

О.В. Галочкін¹, С.Г. Дремлюженко², З.І. Захарук², В.М. Склярчук²,
В.З. Цалий¹, А.А. Ащеулов¹

Одержання однорідних кристалів ртутно-індієвого телуриду

¹Буковинський державний фінансово-економічний університет, вул. М. Штерна 1, м. Чернівці,
Україна e-mail: bdfa_kkd@mail.ru

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. М. Коцюбинського 2, м. Чернівці,
Україна e-mail: microel-dpt@chnu.edu.ua

Модифікованим методом зонної плавки одержані великоблочні монокристали ртутно-індієвого телуриду. Проведений диференціально-термічний, рентгеноструктурний аналізи.

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

Стаття поступила до редакції 13.10.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Кристали напівпровідників групи $A_2^{III}B_3^{VI}$ такі, як наприклад, In_2Te_3 та тверді розчини на їх основі володіють надвисокою радіаційною стійкістю електрофізичних та фотоелектричних параметрів [1]. Особливість електричних властивостей напівпровідникових кристалів $A_n^{III}B_m^{VI}$ з ґратками типу сфалериту та з гексагональною структурою полягає в тому, що введення домішок в напівпровідники $A_2^{III}B_3^{VI}$ не приводить до появи домішкової провідності у всіх випадках легування. Природа явища високої радіаційної стійкості цих матеріалів також визначається наявністю в ґратках стехіометричних пустот (СП) [1, 2].

Найбільш вигідною в таких структурах є локалізація домішок в СП в неіонізованому, атомарному стані, так що атоми домішок (так само, як зайві, надстехіометричні атоми) не вступають в хімічний зв'язок з атомами ґратки, що було теоретично і експериментально показано на основі термодинамічних даних про розчинність домішок, досліджень ядерного гамма-резонансу і вивчення провідності, концентрації носіїв заряду, термо-е.р.с. і т.п. [2]. Тому, незалежно від концентрації і хімічної індивідуальності домішок, провідність в кристалах $A_2^{III}B_3^{VI}$ залишається власною. Залишається вона власною і при опроміненні цих кристалів з сумарною радіаційною дозою швидких нейтронів, протонів, електронів з флюенсом до 10^{19} см^{-2} [1].

Цікавим у цьому напрямі є отримання та

дослідження твердих розчинів цих сполук, виготовлення на їх основі приладів. Завдяки гігантській радіаційній стійкості особливу увагу привертає склад, що відповідає $Hg_3In_2Te_6$ (МІТ – mercury-indium-tellurium) [3].

З підвищенням температури до 350 К, рухливість носіїв струму в МІТ зростає, що не характерно для класичних напівпровідників групи A^{IV} та $A^{III}B^V$. Крім того, на відміну від германію, в якого ширина забороненої зони близька до ширини забороненої зони МІТ, останній має прямі оптичні переходи з максимумом fotocутливості на $\lambda = 1,5 \text{ мкм}$. Це дозволяє застосовувати прилади на основі МІТ в швидкодіючих фотоелектронних системах, наприклад, у волоконних оптичних пристроях передачі і детектування інформаційних сигналів [4].

Для отримання кристалів з кращими електрофізичними характеристиками синтез МІТ проводили з бінарних компонент. Їх сплавлення відбувалося у вакуумованих кварцових ампулах з мінімальним вільним об'ємом. Для повного заповнення вільного об'єму ампули та запобіганню розігріву компонент при відпаюванні ампули над шихтою розміщувались суцільні циліндри з кварцового скла (рис. 1). Розплав витримували при температурі $\sim 720 \text{ }^\circ\text{C}$. Компоненти сплавливались при неперервному вібраційному перемішуванні ампули.

