

# Гальваномагнитные эффекты в атомно-разупорядоченных соединениях $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$

© А.Е. Карькин, В.В. Щенников, С.Е. Данилов, В.А. Арбузов, Б.Н. Гощицкий<sup>¶</sup>

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2002 г. Принята к печати 25 февраля 2003 г.)

На облученных электронами с энергией 5 МэВ при температуре 270 К монокристаллических образцах  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  исследованы сопротивление и эффект Холла в интервале температур 1.7–370 К и магнитных полях до 13.6 Тл. Определены изменения концентрации и подвижности носителей заряда при возникновении индуцированных облучением дефектов и при последующих изохронных отжигах. В результате облучения удалось снизить концентрацию электронов сильнее, чем позволяют традиционные методы, и с помощью отжигов вернуть ее величину почти к исходному состоянию.

## 1. Введение

Введение радиационных дефектов атомного масштаба в упорядоченные кристаллы (радиационное разупорядочение) является одним из методов изучения фундаментальных свойств твердого тела [1]. Изучение отклика кристаллов на такое воздействие, при котором сохраняется стехиометрический состав, позволяет выявить особенности их электронной и фононной подсистем, определяющих свойства кристаллов в том числе и в исходном упорядоченном состоянии [2–4]. Несомненным достоинством метода является возможность (в зависимости от вида и температуры облучения) введения дефектов разного сорта с плавным изменением их концентрации. Отжиг облученных образцов обеспечивает полную обратимость процесса, т. е. позволяет многократно восстанавливать на одном и том же образце любое промежуточное или исходное состояние.

Роль атомного беспорядка в формировании электронных состояний в узкощелевых полупроводниках изучали в работах [4,5]. Было показано, что радиационные дефекты, возникающие при облучении электронами с энергией 1–5 МэВ, могут приводить к изменению типа проводимости с дырочного на электронный. Облучение высокоэнергетическими частицами обычно приводит к образованию в полупроводниках глубоких уровней в запрещенной зоне или в зонах разрешенных энергий [4,5]. Существование таких уровней объясняет как наблюдавшиеся изменения концентрации и подвижности носителей заряда, так и изменения знака эффекта Холла при облучении полупроводников различными дозами [4] или отжигах при постоянной дозе облучения [5], а также происходящие в этих случаях переходы полупроводник–металл [4,5].

Селенид ртути и твердые растворы замещения  $\text{HgSeS}$  — полуметаллы (бесщелевые полупроводники), в которых высокая концентрация электронов обусловлена перекрытием зоны проводимости и валентной зоны [6–9]. Однако происхождение зоны, ответственной

за „примесные“ электроны в  $\text{HgSe}$ , как и в других халькогенидах ртути со структурой сфалерита ( $\text{HgTe}$ ,  $\text{HgS}$ ), по-видимому, пока не имеет однозначного объяснения [7]. Фактически перекрытие электронных зон в большинстве моделей, так или иначе, связывается с дефектами кристаллической структуры. В тройных соединениях введение третьего компонента представляет собой дополнительный параметр варьирования свойств полупроводника. В системе  $\text{HgSe-S}$  при замещении селена серой полуметаллические свойства усиливаются, поскольку увеличивается перекрытие зон [9].

Из-за наличия перекрытия концентрацию электронов обычными методами можно изменять только в ограниченных пределах. Так, отжиг в парах ртути при температуре 300°C в течение 500 ч увеличивает концентрацию электронов до  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а отжиг в парах селена при 220°C в течение 500 ч — уменьшает ее до  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [10]. Однако понизить концентрацию электронов ниже минимального значения  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и получить, например,  $\text{HgSe}$   $p$ -типа путем изменения стехиометрии или даже с помощью легирования, не удастся [9,10]. В кубической фазе  $\text{HgSe}$  электронная концентрация также всегда не менее  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [9]. Поскольку облучение высокоэнергетическими частицами представляется наиболее мощным методом прямого воздействия на структуру дефектов полупроводниковых кристаллов, в данной работе было исследовано влияние электронного облучения на электрофизические свойства тройных кристаллов  $\text{HgSeS}$  для изучения возможности более эффективного варьирования параметров носителей заряда. По своему воздействию на электронную структуру введение замещений в анионной и катионной решетках, гидростатическое сжатие и облучение электронами дополняют друг друга.

