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$Z \times 10^3, \text{К}^{-1}$
0.2	0.002	До термообработки	$1.5 \cdot 10^{18}$	97	722	0.35
		Термообработка в парах Se	$2.5 \cdot 10^{17}$	240	120	0.36
0.2	0.003	До термообработки	$2.5 \cdot 10^{18}$	80	1307	0.44
		Термообработка в парах Se	$4 \cdot 10^{17}$	215	292	0.71
0.2	0.007	До термообработки	$2.3 \cdot 10^{18}$	73	1400	0.39
		Термообработка в парах Se	$5 \cdot 10^{17}$	174	447	0.71

Отжиг образцов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ в парах селена приводит к уменьшению концентрации электронов (коэффициент Холла $|R_H|$ увеличивается по абсолютной величине (рис. 2)). Снижение концентрации электронов можно объяснить уменьшением количества вакансий в подрешетке селена (которые являются донорами) вследствие заполнения их диффундирующими в кристалл из паровой фазы атомами Se и переходом атомов межузельной ртути (которые также являются донорами) из кристалла в паровую фазу. Подтверждением этому может служить то, что после отжига образцов в парах Se подвижность электронов сильно возрастает (рис. 3).

3.2. Коэффициент термоэлектрической добротности кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$

На основе экспериментальных температурных зависимостей удельной электропроводности и коэффициента термоэдс с помощью формулы (1) при $T = 300 \text{ К}$ оценен коэффициент термоэлектрической добротности кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ ($x = 0.2, 0 < y \leq 0.01$):

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda} \quad (1)$$

Вследствие отсутствия в литературе информации о теплопроводности (λ) кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ (поскольку до этого времени эти твердые растворы не исследовались) при расчетах коэффициента термоэлектрической добротности была использована величина λ_l ($HgSe$) $\approx 0.019 \text{ Вт/см} \cdot \text{К}$ (решеточная теплопроводность $HgSe$) [10]. Учет теплопроводности носителей заряда (λ_{cc}) увеличил бы значение теплопроводности на λ_{cc} , а учет характерной особенности решеточной теплопроводности твердых растворов, которая заключается в значительном уменьшении ее величины по сравнению с исходными компонентами, привел бы к уменьшению λ на $\Delta\lambda_l$. Учитывая, что $\Delta\lambda_l$ и λ_{cc} — величины одного порядка, но противоположны по знаку, при расчетах Z , принимали, что λ ($Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$) = λ_l ($HgSe$). Полученные таким образом значения Z для исследуемых образцов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ приведены в таблице (обозначения такие же, как и на рис. 1).

Полученные значения коэффициента термоэлектрической добротности кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ имеют оценочный характер и, видимо, несколько занижены

по сравнению с действительными значениями, которые можно было бы получить при наличии экспериментальных значений λ кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$.

3.3. Зонные параметры кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$

Учитывая вырождение электронного газа в кристаллах $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ ($T = 77-300 \text{ К}$), сферическую симметрию поверхности постоянной энергии носителей заряда, непараболический закон дисперсии и используя значения $\sigma, R_H, \alpha(0), \Delta\alpha$ (полученные из усредненных экспериментальных зависимостей $\sigma = f(T), R_H = f(T), \alpha(0) = f(T), \Delta\alpha = f(T)$ аналогично тому, как сделано для $Hg_{1-x}Mn_xSe$ в [11,12]), с помощью соотношения

$$m_\xi^* = \frac{\alpha(0)(3\pi^2 n)^{2/3} e \hbar^2}{T(1 + \gamma_r) k_B^2 \pi^2}, \quad (2)$$

при этом

$$n = \frac{1}{eR_H}, \quad v = \frac{R_H \sigma H}{c}, \quad \gamma_r = -\frac{\Delta\alpha/\alpha(0)}{\Delta\alpha/\alpha(0) + v^2/(1 + v^2)},$$

мы рассчитали эффективные массы электронов на уровне Ферми m_ξ^* для области температур 80–300 К.

Зависимость эффективной массы электронов на уровне Ферми от их концентрации получили путем определения m_ξ^* в образцах $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ ($x = 0.2, y_m = 0.002$) с разной концентрацией электронов n .