Після синтезу кристалів $Hg_3In_2Te_6$ проводилось їх вирощування методом модифікованої зонної плавки (ампула оберталась навколо своєї осі під кутом до горизонту), при температурі зонного нагрівача $T_3 = 720 \text{ }^\circ\text{C}$, а фонового – $T_\phi = 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Швидкість

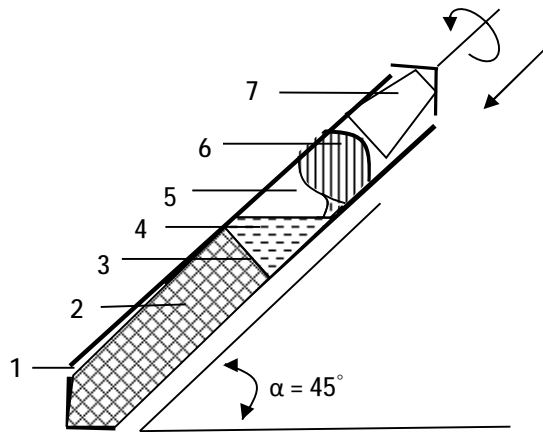


Fig. 1. Scheme of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ crystal growth with zone melting at angle to the horizon: 1 - ampoule; 2 - single crystal after the melting zone; 3 - front of crystallization; 4 - zone of molten; 5 - combined-cycle period; 6- melting zone of crystal; 7- quartz beads (heat shield).

проходження зонного нагрівача дорівнювала 2 мм/год. Неперервне обертання ампули і

перемішування розплаву біля фронту кристалізації вирівнювало склад розплаву по всьому об'єму і на фронті кристалізації, що давало можливість позбутись гравітаційної сегрегації молекул телуриду ртуті [5].

Слід зазначити, що у багатьох напівпровідникових сполуках до досягнення певної температури, яка є вище точки плавлення, частково зберігається кластерний або молекулярний склад розплаву. Тому ампули з МІТ витримувались при температурі не вищій за 720°C , що дозволило зберегти в розплаві молекули In_2Te_3 та HgTe . Ці молекули є основними структурними елементами для подальшої побудови кристалічної ґратки при охолодженні мікрооднорідних кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ і запобігають утворенню в розплаві молекул інших складів. Можливість таких утворень при кристалізації свідчить із $T-x$ діаграми стану систем In-Te [6] і $3\text{HgTe} - \text{In}_2\text{Te}_3$ [3].

При перегріві розплаву ($T > 720^\circ\text{C}$) підвищується ймовірність кристалізації такого розплаву у вигляді суміші мікрофаз In_2Te_3 і InTe з включеннями вільного телуру та інших сполук з системи In-Te [6]. У системах $\text{In} - \text{Te}$, $\text{In}_2\text{Te}_3 - 3\text{HgTe}$ [3] багато перитектичних сполук. Отже, в процесі кристалізації

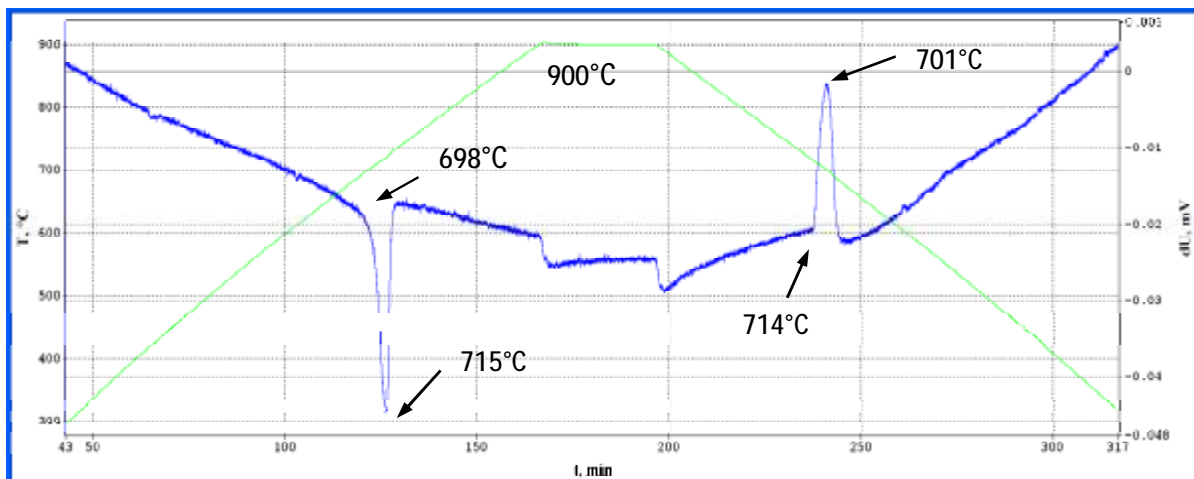


Fig. 2. Termohrams of differential thermal analysis of the samples $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$.

