

УДК 546.49'682'24

© Дремлюженко С.Г.¹, Захарук З.І.¹, Раренко І.М.¹, Склярчук В.М.¹, Цалий В.З.¹,
Копач О.В.¹, Ziolkowska Dorota², Shyichuk Alexander², 2014

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна

²Faculty of Chemical Technology and Engineering, UTP University of Science and Technology,
Bydgoszcz, Poland

ОДЕРЖАННЯ ОДНОРІДНИХ КРИСТАЛІВ $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ ТА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Модифікованим методом зонної плавки одержані великоблочні монокристали твердого розчину $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. Проведений диференціально-термічний, рентгеноструктурний аналізи.

Ключові слова: ртутно-індієвий телурид, твердий розчин, диференційно-термічний аналіз, зонна плавка, рентгеноструктурний аналіз.

Напівпровідникові кристали хімічних сполук групи $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ такі, як наприклад, In_2Te_3 та тверді розчини на їх основі, володіють надвисокою радіаційною стійкістю електрофізичних і фотоелектричних параметрів до Х-, гамма-, бета-, нейтронного випромінювання [1]. Особливість електричних властивостей напівпровідникових кристалів $A_n^{\text{III}}B_m^{\text{VI}}$ з ґратками типу сфалериту полягає в тому, що введення домішок не приводить до появи домішкової провідності в усіх випадках легування. Природа явища високої радіаційної стійкості цих матеріалів також визначається наявністю у ґратках стехіометричних вакансій (СВ), де кожен третій катіонний вузол – пустий [1,2].

Найбільш вигідна в таких структурах локалізація домішок у СВ у неіонізованому, атомарному стані, так що атоми домішок (як і зайві, надстехіометричні атоми) не проявляють електричної активності, що було теоретично й експериментально показано на основі термодинамічних розрахунків розчинності домішок, досліджень ядерного гамма-резонансу та вивчення провідності, концентрації носіїв заряду, термо-е.р.с. і т.п. [1]. Тому, незалежно від концентрації та хімічної індивідуальності домішок, провідність у кристалах $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ залишається власною. Залишається вона власною і при опроміненні цих кристалів з сумарною радіаційною дозою швидких нейтронів, протонів, електронів з флюенсом до $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-2}$ [1].

Найуспішнішим у цьому напрямі виявилося створення, дослідження й застосування напівпровідникових кристалів твердих розчинів на базі хімічних сполук $A_n^{\text{III}}B_m^{\text{VI}}$ і $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$, у

тому числі складу, що мають фіксовану точку плавлення (кристалізації), тобто ті, які плавляються конгруентно [2]. Серед них найбільшу увагу привернув склад, що відповідає $\text{In}_2\text{Te}_3 - 3\text{HgTe} = \text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ (МІТ – mercury-indium-tellurium).

Важливо, що зі зростанням температури до 350 К рухливість носіїв струму в кристалах МІТ зростає, що не характерно для класичних напівпровідників типу Ge, Si, $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Крім того, на відміну від германію, в якому ширина забороненої зони близька до ширини забороненої зони в МІТ ($E_g = 0,72 \text{ eV}$), останній має прямі оптичні переходи з максимумом fotocутливості на $\lambda = 1,5 \text{ мкм}$, що важливо для застосування їх у швидкодіючих фотоелектронних системах, наприклад, у волоконних оптичних пристроях передачі та детектування інформаційних сигналів.

Синтез і кристалізація $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

Нами встановлено, що для отримання кристалів з ліпшими електрофізичними характеристиками, синтез МІТ потрібно проводити з бінарних компонентів In_2Te_3 та HgTe . Їх сплавлення у вакуумі $10^{-6} \text{ мм.рт.ст.}$ проводиться у кварцових графітованих ампулах з мінімальним вільним об'ємом, що досягається попереминим завантаженням компонентів бінарних сполук у вигляді циліндричних штабиків, при температурі не вище $720 \text{ }^\circ\text{C}$. Зверху, над матеріалом шихти, для запобігання розігріву компонент при відпаюванні ампули, а також для повного заповнення вільного об'єму ампули, розміщуються суцільні циліндри з кварцового скла.

