

И. В. Потыкевич, Г. И. Бондарь,
В. С. Коваль, Р. Д. Иванчук, В. М. Фрасуняк

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ CdP_2

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости полупроводников позволяет получить информацию об их основных параметрах (ширине запрещенной зоны, состоянии примесей, особенностях энергетической структуры носителей заряда, природе химической связи и др.). В этом направлении соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2\text{V}$ менее изучены по сравнению с другими бинарными полупроводниками.

В настоящей работе исследованы магнитная восприимчивость монокристаллов CdP_2 тетрагональной модификации и влияние различных способов термообработки на ее величину и температурную зависимость с целью экспериментального определения магнитной восприимчивости решетки χ_A , изучения влияния дефектов структуры на суммарную восприимчивость и выяснения природы сил химической связи в этом соединении.

Магнитная восприимчивость диамагнитных полупроводников определяется их электронной структурой и в общем случае может быть представлена в виде [1]

$$\chi = \chi_A + \chi_L + \chi_S + \chi_G, \quad (1)$$

где χ_L — восприимчивость носителей заряда, χ_S — восприимчивость примесных центров, χ_G — восприимчивость термических дефектов, дислокаций и поверхностных состояний.

Восприимчивость решетки диамагнитных систем можно представить в виде суммы ланжевеновской диамагнитной восприимчивости ион-

ных остовов атомов решетки χ_d и ван-флековской парамагнитной восприимчивости χ_p , обусловленной отклонением распределения электронной плотности атомов от сферической симметрии [2]:

$$\chi_A = \chi_d + \chi_p. \quad (2)$$

Для вычисления χ_d обычно используют соотношение Кирквуда [2]

$$\chi_d = -3,11 \cdot 10^6 \sqrt{z\alpha}, \quad (3)$$

где $\alpha = \frac{3M}{4\pi r N_A} \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}$ — поляризуемость кристалла, z — полное число электронов в данной системе, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая постоянная, M — молекулярная масса, ρ — плотность.

Рассчитывая χ_d по формуле (3), получаем значение, близкое к истинному для полупроводников, ширина запрещенной зоны которых превышает 1,5 эВ [3], что справедливо для CdP_2 [4] ($\chi_d = -0,56 \times 10^{-6}$ см³/г). Тогда согласно формуле (2) χ_p можно определить как $\chi_A - \chi_d$, где χ_A — восприимчивость решетки, определенная экспериментально.

В [5] показано, что для многих полупроводниковых соединений со структурой алмаза и цинковой обманки (A^{IV} , $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{I}B^{VII}$) наблюдается линейная зависимость χ_p от параметра ионности λ . Для бинарного полупроводника A_mB_n такую связь можно выразить в виде [6]

$$\chi_p = (1 - \lambda) (n\chi_{d_i}^A + m\chi_{d_i}^D)^{1/2}, \quad (4)$$

где $\chi_{d_i}^A$ и $\chi_{d_i}^D$ — диамагнитные инкременты химически взаимодействующих атомов акцепторов и доноров соответственно. Таким образом, разделение χ_A на χ_p и χ_d позволяет оценить λ .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментальные исследования магнитной восприимчивости CdP_2 выполнены методом Фарадея по методике, описанной в работе [7]. Точность измерений составляла 1,5 %. Измерения проведены на кристаллах, выращенных методом Бриджмена и из паровой фазы. Однородность кристаллов контролировалась методом рентгеновской топографии. Плотность дислокаций составляла 10^2 — 10^3 см⁻². Предварительно ориентированные образцы вырезались в виде параллелепипедов размером $1 \times 1,5 \times 8$ мм. После механической шлифовки и полировки они обрабатывались полирующим травителем и тщательно промывались.

На рис. 1 приведены температурные зависимости χ для CdP_2 . Отсутствие температурной зависимости χ для всех образцов свидетельствует о незначительном вкладе χ_L в суммарную восприимчивость. Оценки восприимчивости свободных носителей, концентрация которых в CdP_2 не превышает $3 \cdot 10^{15}$ см⁻³ [8], показали, что ее вклад в общую восприимчивость не превышал 2 %, и в дальнейших расчетах она не учитывалась.