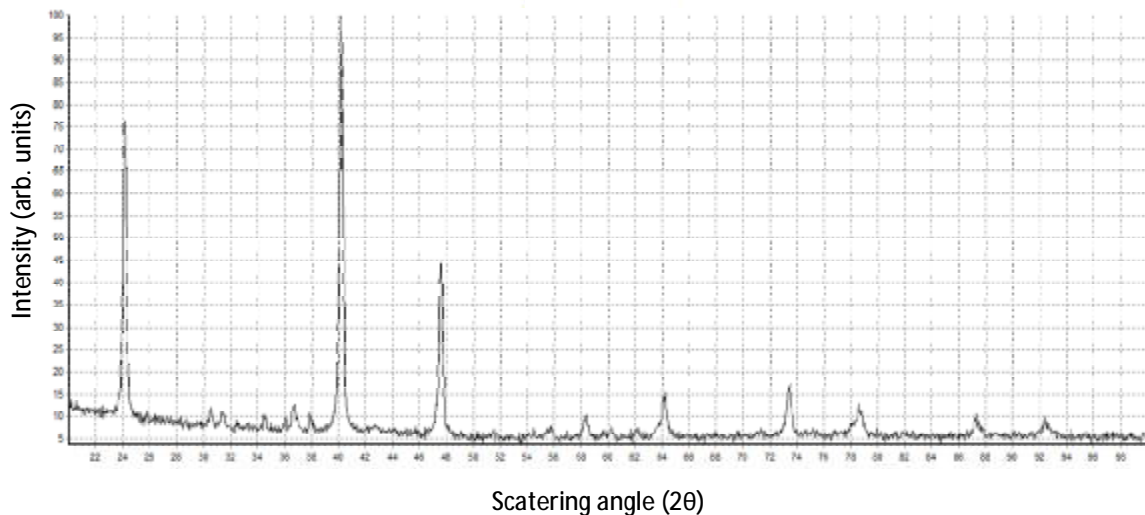


Fig. 3. Radiographs of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ crystals.

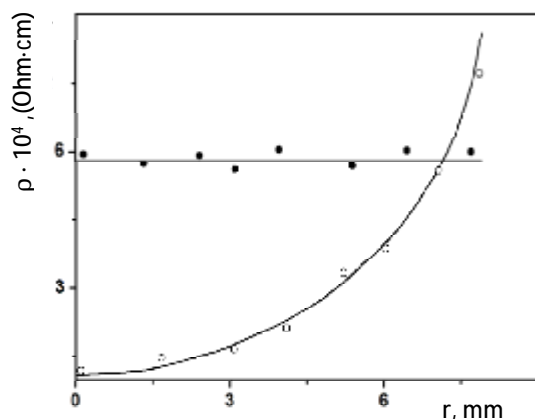


Fig. 4. Change of the resistivity with distance from the center of $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$ crystal: ● - crystal grown by modified zone melting; ○ - crystal grown by vertical zone melting.

слід чекати утворення кристалітів цих сполук. Надалі, при охолодженні таких мікронеоднорідних кристалів проходять процеси релаксації, перебудови їх мікроструктури, що може приводити до зміни електрофізичних властивостей матеріалів [7].