Проводився рівномірний підйом температури до 720°C . Після цього розплав витримували при цій температурі. Компоненти

сплавлялися при безперервному коливанні ампули в печі. Після синтезу кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ проводилось їх вирощування методом модифікованої зонної плавки (ампула оберталася навколо своєї осі під кутом до горизонту), при цьому температура зони нагрівника ~ 2 мм/год. Неперервне обертання ампули приводить до перемішування розплаву по всьому об'єму і на фронті кристалізації, що давало можливість позбутись гравітаційної сегрегації молекул меркурій телуриду та концентраційного переохолодження. На рис. 1 показано радіальний розподіл електропровідності в кристалах МІТ, вирощених з обертанням і без обертання ампули під кутом до вертикалі.

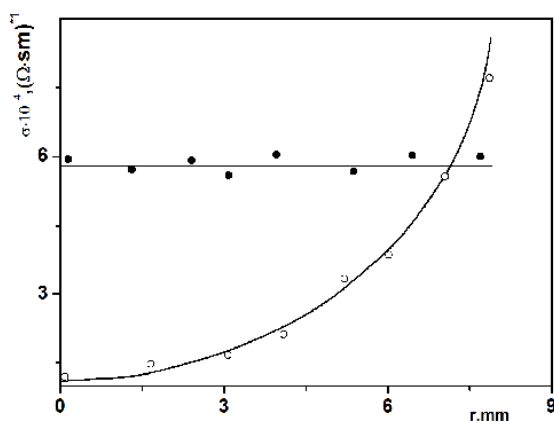


Рис. 1 Зміна провідності з відстанню від центра кристала $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$:

- – кристал, вирощений модифікованим методом зонної плавки;
- – кристал, вирощений вертикальним методом зонної плавки

Зазначимо, що у багатьох напівпровідникових сполуках до деякої температури вище точки плавлення частково зберігається кластерний або молекулярний склад розплаву. Тому ампули з МІТ витримувалися при температурі не вище 680°C , що дозволило зберегти в розплаві молекули In_2Te_3 і HgTe . Ці молекули є основними структурними елементами для подальшої побудови кристалічної ґратки при охолодженні та запобігають утворенню у розплаві молекул інших складів. Можливість таких утворень при кристалізації впливає із T - x -діаграми стану систем In-Te [3] і $3\text{HgTe} - \text{In}_2\text{Te}_3$ [4]. При перегріві розплаву підвищується ймовірність кристалізації з такого розплаву фаз In_2Te_3 і InTe з вкрапленнями

вільного телуру та інших структурних одиниць кристалів других сполук з системи In-Te . Надалі, при охолодженні таких мікронеоднорідних розчинів проходять процеси релаксації, перебудови їх мікроструктури, які можуть тривати довго в часі та приводити до зміни електрофізичних властивостей матеріалів. Безумовно, описані процеси матимуть місце і в твердих розчинах або в складніших хімічних сполуках зі структурними одиницями In_2Te_3 . Отже, перед синтезом $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ і при вирощуванні таких кристалів необхідно взяти заходів, щоб зберегти в період передкристалізації такі формульні структурні одиниці, як In_2Te_3 та HgTe .

Зауважимо, що кристалічні ґратки In_2Te_3 і HgTe – гранецентровані кубічні, а їх постійні, відповідно, дорівнюють $a_{\text{HgTe}} = 6,44 \text{ \AA}$, $a_{\text{In}_2\text{Te}_3} = 6,16 \text{ \AA}$ [3]. Це і є основою утворення твердих розчинів на їх базі і серед них складу $\text{In}_2\text{Te}_3 - 3(\text{HgTe})$.

Наведений аналіз враховувався при визначенні температурних режимів синтезу та кристалізації кристалів In_2Te_3 , HgTe , а також $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

Диференційно-термічний аналіз $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

З метою правильного вибору температурних режимів одержання кристалів $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$ було проведено диференційно-термічний аналіз (ДТА) зразків цих матеріалів, попередньо синтезованих з окремих компонентів.