Кристаллы CdP_2 диамагнитны, но абсолютные значения их магнитных восприимчивостей различны. Поликристаллические и порошкообразные [9] образцы менее диамагнитны. В работе [10] отмечалось, что дефекты, вносимые в кристаллическую решетку в процессе механической обработки, приводят к увеличению парамагнитной составляющей. При последующем отжиге материала последняя уменьшается. Для проверки этого эффекта в кристаллах CdP_2 исследовалось влияние термообработки на магнитную восприимчивость. Измерения проводились методом Фарадея с помощью крутильных весов на монокри-

сталлических образцах размером $3 \times 3 \times 3$ мм при постепенном прогреве от 290 до 750 К. Во избежание испарения легколетучих компонентов CdP_2 измерения проводились в атмосфере He (давление — примерно 67 Па). Результаты исследований для двух образцов, выращенных в одинаковых условиях, приведены на рис. 2. Для обр. 1 при повышении температуры от 300 до 750 К со скоростью 0,5 К/мин χ необратимо увеличивается (участок I) и при охлаждении изменяется слабо (учас-

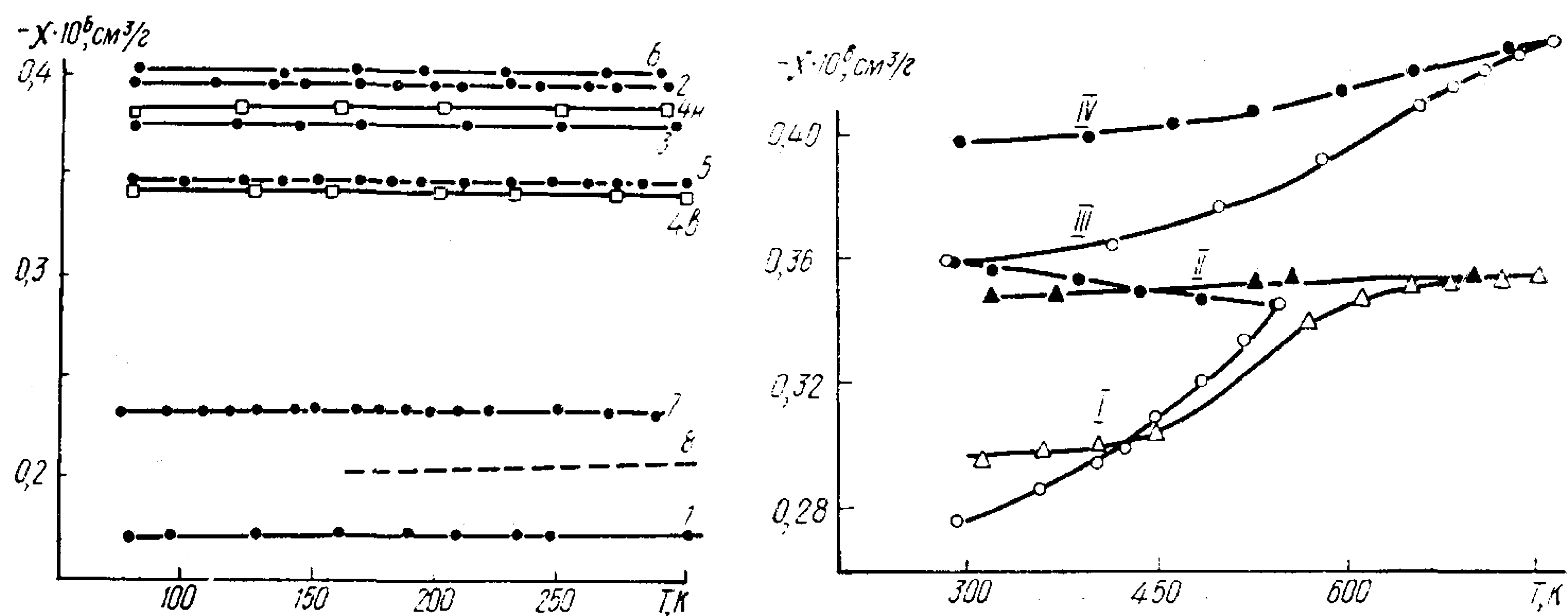


Рис. 1. Зависимость $\chi(T)$ для кристаллов CdP_2 : 1 — поликристалл; 2, 3, 5, 6, 7 — образцы, выращенные из паровой фазы (номера кривых соответствуют номерам образцов); 4н и 4в — выращенные по методу Бриджмена и вырезанные из нижней и верхней частей слитка соответственно; 8 — данные работы [9] для порошкообразных образцов.