Кристалічні ґратки In_2Te_3 і HgTe є гранецентрованими кубічними, а їх постійні рівні $a_{\text{HgTe}} = 6,44 \text{ \AA}$ та $a_{\text{In}_2\text{Te}_3} = 6,16 \text{ \AA}$, відповідно [3,6]. Ці ґратки мають однакову структури з дуже близькими постійними. Це і є основою утворення твердих розчинів на їх базі і серед них складу $\text{In}_2\text{Te}_3 - 3\text{HgTe}$, що плавиться конгруентно, як хімічна сполука $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

Наведені особливості враховувались при визначенні температурних режимів синтезу і кристалізації кристалів $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$. З метою правильного вибору температурних режимів одержання кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, було проведено диференційно-термічний аналіз (ДТА) зразків цих матеріалів, попередньо синтезованих з окремих компонентів. Вимірювання проводилось на установці ДТА, основною частиною якої був герметизований пічний блок. Термопару установки попередньо калібрували за допомогою високочистих зразків еталонних матеріалів [8].

Як слідує з рис. 2, на термограмах спостерігаються чіткі ендо- та екзотермічні ефекти, що відповідають точкам плавлення та кристалізації досліджуваного складу, чим підтверджуються конгруентні фазові перетворення в досліджуваних

зразках. З термограм визначено, що температури плавлення і кристалізації для $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ рівні $715 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для проведення рентгеноструктурних досліджень отримані кристали $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ розтирались в агатовій ступці і розміщувались в кварцовій кюветі тримача зразка. Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивання від полікристалічних зразків отримували при кімнатній температурі з використанням дифрактометра Seifert URD-6 за схемою θ - 2θ з фокусуванням по Брегг-Брентано. Використовувалось CuK_α -випромінювання (Ni фільтр). Потужність рентгеновської трубки складала 0,7 кВт (35кВ, 20 мА). Сканування здійснювалось в інтервалі кутів від 5 до $100^\circ 2\theta$ з кроком $0,05^\circ 2\theta$. Атестація апаратури проводилась згідно стандарту NIST SRM 640b (Si).

Обробку дифракційних масивів проводили з використанням програми WinPLOTR (версія 2010) [9] з пакету програм FullProf (версія 2.00) [10].

Розшифровку рентгенограм (рис. 3) здійснювали шляхом порівняння експериментально визначених міжплощинних відстаней d з розрахованими теоретично. Передбачалось, що структура $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ є кубічною типу сфалериту (пр. гр. $F\bar{4}3m = T_d^2$) з параметром елементарної комірки $a = 6,289 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [11], $a_{25} = 6,2934 \text{ \AA}$ [12], $a = 6,2930 \text{ \AA}$ [13].

Враховувалася також можливість існування фаз HgIn_2Te_4 і $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Te}_8$ [11]. Згідно [11] фаза HgIn_2Te_4 має структуру халькопірита (пр. гр. $I\bar{4}2d = D_{2d}^{12}$) з

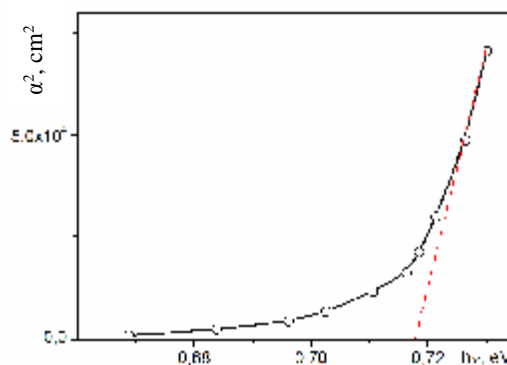


Fig. 5. The spectral dependence of absorption $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$ crystals ($E_{g1} = 0,72 \pm 0,02 \text{ eV}$).

Electrical parameters of typical samples $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

Table 1

$T=295 \text{ K}$			$\lg r = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$	$\lg\left(R_x T^{3/2}\right) = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$
$\sigma, (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$	$R_x, \text{cm}^3/\text{Cl}$	$\mu_n = \sigma R_x, \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$	E_I, eV	E_D, eV
$7.4 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^5$	275	0.35	0.30

параметрами решітки $a = 6,21 \text{ \AA}$ і $a = 12,42 \text{ \AA}$. В [14] вказуються 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 ґратки $a = 12,66 \text{ \AA}$ [11].

Встановлено, 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 кількостях, недостатніх для ідентифікації рентгенофазовим аналізом.