При проведенні ДТА використовувалися зразки в ампулах, виготовлених із ретельно вимитих кварцових трубок, у які поміщали наважки досліджуваного матеріалу. Вимірювання проводилося на установці ДТА, основною частиною якої був герметизований пічний блок. Для виключення похибок установки термодари попередньо калібрувалися за температурами плавлення та кристалізації високочистих Au , Ag , Zn .

Температура термічних ефектів фіксувалися за положенням зломів на термограмах. Як впливає з рис. 2 на термограмах спостерігаються чіткі ендо- й екзотермічні піки, які відповідають точкам плавлення та кристалізації досліджуваного складу, чим підтверджуються конгруентні фазові перетворення в досліджуваних зразках. Згідно з термограмами, температури плавлення та кристалізації для $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, складають $715 \pm 3^\circ\text{C}$.

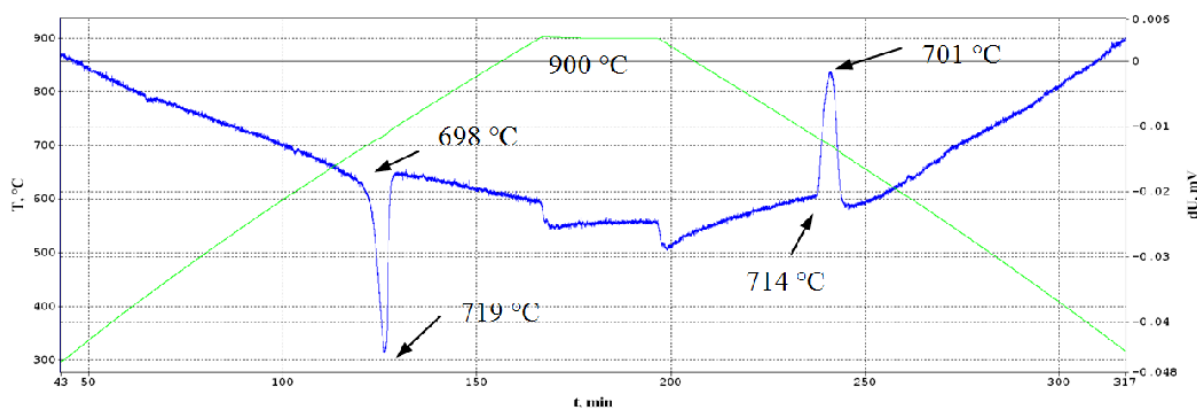


Рис.2. Термограма зразка $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

Аналіз структури кристалічних ґраток $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

Для рентгеноструктурних досліджень отримані кристали $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ розтирали в агатовій ступці і запресувались у кварцові кювети тримача зразка. Масиви експериментальних кутів та інтенсивностей відбиття від полікристалічних зразків отримували при кімнатній температурі з використанням дифрактометра Seifert URD-6 за схемою θ - 2θ з фокусуванням за Брегг-Брентано. Використовувалося CuK_α випромінювання, відфільтроване Ni фільтром. Потужність рентгенівської трубки складала 0,7 кВт (35кВ, 20 мА). Сканування здійснювалося в інтервалі кутів 2θ (від 5 до 100°) з кроком $0,05^\circ$. Атестація апаратури проводилась у відповідно до стандарту NIST SRM 640b (Si).

Обробку дифракційних масивів проводили з використанням програми WinPLOTR (версія 2010) [5] з пакета програм FullProf (версія 2.00) [6].

Розшифровку рентгенограм здійснювали шляхом порівняння експериментально визначених міжплощинних відстаней d з розрахованими теоретично. Показано, що структура $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ – кубічна типу сфалериту (пр. гр.

$F\bar{4}3m = T_d^2$). З параметром елементарної комірки $a = 6,289 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [7], $a_{25} = 6,2934 \text{ \AA}$ [8], $a = 6,2930 \text{ \AA}$ [7].