Рис. 2. Зависимость $\chi(T)$ для обр. 1 (Δ , \blacktriangle) и обр. 2 (\circ , \bullet) CdP_2 : I, II — постепенный нагрев и охлаждение в течение 12 ч; III, IV — повторный нагрев и охлаждение в течение 12 ч.

ток II). При нагреве до 520 К (обр. 2) наблюдается аналогичный гистерезис (участки I и II), который при повторном нагреве до 750 К (участок III) и медленном охлаждении (участок IV) повторяется.

Следует отметить, что окончательная стабилизация χ для обоих образцов достигается только при повторном прогреве до 750 К. Температурная зависимость χ для отожженных указанным методом образцов приведена на рис. 3. Наблюдаемый температурный гистерезис (рис. 2) можно связать с изменением числа парамагнитных центров (дефектов) в процессе термического отжига, вследствие чего значение χ приближается к χ_A . Независимость магнитной восприимчивости от температуры и напряженности магнитного поля в области 77—300 К позволяет считать, что неконтролируемые примеси в специально не легированных кристаллах CdP_2 существенно не влияют на значение χ и, следовательно, составляющей χ_S в формуле (1) можно пренебречь. Таким образом, магнитная восприимчивость специально не легированных кристаллов CdP_2 может быть представлена в виде $\chi = \chi_A + \chi_G$.

Для экспериментального определения χ_A и изучения влияния дефектов структуры на суммарную восприимчивость CdP_2 были исследованы кристаллы, термообработанные в вакууме и парах компонентов. Согласно данным исследования электропроводности и эффекта Холла [8], спектров поглощения [11] и катодолюминесценции [12], отжиг CdP_2 в парах Cd приводит к заполнению вакансий Cd и разрушению комплексов на их основе, увеличению числа антиструктурных дефектов в виде междоузельных атомов Cd. Вполне вероятно, что эти процессы приводят к уменьшению χ (рис. 4, зависимости 2'а и 9'). Уменьшение χ не связано с поверхностными эффектами, т. к. снятие поверхностного слоя не привело к значительному изменению χ отожженных образцов (рис. 4, зависимость 2'б). При длительном хранении об-

разцов на воздухе χ приближается к первоначальному значению (рис. 4, зависимости $2_0'$ и $9_0'$), что, возможно, связано с диффузией Р в CdP_2 .

Отжиг в парах Р приводит к залечиванию вакансий Р и образованию вакансий Сd. В результате общая магнитная восприимчивость системы увеличивается, что может быть обусловлено связыванием междоузельного Сd, имеющегося в исходных кристаллах, с Р (рис. 4, зависимость $7'''$). Уменьшение парамагнитной составляющей системы при отжиге в вакууме (рис. 4, зависимости $7''$, $9''$) можно связать с термическим отжигом дефектов, созданных механической обработкой.

