Оптичне пропускання і електрофізичні властивості твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe

С.С. Никонюк¹, З.І. Захарук², Г.І. Раренко², А.С. Опанасюк³, В.В. Гриненко³, П.М. Фочук²

¹ Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, 33028 Рівне, Україна

² Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,

вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

³ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 03.09.2015; у відредагованій формі – 21.10.2015; опубліковано online 24.12.2015)

Оптимізованим методом Бріджмена із використанням рухомого нагрівника одержано монокристали твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (0,04 $\leq x \leq 0,55$). Досліджено спектри оптичного пропускання й електрофізичні властивості матеріалу при відповідних значеннях «х».

Ключові слова: Тверді розчини Cd_{1-x}Mn_xTe, Вирощування монокристалів, Метод Бріджмена, Оптичне пропускання, Електрофізичні властивості.

PACS numbers: 84.60.Jt, 73.61.Ga

1. ВСТУП

Напівмагнітний напівпровідник кадмію-мангану телурид (Cd_{1-x}Mn_xTe) активно досліджується як перспективний представник твердих розчинів сполук А2В6. Атоми мангану, як правило, займають вузли кристалічної гратки напівпровідника, не виходячи в міжвузля, і утворюють майже ідеальний твердий розчин заміщення. Контролюючи співвідношення компонентів, можна напрямлено варіювати властивостями матеріалу, наприклад, величиною магнетизму в зразках, змінюючи концентрацію магнітного компонента Mn. Монокристали твердих розчинів Cd1- «Мп«Те мають рекордне значення магнітної константи Верде, яке більше, ніж у десятки разів, перевищує величину константи для інших матеріа-Тому їх можна успішно використовувати як лів. матеріал для оптичних модуляторів [1-3].

Крім того, актуальним є одержання досконалих монокристалів $Cd_{1-x}Mn_x$ Те, придатних для практичного використання як базового матеріалу для створення детекторів гамма — випромінювання, оптичних фільтрів, тощо [4, 5]. У зв'язку з цим представляє інтерес вивчення особливостей процесу вирощування кристалів $Cd_{1-x}Mn_x$ Те та дослідження їх оптичних і електрофізичних характеристик. Раніше структурні та оптичні властивості твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_x$ Те вивчалися нами у плівковому стані [6-7].

2. ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для одержання якісних оптичних напівпровідників необхідні особливо чисті вихідні компоненти. Тому для синтезу Cd_{1-x}Mn_xTe використовували Cd i Te, у яких вміст домішок був менший за 10^{-6} ат. %, а також Mn з вмістом домішок, меншим 10^{-5} ат. %.

Поверхню контейнерів з кварцового скла, в яких мали перебувати компоненти в розплавленому стані, промивали послідовно сірчаною, азотною, плавиковою кислотами і деіонізованою водою. Внутрішні стінки контейнера графітизували шляхом піролізу ацетону в вакуумі. Після піролізу об'єм контейнера наповнювали інертним газом аргоном, який заповнював пори у вуглецевому покритті. Для проведення синтезу монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, контейнер з матеріалами розміщували в спеціальну піч, що дозволяла проводити перемішування розплаву. Оскільки температура плавлення Мп вища від температури розм'якшення кварцового контейнера, в якому проходить процес плавлення [8, 9], манган розчиняли у розплаві CdTe за температури 1385 К. Тривалість повного розчинення Mn складала від 65 до 85 годин залежно від його концентрації.

Вирощування кристалів Cd_{1-х}Mn_xTe проводили методом Бріджмена [10] у видозміненій установці. Традиційно вирощування монокристалів проводиться відносно нерухомого нагрівника: в температурномv полі нагрівника контейнер з розплавом Cd1-*x*Mn*x*Te на стальному тросику повільно опускають у зону кристалізації. При переміщенні контейнера з розплавом неможливо позбутися його вібрації, яка передається від механізму опускання контейнера. Відбувається мікророзкачування та інші порушення монотонності руху, що негативно впливає на структуру вирощеного кристала. Тому ми розробили конструкцію масивного рухомого нагрівника, який переміщувався відносно нерухомого контейнера. Для стабілізації руху вага нагрівника врівноважувалася двома масивними противагами. Для попередження розкачування нагрівник був зв'язаний з нерухомою рейкою системою роликів. Порушення монотонності руху рухомого нагрівника усувалися завдяки великій масі, направляючій рейці та демпферуючій дії роликів. Як було встановлено, кристали вирощені методом рухомого нагрівника, мали значно досконалішу структуру ніж отримані звичайним методом Бріджмена.