Враховувалася також можливість існування фаз HgIn_2Te_4 і $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Te}_8$ [7]. Згідно з [7], фаза HgIn_2Te_4 має структуру халькопїриту (пр. гр. $I\bar{4}2d = D_{2d}^{12}$) з параметрами решітки $a = 6,21 \text{ \AA}$ і $a = 12,42 \text{ \AA}$. У [6] указуються дещо інші параметри $a = 6,174 \text{ \AA}$ і $a = 12,35 \text{ \AA}$. Фаза $\text{In}_2\text{Hg}_5\text{Te}_8$ є впорядкованою структурою сфалериту з параметром елементарної комірки $a = 12,66 \text{ \AA}$ [7].

Установлено (рис.3), що отриманий матеріал складається в основному з фази $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ з параметром решітки $a = 6,2900 \text{ \AA}$. Кілька досить слабких ліній (3-6 відн.од.) можна віднести до $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Te}_8$. Щодо фази HgIn_2Te_4 , то достовірно стверджувати її наявності немає можливості. Якщо вона і присутня, то в слідових кількостях і рентгенофазовим методом не визначається, тому що чутливість даного методу недостатня для визначення фаз у такій кількості.

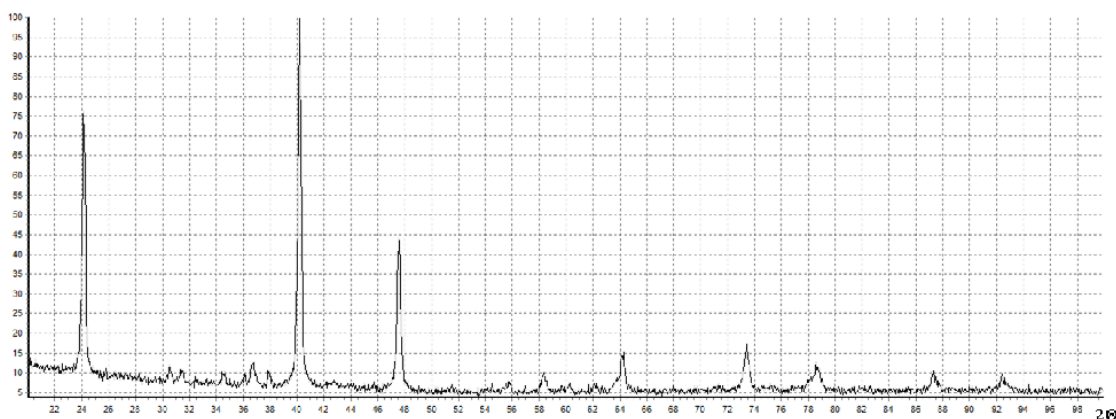


Рис. 3. Рентгенограма кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

Електрофізичні властивості $Hg_3In_2Te_6$

Вимірювання питомої електропровідності (σ) і постійної Холла (R_x) кристалів $Hg_3In_2Te_6$ проводилося електрометричним методом на зразках з двома струмовими і чотирма потенціальними контактами за загально прийнятою методикою (Ван дер Пау).

Однорідні кристали $Hg_3In_2Te_6$, вирощені модифікованим методом зонної плавки, мають електричну провідність, близьку до власної. Питомий опір ρ цих кристалів і концентрації носіїв заряду n при кімнатній температурі відповідно рівні $(1\div 4)\cdot 10^3$ Ом·см і $(3\div 5)\cdot 10^{13}$ см⁻³. Рухливість носіїв заряду знаходиться в діапазоні $200\div 500$ см²·В⁻¹·с⁻¹ і слабо змінюється з температурою.

Радіальна однорідність кристалів підтвердилася порівняльними дослідженнями залежності величини електропровідності з відстанню від центра кристалів, отриманих стандартним і модифікованим методами зонної плавки (рис.1).

У таблиці 1 наведені електропровідність, постійна Холла та рухливість електронів (μ_n) визначені при 295 К.

Таблиця 1
Електричні параметри типових зразків $Hg_3In_2Te_6$.

Кристал	T=295 К		
	σ , (Ом·см) ⁻¹	R_x , см ³ /Кл	$\mu_n = \sigma R_x$, см ² /В·с
$In_2Hg_3Te_6$	$7,4\cdot 10^{-4}$	$3,7\cdot 10^5$	275

Основні оптичні властивості $Hg_3In_2Te_6$

Дослідження оптичних параметрів проводилися на модернізованому спектральному комп'ютерному комплексі КСВУ-12.