## 2. Образцы и методика измерений

Методика измерений в целом была такой же, как в работе [5]. Гальваномагнитные эффекты в монокристаллических образцах  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x = 0, 0.104$  и  $0.508$ )

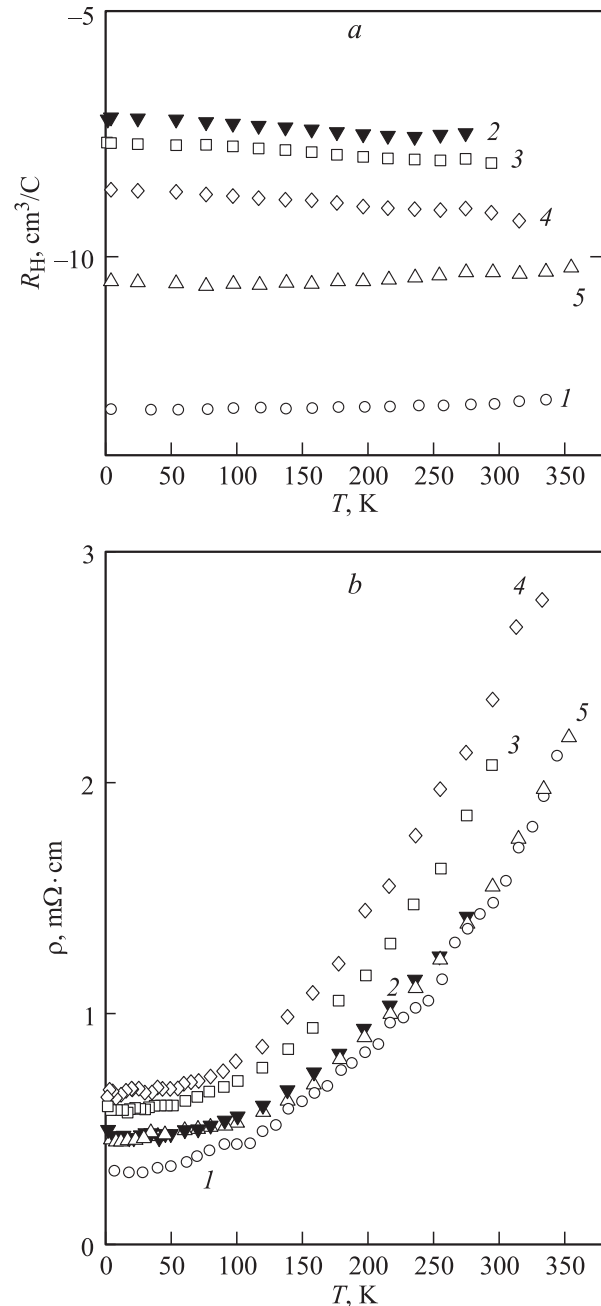
<sup>¶</sup> E-mail: bng@imp.uran.ru  
Fax: (3432)740003

исследовали в интервале температур 1.7–380 К в постоянном магнитном поле до 13.6 Тл. Состав образцов был установлен методом рентгеноспектрального микроанализа на установке Superprobe–JСХА-733. Электрические контакты, приготовленные с помощью ультразвуковой пайки эвтектики In–Ga, имели размеры не более  $\sim 50 \times 50$  мкм<sup>2</sup>. Коэффициент Холла измеряли на образцах размерами  $\sim 1 \times 2 \times 0.2$  мм<sup>3</sup> с четырьмя симметричными контактами в геометрии Монггомери [5]. Измерения выполнены на установке Oxford Instruments [5]. Образцы облучали в канале ускорителя электронами с энергией 5 МэВ при охлаждении очищенным газообразным гелием до температуры ниже 270 К. После облучения образцы перемещали в измерительную вставку без отогрева выше 290 К. Изохронные отжижки образцов в течение 20 мин проводили в атмосфере гелия до температуры 390 К, чтобы избежать потерь Hg. Режимы облучения и отжигов были выбраны такими же, как при аналогичных исследованиях узкощелевого полупроводника  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [5].