Вимірювання питомого опору (ρ) і постійної Холла (R_H) кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ проводилося електрометричним методом на зразках з двома струмовими і чотирма потенціальними контактами по загально прийнятій методиці [15].

Однорідні кристали $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, вирощені методом Бріджмена або модифікованим методом зонної плавки, мають електричну провідність близьку до власної. Питомий опір r цього матеріалу і концентрації носіїв заряду n при кімнатній температурі відповідно рівні $(1\div 6)\cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ та $(3\div 5)\cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Рухливість носіїв заряду знаходиться в діапазоні від $(40\div 50)$ до $(200\div 500) \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ і, в більшості випадків, слабо змінюється з температурою.

Радіальна однорідність кристалів підтвердилась порівняльними дослідженнями залежності величини питомого опору з відстанню від центра кристалів отриманих методом Бріджмена та модифікованим методом зонної плавки (рис. 4).

Виявлено, що усі зразки володіли електронною провідністю. В таблиці 1 приведені електропровідність, постійна Холла та рухливість електронів (μ_n), що визначені при 295 К, а також обчислені енергетичні параметри.

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

Кристали $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ володіють досить високим оптичним пропусканням випромінювання в ІЧ-області. Ширина забороненої зони напівпровідника $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ була визначена з кривих оптичного пропускання полірованих пластин з товщиною менше 100 мкм. Величина коефіцієнта поглинання α була визначена з виразу, де враховувалися багаторазові відбивання усередині зразка [15].

Спектральна залежність α^2 від фотонної енергії $h\nu \approx E_g$ для напівпровідника з прямозонними переходами: $\alpha = \alpha_0 \sqrt{h\nu - E_g}$, де α_0 кількісно не залежить від $h\nu$.

При більших величинах коефіцієнта поглинання, спектральна залежність для трьох температур може добре апроксимуватись прямими лініями. Лінійна температурна залежність $E_g(T)$, яка узгоджується з одержаними експериментальними результатами, може бути виражена як: $E_g(T) = E_{g0} - g \cdot T$, де $E_g = 0,7715 \text{ eV}$, $g = dE_g/dT = 1,7 \times 10^{-4} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$. Таким чином, температурна залежність забороненої зони $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ набагато менша ніж в германія, для якого $g = 4,4 \times 10^{-4}$

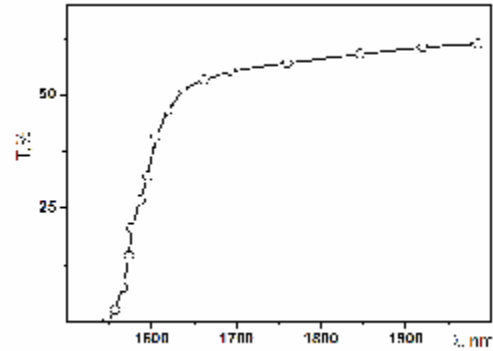


Fig. 6. The dependence of the optical transmission due wavelength for $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$ crystals.

$4 \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$.

Коефіцієнт поглинання α у широкій області фундаментального поглинання $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ ($h\nu > E_g$) отримано шляхом вимірювання відбивання поляризованого світла при різних кутах падіння. Проведені дослідження дозволили нам одержати криву поглинання для $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ в широкій спектральній області.

Визначення ширини забороненої зони одержаних кристалів проводилось на зразках різної товщини стандартним оптичним методом по залежності пропускання від довжини хвилі випромінювання. Згідно рис. 5, ширина забороненої зони $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$, при 300 К рівна $0,72 \pm 0,02 \text{ eV}$. Крім того, досліджувалось оптичне пропускання зразків товщиною 0,8 мм у спектральному діапазоні $\lambda = 800 \div 2000 \text{ nm}$. Краї поглинання кристалів мають чітку форму, а за краєм власного поглинання спостерігається високе пропускання (рис. 6). Це підтверджує, з одного боку, структурну досконалість, відсутність високої концентрації вільних домішкових носіїв заряду в цих кристалах, з другого – придатність їх безпосереднього застосування для довгохвильових радіаційостійких фільтрів інфрачервоного діапазону та в якості підкладок для інтерференційних фільтрів в широкому інфрачервоному діапазоні спектру.