Усього було вирощено по кілька кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з різними значенням «х» у межах $(0,04 \le x \le 0.55)$.

Із вирощених кристалів зразки для досліджень отримували за допомогою струнної різки. Їх вирізали з різних частин кожного злитка. Поверхню зразків шліфували алмазними порошками і полірували алмазними пастами. Фінішну обробку проводили хімічним травленням. С.С. Никонюк, З.І. Захарук, Г.І. Раренко та ін.

У зорієнтованих за кристалографічними площинами зразках на рентгенівській установці ДРОН досліджували параметр гратки «а» за методом Бонда [11].

Спектральні залежності оптичного пропускання полірованих зразків кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з різним вмістом Mn (розмір зразків $7 \times 7 \times 1$ мм³) досліджено за допомогою спектрометричного комплексу.

Електрофізичні вимірювання проводилися на зразках у формі прямокутних паралелепіпедів з розмірами: $a = 10 \div 15$ мм; $b = 1 \div 2$ мм; $c = 1,5 \div 2,5$ мм. Для створення омічних контактів до матеріалу *р*-типу використовували методику іскрової обробки контактних ділянок. На підготовлені контактні ділянки осаджували шар золота з краплі AuCl4, а потім, за допомогою In, до нього припаювали струмопідвідні дротики. Вимірювання проводили на установці для досліджень питомої електропровідності σ та ефекту Холла у температурному інтервалі 80-480 К. При обчисленні σ і рухливості дірок μ вважали, що Холл-фактор дорівнює 1.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Всі досліджені кристали мали кубічну кристалічну гратку (типу сфалериту). Значення параметру гратки «a» кристалів Cd_{1-x}Mn_xTe для різних величин «x» наведені на рис. 1.



Рис. 1 – Залежність величини параметра гратки «а» від вмісту М
п «х»

З рис. 1 видно, що збільшення вмісту Mn у твердому розчині приводить до лінійного зменшення відстаней між атомами у вузлах кристалічної гратки матеріалу. Така зміна величини параметра гратки зумовлена тим, що розмір атомів Mn ($r_{am} = 0,129$ нм) менший від розміру атомів Cd ($r_{am} = 0,149$ нм), які вони заміщують. При цьому змінюється взаємодія між атомами у кристалі, що викликає зміну ширину забороненої зони E_g напівпровідника.

У кристалах $Cd_{1-x}Mn_x$ Те при зростанні величини «х» ширина E_g лінійно збільшується [12] і, як показали дослідження, в результаті зсувається спектральна область пропускання оптичного випромінювання (рис. 2). Як видно з рис. 2, збільшення вмісту магнітної компоненти приводить до зміщення спектральної області пропускання оптичного випромінювання до коротших довжин хвиль (від 850 до 615 нм). При цьому на спектральних кривих спостерігається різкий підйом від мінімальних до середніх значень



Рис. 2 – Спектральна залежність коефіцієнта пропускання твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_x$ Те різного складу. Значення «х» складають: 1 – 0,02; 2 – 0,10; 3 – 0,02; 4 – 0,30; 5 – 0,40; 6 – 0,50

коефіцієнта пропускання, що свідчить про високу оптичну і структурну досконалість вирощених кристалів. Максимальна величина коефіцієнта оптичного пропускання становила 60-63 %. Очевидно, що такі кристали можуть бути успішно застосовані для виготовлення оптичних відрізаючих фільтрів.

Були проведені дослідження електрофізичних властивостей кристалів твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe різного складу. Їх результати для деяких зразків наведені в табл. 1 та рис. 3 і 4.

Як видно з таблиці 1, всі кристали Cd_{1-x}Mn_xTe, вирощені модифікованим методом Бріджмена, мали провідність *p*-типу. Питома електропровідність зразків σ змінювалась у широких межах ($\sigma = 10^{-2}$ ÷ 10^{-9} Om⁻¹ cm⁻¹) залежно від технології та вмісту Mn. Концентрація дірок *p* при кімнатній температурі становила (10^9 ÷ 10^{15}) см⁻³, а рухливість носіїв заряду $\mu - (55$ ÷80) см²/(В с).