### 3. Результаты

На рис. 1, 2 показаны температурные зависимости коэффициента Холла  $R_H$  и сопротивления  $\rho$  исследованных образцов в исходном состоянии, после облучения и последующих отжигов. До облучения значения  $R_H$  образцов  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ , измеренные в магнитном поле 12 Тл, для всех составов слабо зависели от температуры  $T$ . Зависимость сопротивления от  $T$  хорошо описывалась полиномом второй степени. При фиксированной температуре  $T = 4.2$  К кривые  $R_H(B)$  исходных образцов (рис. 3, 4) имели слабые зависимости от магнитного поля  $B$ , которые говорят о преимущественном вкладе в проводимость электронов одной зоны. Ранее в работе [11] на тех же кристаллах  $\text{HgSeS}$  были исследованы осцилляции Шубникова–де-Гааза, из которых в рамках однозонной модели были определены концентрация и подвижность электронов проводимости.

Облучение электронами кристалла  $\text{HgSe}$  увеличило величину сопротивления (главным образом в низкотемпературной области, рис. 1, *b*), а у коэффициента Холла появилась сильная зависимость от магнитного поля  $B$  (рис. 3). В области слабых полей  $B$  при температуре  $T = 4.2$  К коэффициент Холла возрос по модулю, а в сильных полях, напротив, уменьшился почти вдвое (рис. 3). В образце  $\text{HgSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$  облучение такой же дозой привело к противоположным эффектам — уменьшению сопротивления и росту по модулю коэффициента Холла, как в слабых, так и в сильных полях (рис. 2, *b* и 4). Сильная зависимость  $R_H$  от магнитного поля обычно свидетельствует о вкладе в проводимость носителей заряда второго типа, которые в данном случае можно назвать „тяжелыми электронами“, поскольку их подвижность  $\mu$ , как будет показано далее, гораздо меньше электронной подвижности в исходных кристаллах. Для



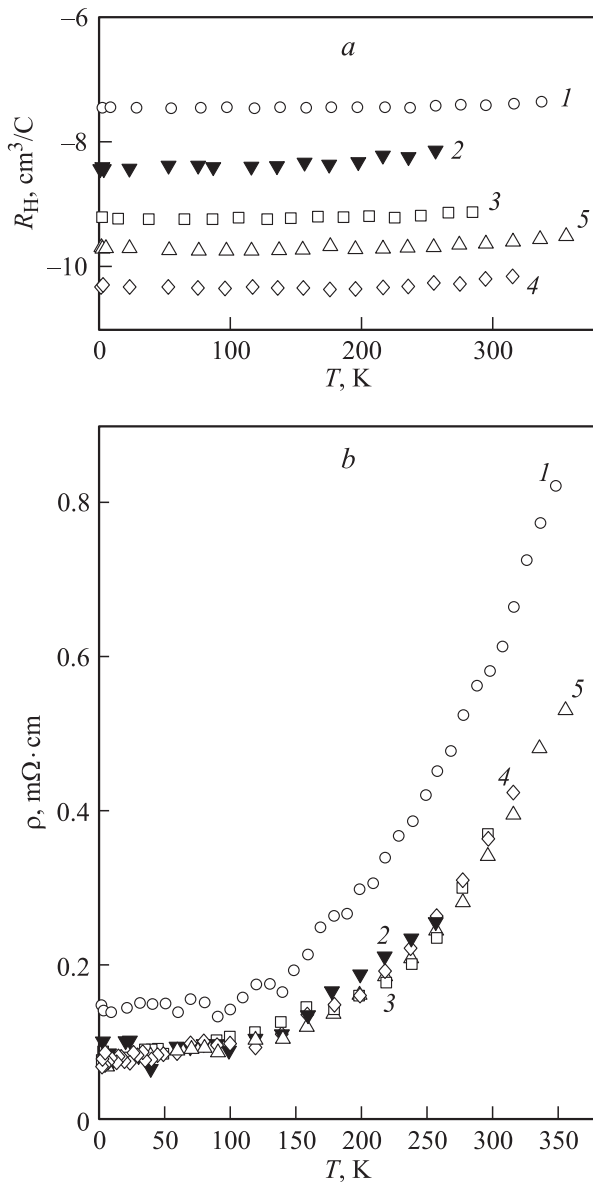
**Рис. 1.** Температурные зависимости коэффициента Холла  $R_H$  (*a*) и сопротивления  $\rho$  (*b*) образцов  $\text{HgSe}$ : 1 — исходного, 2 — облученного электронами флюенсом  $10^{19}$  см<sup>-2</sup>, и, кроме того, отожженных при  $T_{\text{ann}}$ , К: 3 — 330, 4 — 360, 5 — 390.