Запропоновано і здійснено метод вирощування радіально однорідних кристалів ртутно-індієвого телуриду зонною плавкою, яка проводиться в ампулах, що рухаються поступально під кутом до вертикалі ($\alpha \sim 45^\circ$) вздовж нагрівників з одночасним обертанням навколо своєї осі. При цих умовах забезпечується висока однорідність складу та температури розплаву по всьому його об'ємі, досягається плоский фронт кристалізації, послаблюються умови концентраційного переохолодження на ньому. Проведено рентгенографічні та оптичні дослідження та ДТА сплавів.

Ащеулов А.А. – доктор технічних наук;
Галочкін О.В. – аспірант;
Дремлюженко С.Г. – кандидат хімічних наук;
Захарук З.І. – старший науковий співробітник;
Склярчук В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Цалий В.З. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] V.M. Koshkin, I.N. Volovichev, Ju.G. Gurevich, L.P. Gal'chinskij, I.M. Rarenko, *Dijelektрики i poluprovodniki v detektorah izlucheniya* (Institut monokristalov, Har'kov, 2006).
- [2] V.M. Koshkin, Yu. Dmitriev, *Chemistry and Physics of Compounds with Loose Crystal Structure*, Ser. Chemical Reviews (Harwood Acad, Publishers, England – Switzerland, 1994).
- [3] Detlev Weitze, Volkmar Leute, *Journal of Alloys and Compounds* 236, 229 (1996).
- [4] L.A. Kosyachenko, I.S. Kabanova, V.M. Sklyarchuk, O.F. Sklyarchuk, I.M. Rarenko, *Phys. Stat. Sol. A206* (2), 351 (2009).
- [5] O.V. Galochkin, V.M. Godovanjuk, Z.I. Zaharuk, M.G. Kolisnik, G.I. Rarenko, I.M. Rarenko, M.M. Ruskovoloshin, M.D. Rarans'kij, *Novi tehnologii. Naukovij visnik KUEITU* (1), 10 (2010).
- [6] F.A. Shank, *Struktury dvojnyh splavov* (Metallurgija, Moskva, 1973).
- [7] V.Z. Calij, *Naukovij visnik ChNU. Fizika. Elektronika* 133, 103 (2002).
- [8] Ja. Shestak, *Teorija termicheskogo analiza* (Mir, Moskva, 1987).
- [9] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 20-23 May* (Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer. Barcelona, 2001). P. 118.
- [10] J. Rodriguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter* 26, 12 (2001).
- [11] G.G. Grushka, E.D. Skulish, Z.M. Grushka, *Izv. AN SSSR. Ser. Neorganicheskie materialy*, 18(8), 1388 (1982).
- [12] L. Wang, W. Jie, Y. Yang, L. Fu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 085411 (2008).
- [13] L. Wang, W. Jie, *Journal of Crystal Growth* 290, 203 (2006).
- [14] V.N. Tomashik, V.I. Gryciv, *Diagrammy sostojanija sistem na osnove poluprovodnikovyh soedinenij AIIIV. Spravochnik* (Naukova dumka, Kiev, 1982).
- [15] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors* (Prentice Hall, Englewood, New Jersey, 1971).

O.V. Galochkin¹, S.G. Dremluzhenko², Y.D. Zakharuk², V.M. Sklyarchuk²,
V.Z. Tsaliy¹, A.A. Asheulov¹

Growing of Mercury-Indium Telluride Perfect Single Crystals

¹*Bukovyna State Finance and Economics University, ul. M. Stern 1, m. Chernivtsi, Ukraine e-mail: bdfa_kkd@mail.ru*

²*Chernivtsi University Street. Kotsyubinsky 2, m. Chernivtsi, Ukraine e-mail: microel-dpt@chnu.edu.ua*

The perfect single crystals of mercury-indium telluride were grown by the modified method of zone melting. The differential thermal analysis (DTA) and X-ray structure analysis are performed.