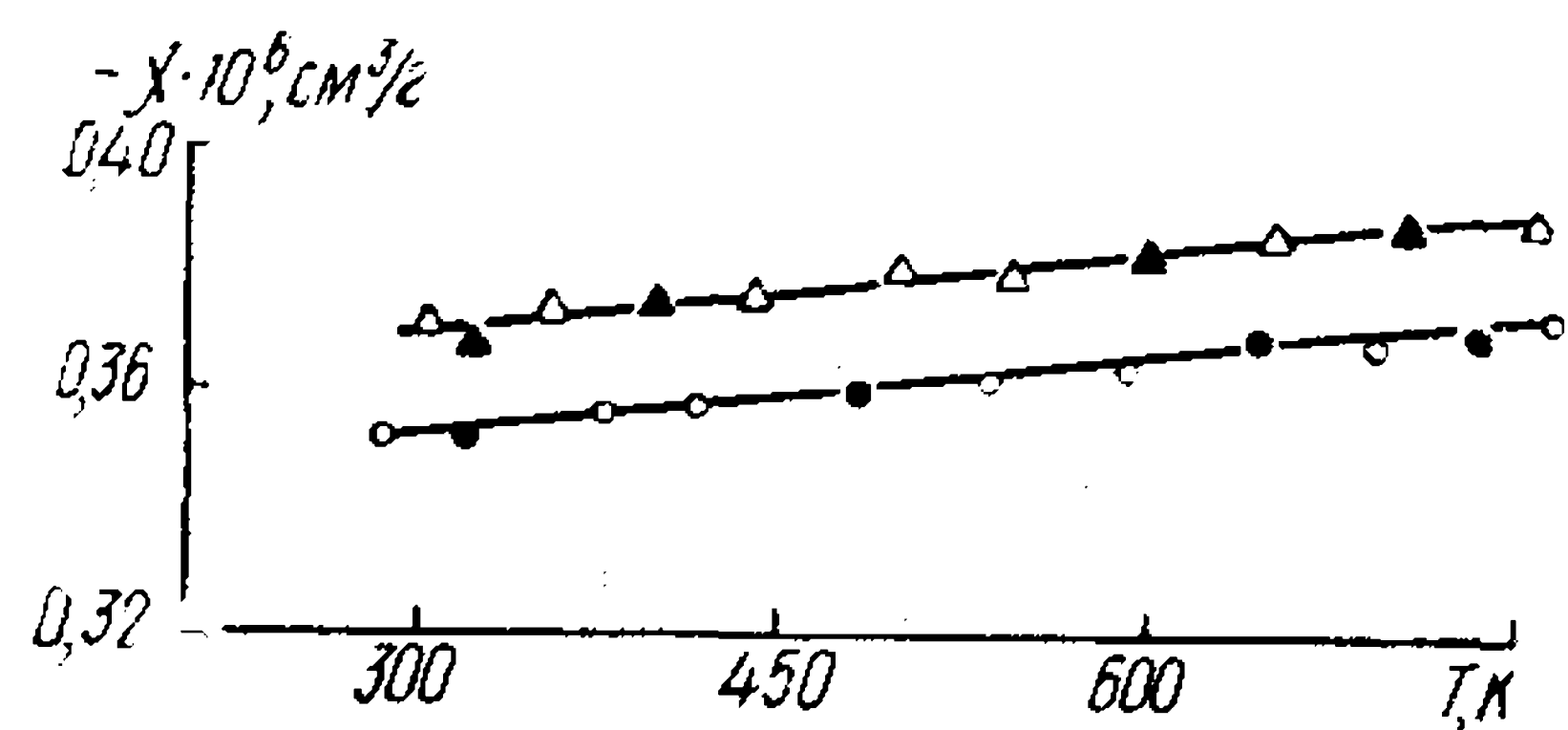


Рис. 3. Зависимость $\chi(T)$ для обр. 1 (Δ , \blacktriangle) и обр. 2 (\circ , \bullet) CdP_2 после высокотемпературного отжига при нагревании (\circ , Δ) и постепенном охлаждении (\bullet , \blacktriangle).