образца  $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$  наблюдались слабые зависимости  $R_H$  от поля (на рисунке не приведены).

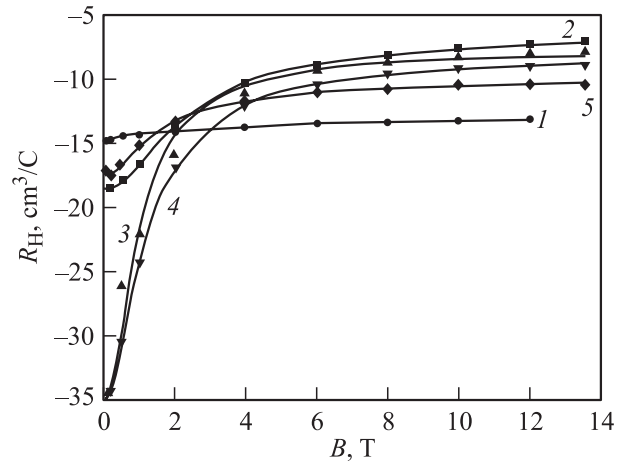
При отжиге облученного кристалла  $\text{HgSe}$ , по мере увеличения температуры отжига  $T_{\text{ann}}$ , коэффициент Холла в сильном магнитном поле, определяемый полной концентрацией электронов, растет по модулю, приближаясь к значению в исходном образце (рис. 1, *a*). Сопротивление, как и при облучении, после отжига продолжает увеличиваться и уменьшается только при мак-

симальной температуре отжига  $T_{\text{ann}} = 390$  К (рис. 1, *b*). В слабом магнитном поле при промежуточной температуре отжига коэффициент Холла сильно возрастает по модулю, что, как правило, является признаком двухзонного характера проводимости (рис. 3).

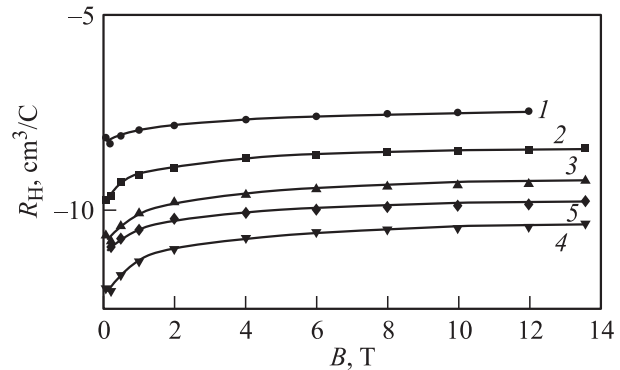
Для кристалла  $\text{HgSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$  величина и температурный ход сопротивления при отжиге практически не изменяются, а коэффициент Холла в сильном и слабом магнитном поле ведет себя одинаково: при увеличении  $T_{\text{ann}}$  сначала растет по модулю, а при максимальной температуре отжига 390 К уменьшается, но остается выше исходного значения (рис. 2, 4). Можно сделать вывод о том, что вклад в проводимость тяжелых носителей заряда невелик, и влияние облучения сводится к уменьшению электронной концентрации. У образца



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента Холла  $R_H$  (*a*) и сопротивления  $\rho$  (*b*) образцов  $\text{HgSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ . Обозначения кривых — как на рис. 1.