Полученная таким образом (для $T = 300 \text{ К}$) зависимость

$$\left(\frac{m_\xi^*/m_0}{1 - m_\xi^*/m_0} \right)^2 = f(n^{2/3})$$

имеет линейный характер (рис. 5), что соответствует кейновскому закону дисперсии:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{E_g}{2} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{8}{3} \frac{k^2 P^2}{E_g^2} \right]^{1/2} \right\},$$

который является частным случаем неквадратичного закона дисперсии:

$$\frac{1}{m_\xi^*(k)} = \frac{1}{\hbar^2 k} \frac{\partial E(k)}{\partial k}.$$

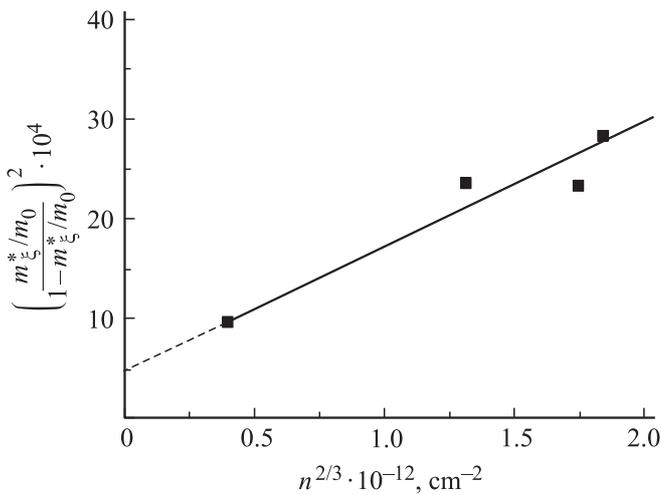


Рис. 5. Концентрационная зависимость эффективной массы электронов на уровне Ферми для кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$.

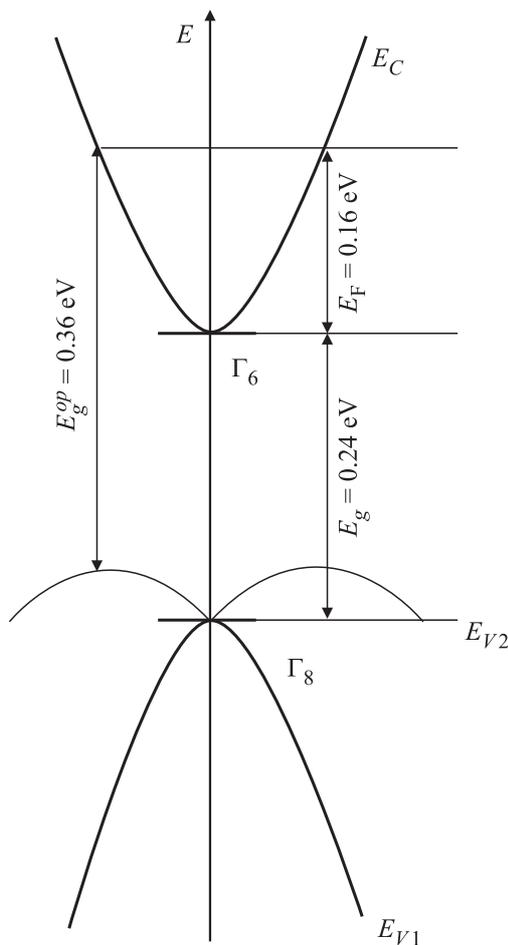


Рис. 6. Схема зонной структуры и энергетические параметры кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ ($x = 0.2, y_M = 0.002$) при $T = 300$ К. (E_C — зона проводимости, E_{V1} — зона легких дырок, E_{V2} — зона тяжелых дырок).

Экстраполяцией этой зависимости к $n = 0$ получаем m_0^* — эффективную массу электрона на дне зоны проводимости, которая при использовании формулы

$$\left(\frac{m_\xi^*/m_0}{1 - m_\xi^*/m_0} \right)^2 = 32.5 \cdot 10^{-32} \frac{E_g^2}{P^4} + 8.27 \cdot 10^{-30} \frac{n^{2/3}}{P^2} \tag{3}$$

позволяет определить $|E_g|$ (при $n = 0, m_\xi^* = m_0^*$), а P^2 находим по тангенсу угла наклона зависимости

$$\left(\frac{m_\xi^*/m_0}{1 - m_\xi^*/m_0} \right)^2 = f(n^{2/3}).$$

Полученные из этой зависимости зонные параметры таковы: $E_g = 0.24$ эВ, $P = 7.7 \cdot 10^{-8}$ эВ · см.