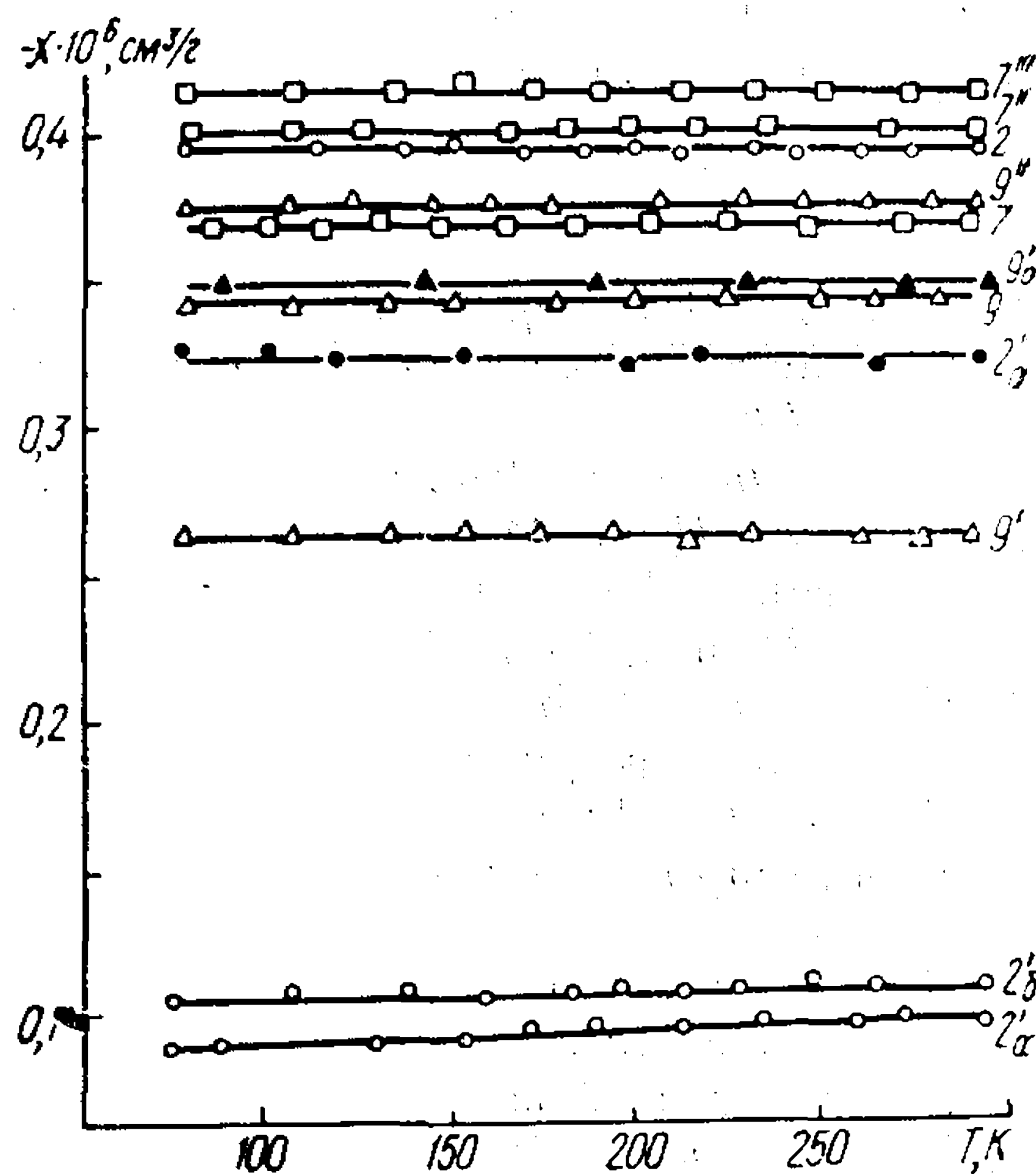


Рис. 4. Зависимость $\chi(T)$ для кристаллов CdP_2 : 2, 7, 9 — исходные образцы, $2'$, $9'$ — отожженные в парах Сd; $9''$, $7''$ — отожженные в вакууме; $7'''$ — отожженные в парах Р; $2''$, $9''$ — спустя год после отжига в парах Сd (номера кривых соответствуют номерам образцов).

Однако вследствие летучести Р термообработанные таким способом кристаллы обладают дефектами структуры, связанными с его недостатком, и, естественно, их магнитная восприимчивость отличается от восприимчивости решетки идеального кристалла. Исследования, выполненные на серии образцов, предварительно не подвергавшихся термообработке, обладающих различными значениями магнитной восприимчивости и термообработанных в вакууме, показали, что высокотемпературный отжиг примерно при 750 К кристаллов CdP_2 в парах Р приводит к увеличению их магнитной восприимчивости до граничного значения $\chi = -0,415 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, которое принято нами за χ_A .

Независимость магнитной восприимчивости от температуры и напряженности магнитного поля для всех исследуемых образцов позволяет предположить, что дефекты структуры приводят к некоторому перераспределению электронной плотности в системе и увеличению ван-флековской парамагнитной составляющей. Более детальный анализ не представляется возможным, поскольку CdP_2 имеет сложную структуру средней симметрии D_4^4 (D_8^4), в которой атомы Р образуют искаженные тетраэдры и могут занимать несколько неэквивалентных положений.