Таблиця 1 – Електрофізичні властивості кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ різного складу при різних температурах вимірювання T

№ кристала	Склад, х	T, K	σ (Ом·см ⁾⁻¹	[p], cm ³	μ , cm ² ·B·c
19	0,04	300	3,63.10-2	$2,98 \cdot 10^{15}$	76
		81	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$3,26 \cdot 10^{10}$	538
88	0,10	300	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{14}$	68
		122	$1,67 \cdot 10^{-8}$	$4,43.10^{8}$	235
89	0,15	300	$6,40.10^{-5}$	$5,21 \cdot 10^{12}$	77
		158	$3,56 \cdot 10^{-9}$	$1,39.10^{8}$	160
1C	0,20	300	$4,80.10^{-6}$	$4,81 \cdot 10^{11}$	63
		418	$8,84 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{13}$	38
100	0,30	300	6,30.10-7	$0,66 \cdot 10^{11}$	59
		400	нестаб.	_	_
213	0,40	300	6,90.10-9	$0,79 \cdot 10^{9}$	54
		396	8,88.10-5	$1,39 \cdot 10^{13}$	40
210	0,50	300	4,50.10-8	$5,21 \cdot 10^{9}$	55
		420	8,04.10-5	$1,36.10^{13}$	37



Рис. 3 – Залежність питомого опору кристалів $Cd_{1-x}Mn_x$ Те від складу «x» (вертикальні відрізки визначають розкид величини ρ для різних кристалів)



Рис. 4 – Температурна залежність коефіцієнта Холла R_x для твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з різною величиною «х»: 1-0,10; 2-0,15; 3-0,20; 4-0,30: 5-0,45; 6-0,55

При збільшенні вмісту Мп величина питомого опору ρ зростала (рис. 3). Для різних кристалів заданого складу спостерігався відчутний розкид значень ρ , позначений на рис. 3 вертикальними відрізками.

Проведені раніше електричні та люмінесцентні дослідження кристалів $Cd_{1-x}Mn_x$ Те зі складом x < 0,10 показали, що, як ширина забороненої зони, так і енергія іонізації акцепторів монотонно збільшується зі зростанням вмісту мангану [13]. Діркова провідність таких кристалів контролювалася акцепторами з енергією іонізації $E_A = 0,13-0,21$ еВ, а мілкіші акцептори завжди були скомпенсовані. При цьому спостерігалося збільшення питомого опору кристалів зі зростанням значень «х». Така ж тенденція виявлена і при дослідженні кристалів $Cd_{1-x}Mn_x$ Те складу $0,10 \le x < 0,55$ (табл. 2, рис. 3).

Якщо при x < 0,10 електричні дослідження дають підстави обмежитись розглядом лише акцепторних станів з енергією іонізації акцепторів $E_A < 0,21$ eB, то при $x \ge 0,10$ потрібно враховувати більш глибокі

Таблиця 2 – Енергія іонізації акцепторів E_A в Cd_{1-x}Mn_xTe різного складу

Склад, х	E_A , eB
0,04	0,13÷0,19
0,06	$0,15{\div}0,21$
0,10	0,18÷0,24
0,15	0,25÷0,33
0,30	$0,50\div0,60$
0,42	$0,55 \div 0,62$
0,45	0,60÷0,80
0,50	0,58÷0,71
0,55	0,60

акцептори

Скоріш за все, такі акцептори не пов'язані безпосередньо з наявністю мангану, оскільки вони спостерігаються як у нелегованих кристалах телуриду кадмію, так і в кристалах СdTe, легованих домішками групи міді, Sb, Yb, Pb тощо. Концентрація таких акцепторів, оцінена з температурної залежності R_x (рис. 4), не перевищує $5 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Водночас концентрація іонізованих домішок, оцінена з аналізу температурної залежності рухливості дірок складає $(1÷3) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Тому можна припустити, що в таких кристалах присутні і мілкіші акцептори, але вони повністю компенсовані.

Як видно з рис. 3, при *x* ≥ 0,35 лінійна залежність $\lg \rho(x)$ порушується. При цьому положення рівнів робочих акцепторів, які контролюють *p*-провідність кристалів, стабілізується біля значення $E_V + 0.60$ eB. Така ситуація може бути зумовлена двома причинами: або при $x \ge 0.35$ припиняється збільшення ширини забороненої зони і збільшення енергії іонізації акцепторів, або радикально змінюються умови компенсації акцепторів за рахунок зменшення концентрації компенсуючих донорів. Оскільки, як видно з рис. 1, для $Cd_{1-x}Mn_x$ Te складів $x \ge 0.35$ закон Вегарду продовжує діяти, то потрібно шукати інші причини, які змінюють умови компенсації. Зокрема, при х ≥ 0,35, можливо, впливають аномалії в магнітних властивостях кристалів зумовлені магнітним упорядкуванням [1].