Для построения схемы зонной структуры $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ ($x = 0.2, y_M = 0.002$) с $n = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300$ К (рис. 6) использовали полученные нами следующие параметры: оптическую ширину запрещенной зоны $E_g^{op} = 0.36$ эВ [13], полученную из зависимости $\alpha^2 = f(h\nu)$ путем экстраполяции линейных участков к $\alpha^2 = 0$; эффективную массу электронов на уровне Ферми $m_\xi^*/m_0 = 0.046$; эффективную массу электронов на дне зоны проводимости $m_0^*/m_0 = 0.02$; ширину запрещенной зоны $E_g = 0.24$ эВ (полученную из концентрационной зависимости эффективной массы электронов на уровне Ферми при $T = 300$ К (рис. 5)).

С помощью формулы из [14]

$$E_F = \xi = \frac{E_g}{2} \left(\frac{m_\xi^*}{m_0^*} - 1 \right)$$

получили значение уровня Ферми $E_F = 0.16$ эВ для кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ ($x = 0.2, y_M = 0.002$) с концентрацией электронов $n = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, для кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$ ($x = 0.2, y_M = 0.02$) с концентрацией электронов $n = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$: $E_g = 0.24$ эВ, $E_g^{op} = 0.36$ эВ, $E_F = 0.16$ эВ.

Схема зонной структуры для кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xEu_ySe$, построенная на основе приведенных энергетических параметров, представлена на рис. 6.

Из рис. 6 видно хорошее согласие между зонными параметрами.

4. Заключение

В результате исследования кинетических коэффициентов установлено, что до и после отжига коэффициент Холла не зависит от температуры. Электропроводность (σ) кристаллов имеет металлический характер, коэффициент термоэдс (α) увеличивается с ростом температуры (по абсолютной величине). Отжиг образцов в парах Se приводит к уменьшению концентрации электронов.

Из концентрационной зависимости эффективной массы электронов на уровне Ферми установлено, что исследуемые кристаллы обладают непараболическим законом дисперсии, определена ширина запрещенной зоны $E_g = 0.24$ эВ, матричный элемент межзонного взаимодействия $P = 7.7 \cdot 10^{-8}$ эВ · см, эффективная масса электрона на дне зоны проводимости $m_0^*/m_0 = 0.02$.

Список литературы

- [1] J.K. Furdyna. J. Appl. Phys., **64**, 29 (1988).
- [2] Т.Т. Ковалюк, Э.В. Майструк, П.Д. Марьянчук. Неорг. матер., **49** (5), 472 (2013).
- [3] П.Д. Марьянчук, Э.В. Майструк. Изв. вузов. Физика, **50** (10), 29 (2007).
- [4] П.Д. Марьянчук, Э.В. Майструк. Неорг. матер., **44** (5), 475 (2008).
- [5] M. Romcevic, V.A. Kulbachinskii, N. Romcevic, P.D. Maryanchuk, L.A. Churilov. Infr. Phys. Technol., **46** (5), 379 (2005).
- [6] Н.К. Леринман, П.Д. Марьянчук, А.И. Пономарев, Л.Д. Сабирзянова, Н.Г. Шелушина. ФТП, **10** (31), 1198 (1997).
- [7] В.А. Кульбачинский, И.А. Чурилов, П.Д. Марьянчук, Р.А. Лунин. ФТП, **1** (32), 57 (1998).
- [8] П.Д. Марьянчук, И.П. Козьярский. Неорг. матер., **48** (7), 755 (2012).
- [9] *Твердые растворы в полупроводниковых системах*. Справочник (М., Наука, 1978) с. 188.
- [10] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников* (М., Наука, 1972) с. 536.
- [11] П.Д. Марьянчук. Изв. вузов. Физика, **36** (9), 117 (1993).
- [12] П.Д. Марьянчук, Н.П. Гавалешко. Изв. вузов. Физика, **34** (4), 40 (1991).
- [13] Т.Т. Ковалюк, Э.В. Майструк, П.Д. Марьянчук. Опт. и спектр., **115** (6), 86 (2013).
- [14] T. Dietl, A. Jędrzejczak. Phys. Status Solidi, **71**, K39 (1975).

Редактор Л.В. Беляков

Effect of annealing on the kinetic properties and the band parameters of semiconductor crystals

$\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$

T.T. Kovalyuk, E.V. Maistruk, P.D. Maryanchuk

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract The paper presents the results of study of kinetic properties of semiconductor crystals $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Eu}_y\text{Se}$ carried out at temperatures $T = 77-300$ K and magnetic fields $H = 0.5-5$ kOe before and after heat treatment of the samples in Se vapor. There was established that the annealing of the samples in Se vapor leads to decrease of the concentration of electrons. The band gap, the matrix element of the interband interaction and the electron effective mass at the bottom of the conduction band were determined from the concentration dependence of the electrons' effective mass at the Fermi level.