**Рис. 3.** Зависимости коэффициента Холла  $R_H$  образцов  $\text{HgSe}$  от магнитного поля  $B$  при  $T = 4.2$  К. Обозначения кривых — как на рис. 1. Сплошные линии — расчет по формулам (1)–(3).



**Рис. 4.** Зависимости коэффициента Холла  $R_H$  образцов  $\text{HgSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$  от магнитного поля  $B$  при  $T = 4.2$  К. Обозначения кривых — как на рис. 1. Сплошные линии — расчет по формулам (1)–(3).

$\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$  изменения аналогичных температурных и полевых зависимостей при облучении и отжиге были еще меньше (на рисунке не показаны). Облучение приводило к некоторому росту сопротивления и концентрации электронов, а также к снижению их подвижности. Отжиг восстанавливал исходные свойства. Коэффициент Холла, соответствующий концентрации электронов  $n = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , практически не зависел от магнитного поля.

#### 4. Обсуждение результатов

Полученные зависимости коэффициента Холла от магнитного поля (рис. 3, 4) удовлетворительно описываются двухзонной моделью. Концентрации и подвижности носителей заряда служили подгоночными параметрами, значения которых приведены в табл. 1 и 2. Для изотропного полупроводника [12] коэффициент Холла может

**Таблица 1.** Подгоночные параметры зависимостей  $R_H(B)$  для  $HgSe$  при  $T = 4.2$  К

Флюенс, $10^{19} \text{ см}^{-2}$	Температура отжига, °С	$n_1$ , $10^{17} \text{ см}^{-3}$	$\mu_1$ , $10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$n_2$ , $10^{17} \text{ см}^{-3}$	$\mu_2$ , $10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
0	—	4.7	4.8	—	—
1	—	3.4	4.0	5.5	0.03
1	330	1.7	6.0	6.5	0.03
1	360	1.8	5.2	5.5	0.03
1	390	3.5	4.3	2.5	0.03

**Таблица 2.** Подгоночные параметры кривых  $R_H(B)$  для  $HgSe_{0.9}S_{0.1}$  при  $T = 4.2$  К

Флюенс, $10^{19} \text{ см}^{-2}$	Температура отжига, °С	$n_1$ , $10^{17} \text{ см}^{-3}$	$\mu_1$ , $10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$n_2$ , $10^{17} \text{ см}^{-3}$	$\mu_2$ , $10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
0	—	8.3	5.0	—	—
1	—	6.5	8.8	1.1	0.03
1	330	5.7	12	1.3	0.03
1	360	5.2	5–10	0.6	0.03
1	390	5.6	10	0.7	0.02

быть представлен в виде

$$R_H = \frac{\langle R_H \sigma^2 \rangle}{\langle \sigma \rangle^2 + \langle (R_H \sigma^2) B \rangle^2}, \quad (1)$$

где в угловых скобках обозначены следующие величины:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\sum_i \sigma_i}{1 + (R_i \sigma_i B)^2}, \quad \langle R_H \sigma^2 \rangle = \frac{\sum_i R_i (\sigma_i)^2}{1 + (R_i \sigma_i B)^2}. \quad (2)$$

Здесь  $\sigma_i = 1/\rho_i$  и  $R_i$  — проводимости и коэффициенты Холла для индивидуальных зон [12]. Для двухзонной проводимости формулы (1), (2) сводятся к стандартному виду, рассмотренному в работе [13]. Полевую зависимость однозонных параметров  $\sigma_i$  и  $R_i$  учитывали с помощью простых интерполяционных формул, описывающих переход от слабых к сильным магнитным полям:

$$R_i(B) = \frac{R_i(\infty)[a_R + b(\mu_i B)^2]}{1 + b(\mu_i B)^2}, \quad (3)$$

где  $\mu_i$  — подвижность,  $R_i(0)$  и  $R_i(\infty)$  — коэффициенты Холла в пределах малого и большого магнитного поля соответственно [12],  $a_R = R_i(0)/R_i(\infty)$ ,  $b$  — подгоночный параметр.