С использованием экспериментально полученного значения χ_A получили $\chi_p = 0,145 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Для оценки степени ионности CdP_2 воспользуемся формулой (4), учитывая, что $\chi_{\text{Cd}} = 48 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{атом}$ и $\chi_{\text{P}} = 20,6 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{атом}$. Тогда $\lambda = 42 \%$, что хорошо согласуется с данными работы [13], в которой степень ионности связи в CdP_2 оценена по смещению рентгеновских $K_{\alpha 1,2}$ -линий и составляет 40 %.

В результате проведенных исследований установлено, что магнитная восприимчивость CdP_2 в области температур 77—300 К представляет собой сумму $\chi_A = -0,415 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ и χ_G . Дефекты обуславливают перераспределение электронной плотности в системе и рост ван-флековской парамагнитной составляющей. По значению ван-флековской парамагнитной составляющей оценена степень ионности CdP_2 ($\lambda \approx 42 \%$).

SUMMARY. Measurements are made for the magnetic susceptibility of the tetragonal modification of CdP_2 single crystals carried out by the Faraday method in a 77-300 K temperature range. The single crystals were grown from the vapour phase and by the Bridgman technique. Thermal treatment in vacuum and in the component vapours has shown that the difference in absolute values of the magnetic susceptibility of the initial crystals is predetermined by structural and mechanical processing defects. These defects influence the redistribution of electron density and the growth of the Van-Vleck paramagnetism. Annealing of the nondoped crystals in P vapour resulted in the maximum value of magnetic susceptibility $\chi = -0.415 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ which is taken for the lattice susceptibility. It is established that the total susceptibility of CdP_2 consists of the lattice susceptibility and defect susceptibility. The Langevin diamagnetism and Van-Vleck paramagnetism are determined, the degree of CdP_2 ionicity is also evaluated.

1. Буш Г., Винклер У. Определение характеристических параметров полупроводников по электрическим, оптическим и магнитным измерениям. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 139.
2. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М.: Физматгиз, 1961. 231.
3. Виткина Ц. З. Магнитная восприимчивость некоторых полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и их взаимных твердых растворов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск, 1977. 20.
4. Баранский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1975. 704.
5. Байли Ф., Манка П. Решеточная магнитная восприимчивость и межатомная связь в полупроводниках.— В кн.: Химическая связь в кристаллах. Минск, 1969, 39—46.
6. Байдаков Л. А. Оценка параметра ионности химических связей по магнитным и энергетическим характеристикам диамагнетиков.— В кн.: Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Минск, 1976, 1, 205—212.
7. Чечерников В. И. Магнитные измерения. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1963. 285.
8. *Electrical properties of CdP_2 single crystals* / Z. Yanuškevicius, N. Korech, A. Sakalas, I. Tychina.— *Phys. status solidi A*, 1981, 65, 2, K149—K151.
9. Магнитная восприимчивость фосфидов цинка и кадмия / Н. Н. Сирота, Ц. З. Виткина, А. М. Антюхов, Э. М. Смоляренко.— *Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук*, 1976, 2, 125—127.
10. Страхов Л. П. К вопросу об оценке характера химической связи в твердых телах по их магнитной восприимчивости.— В кн.: Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах. Минск, 1972, 213—220.
11. Спектры поглощения и энергетический спектр уровней в запрещенной зоне кристаллов CdP_2 / И. С. Горбань, В. П. Грищук, Н. С. Корец и др.— *ФТП*, 1981, 15, 2, 424—427.
12. Рекомбинационное излучение кристаллов дифосфида кадмия при возбуждении электронным пучком / И. С. Горбань, Н. С. Корец, М. Теннукан и др.— Там же, 1, 55—60.
13. Домашевская Э. П., Угай Я. А., Гуков О. Я. Определение степени ионности связи в некоторых соединениях фосфора по смещению рентгеновских $K\alpha_{1,2}$ -линий.— В кн.: Химическая связь в кристаллах. Минск, 1969, 155—160.

Киевский пединститут им. А. М. Горького,
Черновицкий госуниверситет

Получено 08.12.82