Зазначимо, що зростання ширини забороненої зони в кристалах твердих розчинів може супроводжуватися змінами інших зонних параметрів, зокрема, ефективної маси носіїв. З іншого боку, рухливість носіїв при розсіянні на оптичних коливаннях гратки і ефективна маса дірок (поляронів) пов'язані співвідношенням $\mu_0 \sim (m^*)^{-2/3}$. Оскільки в напівпровідниках, як правило, зі зростанням Eg збільшується і m^* , то можна було б очікувати зменшення рухливості дірок при високих температурах, де граткове розсіювання є домінуючим. Та виявилось, що у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з $x = 0,30 \div 0,55$ експериментальні значення рухливості дірок при 420 К, з урахуванням 15 %-ної похибки визначення μ (зумовленої неточністю у фіксації геометрії контактів), не відрізняються від величини рухливості дірок у кристалах *p*-CdTe. Отже, можна стверджувати, що ефективна маса дірок залишається приблизно сталою в кристалах $Cd_{1-x}Mn_{x}Te$ до $x \ge 0.55$.

Кристали твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ складу x < 0,06 при нагріванні до 420 К демонстрували стабільні електричні характеристики для кожного значення температури. Але для багатьох зразків зі складом $x \ge 0,06$ при дослідженні в режимі "нагрівохолодження" спостерігалася релаксація питомого опору гістерезисного типу. Релаксації рухливості дірок при цьому не спостерігалося, тому зміна ρ однозначно була зумовлена зміною концентрації дірок. При нагріванні зразка вище 320 К спостерігається ізотермічне зростання концентрації дірок із часом релаксації порядку десятків хвилин, яке експоненційно зменшується із зростанням температури. При охолодженні зразків також спостерігається ізотермічне зменшення концентрації дірок з часом релаксації порядку кількох годин.

Якщо максимальна температура нагрівання не перевищує Т_{макс} = 410 К (для різних зразків Т_{макс} змінюється в невеликих межах), то процеси ізотермічного зростання та зменшення концентрації дірок повторюються в циклах "нагрів-охолодження", тобто має місце релаксація "гістерезисного" типу, яка спостерігається у кристалах p-CdTe, легованих при низькій температурі домішками Cu і Ag. При цьому температурні залежності рухливості дірок свідчать про радикальну перебудову дефектно-домішкової системи при високотемпературній релаксації. Масштаб релаксації, визначений як відношення питомих опорів при даній температурі у позиціях $\rho_{\text{макс}}$ і $\rho_{\text{мін}}$, в різних зразках кристалів Cd_{1-x}Mn_xTe при x ≥ 0,06 змінюється в межах від пів- до трьох порядків. При цьому найвищі значення ця величина набуває в зразках, виготовлених з верхніх ділянок злитків (кінець процесу росту кристалу), де концентрація

неконтрольованих домішок максимальна, оскільки коефіцієнти сегрегації більшості домішок у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ менші за одиницю. Тому можна припустити, що описана релаксація "гістерезисного" типу обумовлена високотемпературною міграцією залишкових домішок типу міді за механізмом «вузол-міжвузля».

4. ВИСНОВКИ

За оптимізованою методикою були одержані монокристали твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_{x}Te$ (0,04 ≤ x ≤ 0,55), у яких збільшення вмісту магнітної компоненти приводить до зміщення спектральної області пропускання оптичного випромінювання до коротших довжин хвиль (від 850 до 615 нм). Усі вирощені кристали Cd_{1-х}Mn_xTe володіли провідністю ртипу. При збільшенні вмісту Mn питомий опір матеріалу і величина енергії іонізації акцепторів зростали. Кристали твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з x < 0.06при нагріванні до 420 К мали стабільні електричні характеристики при кожному значенні температури. Але у більшості зразків складу х ≥ 0,06 при дослідженнях у режимі "нагрів-охолодження" спостерігалися релаксації питомого опору гістерезисного типу.

подяки

Ця робота проводиться за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант № 0115U003242).