Кристали $Hg_3In_2Te_6$ володіють досить високим оптичним пропусканням випромінювання в ІЧ-області. Ширина забороненої зони напівпровідника $Hg_3In_2Te_6$ була визначена з кривих оптичного пропускання полірованих пластин з товщиною менше 100 мкм. Величина коефіцієнта поглинання α визначена з виразу, де враховувалися багаторазові відбивання усередині зразка. Спектральна залежність α^2 від фотонної енергії $h\nu \approx E_g$ для напівпровідника з прямозонними переходами має вигляд $\alpha = \alpha_0 \sqrt{h\nu - E_g}$, де $\alpha_0 = \text{const}$.

Спектральна залежність коефіцієнта поглинання α^2 в околі фотонної енергії $h\nu = E_g$ для трьох температур добре апроксимується прямими лініями і відповідає такій

залежності в напівпровідниках з прямими міжзонними оптичними переходами (рис.4). Лінійна температурна залежність $E_g(T)$, яка узгоджується з одержаними експериментальними результатами, може бути виражена як: $E_g(T) = E_{g0} - \gamma \cdot T$, де $E_{g0} = 0,7715$ eV, $\gamma = dE_g/dT = 1,7 \cdot 10^{-4}$ eV·K⁻¹. Отже, температурна залежність величини забороненої зони $Hg_3In_2Te_6$ набагато менша, ніж у германія, для якого $\gamma = 4,4 \cdot 10^{-4}$ eV·K⁻¹.

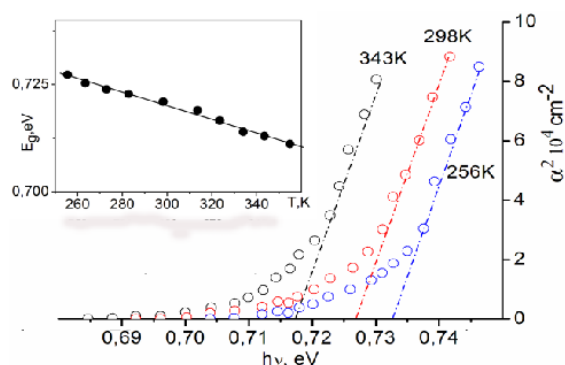


Рис. 4. Криві поглинання монокристалів $Hg_3In_2Te_6$ в області $h\nu = E_g$, при T = 256К, 298К, 343К, окремо представлена температурна залежність ширини забороненої зони

Коефіцієнт поглинання α у широкій області фундаментального поглинання $Hg_3In_2Te_6$ ($h\nu > E_g$) отримано шляхом вимірювання відбивання поляризованого світла при різних кутах падіння.

Визначення ширини забороненої зони одержаних кристалів проводилося на зразках різної товщини стандартним оптичним методом щодо залежності пропускання від довжини хвилі випромінювання. Визначалася залежність квадрата коефіцієнта поглинання від енергії падаючого фотона на краю області власного поглинання (рис. 5). Згідно із рис. 5, ширина забороненої зони $In_2Hg_3Te_6$, при 300 К дорівнює $0,72 \pm 0,02$ eV.

Крім того, досліджувалось оптичне пропускання зразків товщиною 0,8 мм у спектральному діапазоні $\lambda = 800\text{--}2000$ нм (рис. 6). Як видно з рисунка, краї поглинання кристалів мають чітку форму, а за краєм власного поглинання спостерігається високе пропускання. Це підтверджує, з одного боку, структурну досконалість отриманих кристалів, відсутність високої концентрації вільних домішкових носіїв заряду в цих кристалах, з другого – придатність їх безпосереднього застосування для довгохвильових