Результаты анализа экспериментальных кривых показали, что облучение электронами с энергией 5 МэВ уменьшает проводимость электронов в кристалле  $HgSe$  за счет снижения их концентрации (см. табл. 1). В то же время возрастает вклад в проводимость тяжелых электронов, которые не заметны в исходном состоянии образца. Концентрация электронов имеет минимальное значение при температурах отжига 330–360 К; при этом их подвижность максимальна. Концентрация тяжелых

электронов достигает для этих температур отжига своего максимального значения (см. табл. 1). Подвижность тяжелых носителей заряда, точность определения которой не очень велика, полагали при облучении и отжигах неизменной, что подтвердили и расчеты по формулам (1)–(3), в которых она была варьируемым параметром.

У образца  $HgSe_{0.9}S_{0.1}$  облучение уменьшает концентрацию электронов, но увеличивает их подвижность. Тяжелые носители заряда фактически себя не проявляют (табл. 2). Отжиги также уменьшают концентрацию электронов, при этом их подвижность сохраняет высокие значения. В результате электропроводность образца  $HgSe_{0.9}S_{0.1}$  остается примерно вдвое выше исходной, в отличие от  $HgSe$ , где она необратимо уменьшалась в 1.5 раза. Отметим, что даже при обработке образцов  $HgSeS$  высоким давлением 0.4–0.7 ГПа, вызывающим обратимый фазовый переход с большим объемным эффектом  $\sim 10\%$ , образующиеся дефекты не изменяли характера температурных и магнитопольевых зависимостей сопротивления, а только приводили к росту  $\rho$  и снижению  $\mu$  [11,14]. Это показывает важную роль собственных дефектов, определяющих электрофизические свойства таких кристаллов.

В бесщелевых полупроводниках  $HgSe$  и  $HgSeS$  глубокие уровни, обусловленные радиационными дефектами, очевидно, находятся в области непрерывного спектра. Относительно низкая концентрация электронов в образце  $HgSe$  (см. табл. 1) предполагает высокое содержание селена в междоузлиях и вакансий ртути, а в тройных соединениях, где концентрация электронов выше (табл. 2), наиболее вероятными дефектами являются атомы ртути в междоузлиях [10]. Разная природа собственных дефектов в исследуемых кристаллах, по-видимому, и

является одной из причин того, что при облучении и отжигах кристаллы ведут себя по-разному. Энергия образования вакансий атомов ртути в HgSe, HgS и HgSeS, согласно расчетам, выполненным в работе [15], значительно ниже энергии образования вакансий селена и серы. Поэтому наиболее вероятными дефектами при облучении являются катионные вакансии или связанные с ними комплексы, которые в HgSe действительно должны снижать концентрацию электронов [10].

Облучение электронами увеличивает плотность состояний в обусловленных дефектами электронных зонах, лежащих ниже уровня химического потенциала. Переход электронов в зону состояний дефектов повышает концентрацию „тяжелых“ носителей заряда в этой зоне за счет уменьшения заполнения зоны проводимости, т.е. снижения уровня химического потенциала. Поведение подвижности при облучении и отжигах образцов (табл. 1 и 2) удовлетворительно объясняется зависимостью эффективной массы электронов в зоне проводимости от их концентрации:

$$m^*(n) = m_n^* [1 + n^{2/3} 2(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 / \varepsilon_g m_n^*]^{1/2},$$

характерной для вырожденных полупроводников с неквадратичным законом дисперсии [6–8]. Здесь  $m_n^*$  — эффективная масса на дне зоны,  $\varepsilon_g$  — ширина запрещенной зоны. В то же время сильное изменение концентрации дефектов также может влиять на подвижность, поскольку время релаксации  $\tau$  для механизмов рассеяния электронов на заряженных и нейтральных примесях обратно пропорционально их концентрации [12]. В частности, возрастание подвижности у образца HgSe<sub>0.9</sub>S<sub>0.1</sub> после облучения может быть вызвано уменьшением суммарной концентрации заряженных центров — вакансий и межузельных атомов.