Оптическое пропускание и электрофизические свойства твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe

С.С. Никонюк¹, З.І. Захарук², Г.І. Раренко², А.С. Опанасюк³, В.В. Гриненко³, П.М. Фочук²

¹ Национальный университет водного хозяйства и природопользования,

ул. Соборная, 11, 33028 Ровно Украина

² Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,

ул. Коцюбинского, 2, 58012 Черновцы, Украина

³ Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

Оптимизированным методом Бриджмена с использованием подвижного нагревателя получен монокристаллы твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_x$ Te (0,04 $\leq x \leq$ 0,55). Исследованы спектры оптического пропускания и электрофизические свойства материала при соответствующих значениях *x*.

Ключевые слова: Твердые растворы Cd_{1-x}Mn_xTe, Выращивание монокристаллов, Метод Бриджмена, Оптическое пропускание, Электрофизические свойства.

Optical Transmission and Electro-physical properties of Cd_{1-x}Mn_xTe Solid Solutions

E.S. Nykonyuk¹, Z.I. Zakharuk², A.I. Rarenko², A.S. Opanasyuk³, V.V. Grynenko³, P.M. Fochuk²

¹ National University of Water Management and Nature Resources, 11, Soborna St., 33028 Rivne, Ukraine
² Chernivtsi National University, 2, Kotsyubynskogo St., 58012 Chernivtsi, Ukraine
³ Sumy State University, 2, Rymskyi-Korsakov St., 40007 Sumy, Ukraine

The crystals of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.04 \le x \le 0.55$) solid solutions were obtained by optimized Bridgman method with travelling heater. The electrical properties of material with different Mn content were investigated. The spectral transmission area was shifted in these crystals depending on the Mn composition.

Keywords: $Cd_{1-x}Mn_xTe$ solid solutions, Single crystals, Bridgman method, Optical transmission, Electro-physical properties.

Оптичне пропускання і електрофізичні властивості...

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- P.I. Nikitin, A.I. Savchuk, Sov. Phys. Usp. 33 No 11, 974 (1990).
- V. Zayets, M.C. Debnath, Koji Ando, J. Opt. Soc. Am. B 22 No 1, 281 (2005).
- L. Kowalczyk, A. Mycielski, L. Śniadower, R.R. Gałązka, phys. status solidi 1 No 4, 985 (2004).
- K.H. Kim, A.E. Bolotnikov, G.S. Camarda, R. Tappero, A. Hossain, Y. Cui, J. Franc, L. Marchini, A. Zappettini, P. Fochuk, G. Yang, R. Gul, R.B. James, *IEEE T. Nucl. Sci.* 59 No 4, 1510 (2012).
- K. Kim, R. Tappero, A.E. Bolotnikov, A. Hossain, P. Fochuk, R.B. James, J. Cryst. Growth 415, 146 (2014).
- P.V. Koval, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, P.M. Fochuk, A.E. Bolotnikov, R.B. James, *Proc. SPIE* 8507, 85071J7 (2012).
- V.V. Kosyak, P.V. Koval, A.S. Opanasyuk, P.M. Fochuk, V.V. Starikov. J. Nano- Electron. Phys. 3 No 2, 45 (2011).
- 8. R. Triboulet, Cryst. Res. Technol. 38 No 3-5, 215 (2003).

- 9. R. Triboulet, G. Didier, J. Cryst. Growth 52, 614 (1981).
- 10. C.W. Lan, J. Cryst. Growth 149, 175 (1995).
- А.М. Мильвидский, Методы исследования структуры кристаллов. Фазовый анализ и прецизионные измерения параметра решетки (Москва: МИСиС: 2005) (А.М. Milvidskiy, Metody issledovaniya struktury kristallov. Fazovyy analiz i pretsizionnyye izmereniya parametra reshetki (Moskva: MISiS: 2005)).
- P.V. Zhukovskii, Ya. Partyka, P. Vengerek, Yu.V. Sidorenko, Yu.A. Shostak, A. Rodzik, *Semiconduc*tors 35 No 8, 900 (2001).
- А.И. Власенко, В.Н. Бабенцов, З.К. Власенко, С.В. Свечников, И.М. Раренко, З.И. Захарук, Е.С. Никонюк, В.Л. Шляховый, ФТП 31 № 8, 1017 (1997) (А.I. Vlasenko, V.N. Babentsov, Z.K. Vlasenko, S.V. Svechnikov, I.M. Rarenko, Z.I. Zakharuk, Ye.S. Nikonyuk, V.L. Shlyakhovyy, Semiconductors 31 No 8, 869 (1997)).