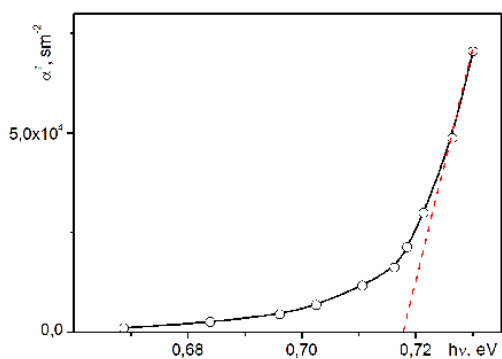


Рис. 5. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ ($E_{g1}=0,72\pm 0,02$ eВ)

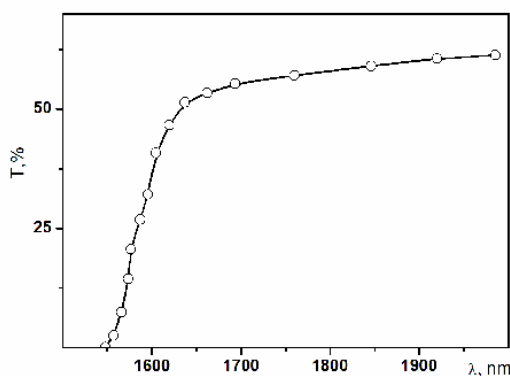


Рис. 6. Залежність оптичного пропускання кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ від довжини хвилі

радіаційностійких фільтрів інфрачервоного діапазону $\lambda_{\text{гр.}} = 1,6$ мкм і як підкладок для інтерференційних фільтрів у широкому інфрачервоному діапазоні спектра.

Висновки

На основі даних ДТА, РФА розроблено методику синтезу кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ з бінарних компонентів In_2Te_3 , HgTe . Запропоновано спосіб вирощування радіально однорідних за хімічним розподілом компонентів монокристалів модифікованим методом зонної плавки з одночасним неперервним перемішуванням розплаву, шляхом обертання контейнера під кутом до вертикалі. Методом ДТА встановлено температуру плавлення та кристалізації $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. За допомогою РФА підтверджено стехіометричний склад вирощених монокристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. Електричними і оптичними методами визначено ширину забороненої

зони та її залежність від температури в монокристалах $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, яка при 300 К дорівнює 0,72 eВ. Встановлено, що вона зменшується при зростанні температури кристалів. Наявність прямих оптичних міжзонних переходів отриманих кристалів відкриває перспективу створення на них не тільки фотоприймачів, а і випромінюючих структур типу світлодіода чи лазера.

Перелік літератури

1. Кошкин В.М, Воловичев И.Н., Гуревич Ю.Г., Гальчинский Л.П., Раренко И.М. Материалы и устройства с гигантским радиационным ресурсом // Диэлектрики и полупроводники в детекторах излучения. Харьков: Институт монокристалів, 2006. – С.8-64.
2. Koshkin V.M., Dmitriev Yu. Chemistry and Physics of Compounds with Loose Crystal Structure, Ser. Chemical Reviews, Harwood Acad. Publishers, England – Switzerland - (1994). – 19/2. – 138p.
3. Цалий В.З. Кристалізація аморфних сплавів системи In-Te // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 133: Фізика. Електроніка. – Чернівці: ЧНУ, 2002. – С.103-104.
4. Detlev Weitze, Volkmar Leute. The phase diagrams of the quasibinary systems $\text{HgTe}/\text{In}_2\text{Te}_3$ and $\text{CdTe}/\text{In}_2\text{Te}_3$ // Journal of Alloys and Compounds 236. – 1996. – pp. 229-235.
5. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis. // Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7). Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer. Barcelona. 20-23 May 2001. vols 378-381, pp. 118-123.
6. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. V. 26. P. 12-19.
7. Грушка Г.Г., Скулиш Е.Д., Грушка З.М. Фазовий перехід в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1982, т.18, №8, с.1388–1390.

Summary

**Dremlyuzhenko S.G., Zakharuk Z.I., Rarenko I.M., Sklyarvhuk V.M., Tsalyi V.Z., Kopach O.V.,
Ziólkowska Dorota, Shyichuk Alexander**

OBTAINING OF HOMOGENEOUS $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ CRYSTALS AND THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Large block single crystals of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ solid solution are obtained by modified zone melting method. Differential-thermal and X-ray analysis of obtained crystals have been carried out.