## 5. Заключение

Таким образом, с помощью облучения удалось снизить концентрацию электронов значительно сильнее, чем обычно позволяют только длительные высокотемпературные отжижки в атмосфере селена [10]. При этом проявляются тяжелые носители в зоне состояний дефектов. В тройных соединениях концентрация также снижается, но, поскольку в этих кристаллах при используемых энергиях электронов 5 МэВ концентрация собственных дефектов выше, чем радиационных, эффект облучения меньше.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки, промышленности и технологий РФ (гос. контракты № 40.012.1.1.1150, № 40.020.1.1.1166, договор № 10/02), Программы РАН „Квантовая макрофизика“ (договор № 25/02), Программы государственной поддержки ведущих научных школ РФ (проект № 00-15-96581) и РФФИ (проект № 01-02-16877).

## Список литературы

- [1] Б.Н. Гощицкий, В.Е. Архипов, Ю.Г. Чукалкин. *Sov. Sci. Rev./Sec. A: Phys. Rev.*, **8**, 519 (1987).
- [2] Б.А. Алексахин, В.И. Воронин, С.В. Верховский, С.А. Давыдов, А.Е. Карькин, А.В. Мирмельштейн, Б.Н. Гощицкий, Ю.И. Жданов, В.Л. Кожевников, К.Н. Михалев, М.В. Садовский, В.В. Сериков, С.М. Чешницкий. *ЖЭТФ*, **95**, 678 (1989).
- [3] А.Е. Карькин, С.А. Давыдов, А.В. Мирмельштейн, Б.Н. Гощицкий. *СФХТ*, **5**, 2215 (1992).
- [4] Н.Б. Брандт, Е.П. Скипетров. *Физика низких температур*, **22**, 870 (1996).
- [5] А.Е. Карькин, В.В. Щенников, Б.Н. Гощицкий, С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов. *ЖЭТФ*, **113**, 1787 (1998).
- [6] И.М. Цидильковский. *Электроны и дырки в полупроводниках* (М., Наука, 1972).
- [7] Б.Л. Гельмонт, В.И. Иванов-Омский, И.М. Цидильковский. *УФН*, **120**, 337 (1976).
- [8] И.М. Цидильковский. *Бесцелевые полупроводники — новый класс веществ* (М., Наука, 1986).
- [9] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. *Полупроводниковые твердые растворы и их применение* (Воениздат СССР, 1982).
- [10] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. *Полупроводниковая электроника* (Киев, Наук. думка, 1975).
- [11] В.В. Щенников, А.Е. Карькин, И.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк. *ФТТ*, **39**, 1717 (1997).
- [12] П.С. Киреев. *Физика полупроводников* (М., Высш. шк., 1969).
- [13] С.С.У. Kwan, J. Basinski, J.C. Woolley. *Phys. St. Sol. (b)*, **48**, 699 (1971).
- [14] В.В. Щенников, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк, В.И. Осотов. *ФТТ*, **37**, 2398 (1995).
- [15] М.А. Berding, A. Sher, A.-B. Chen. *J. Appl. Phys.*, **63**, 5064 (1990).

Редактор Т.А. Полянская

## Galvanomagnetic properties of atomic-disordered HgSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> compounds

A.E. Karkin, V.V. Shchennikov, S.E. Danilov, V.V. Arbuzov, B.N. Goshchitskii

Institute for Metal Physics,  
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
620219 Ekaterinburg, Russia

**Abstract** Resistivity and the Hall effect at 1.7–370 K in magnetic fields up to 13.6 T has been studied on HgSe and HgSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> single crystals irradiated by 5 MeV electrons at 270 K. The changes of charge carrier parameters due to defects induced by both irradiation and post-annealing are determined. As a result it was possible to decrease the electron concentration in conduction band larger than it is allowed by conventional methods as well as to recover almost the original state.