

Поведение примеси марганца в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

© О.Г. Грушка, З.М. Грушка, В.М. Фрасуняк, В.С. Герасименко

Черновицкий государственный университет,
274012 Черновцы, Украина

(Получена 10 марта 1999 г. Принята к печати 26 апреля 1999 г.)

Исследовано поведение примеси марганца в соединении $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. В легированных кристаллах концентрация носителей заряда остается значительно меньше содержания примеси. Введение марганца в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ не изменяет положения уровня Ферми, который расположен вблизи середины запрещенной зоны материала. Электропроводность остается собственной вплоть до температуры 150 К. Показано, что марганец в решетке $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ находится в зарядовом состоянии Mn^{2+} ($3d^5$) и не приводит к появлению новых химических связей в матрице, при этом влияет на структуру ближнего порядка. При $N_{\text{Mn}} < 9.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ обладает более высокими значениями подвижностей носителей заряда, чем в нелегированном материале.

Интерес к изучению соединения $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ определяется его свойствами, выгодными для практического использования: хорошими фотоэлектрическими характеристиками, повышенной стойкостью параметров к воздействию ионизирующих излучений, электрической неактивностью введенной примеси и др. [1]. Необычные свойства $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ связаны с наличием в его структуре типа сфалерита большого числа ($\sim 2.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) вакантных катионных узлов, так называемых стехиометрических вакансий (СВ). Присутствие СВ в полупроводниках, относящихся к классу дефектных структур типа In_2Te_3 , обусловлено выполнением кристаллохимических условий, в результате чего при стехиометрическом составе число катионов меньше числа анионов. Специфика кристаллической структуры отличает полупроводники с СВ от соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ не только радиационной устойчивостью, а и значительной растворимостью примесей и собственной проводимостью в широкой области температур. Для объяснения отсутствия примесной проводимости в легированном In_2Te_3 использовались различные модели. Авторами работы [2] предложена термодинамическая модель растворения примесей, согласно которой примесные атомы локализуются в СВ в неионизованном состоянии и потому не дают вклада в электропроводность. Противники этой модели [3,4] подтверждают, что введенные в кристалл примеси, растворяясь в СВ, находятся не в нейтральном состоянии, а проявляют свою характерную валентность. При этом электрическая неактивность примесей металлов объясняется стабилизацией уровня Ферми, обусловленной тем, что примесь переводит трехвалентный индий (в In_2Te_3) в другое стабильное валентное состояние. Однако собственный характер проводимости в In_2Te_3 не исключает возможности существования в запрещенной зоне этого материала локальных уровней. Как показано в работе [5], состояния в запрещенной зоне целиком определяют фотоэлектрические свойства легированного In_2Te_3 .

Данная работа является продолжением исследования состояния и поведения примесей в полупроводнике со СВ, который отличается от In_2Te_3 тем, что часть атомов индия заменена на ртуть, — в соединении $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, у которого структура энергетических зон прямая и ширина

запрещенной зоны E_g при $T = 300 \text{ К}$ равна 0.74 эВ. Цель работы — получить результаты, которые дополняли бы имеющиеся сведения и способствовали выяснению особенностей свойств примесных центров в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

В качестве примеси был выбран марганец, так как его присутствие в кристалле можно обнаружить, изучая примесный магнетизм. Для исследований использовались кристаллы $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, легированные марганцем в процессе выращивания по методу Бриджмена–Стокбаргера. Концентрация примеси N_{Mn} , вводимая в шихту, изменялась в пределах $5 \cdot 10^{18} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Рентгенофазовый анализ показал, что все выращенные слитки были гомогенными. Серии четких дифракционных линий на рентгенограммах соответствовали структуре типа сфалерита с параметром решетки при $N_{\text{Mn}} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$, равным $a = 6.289 \pm 0.001 \text{ \AA}$, который практически не отличался от соответствующего параметра для нелегированных образцов. Однако при возрастании количества введенного марганца параметр решетки увеличивался до $a = 6.294 \pm 0.001 \text{ \AA}$ при $N_{\text{Mn}} = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

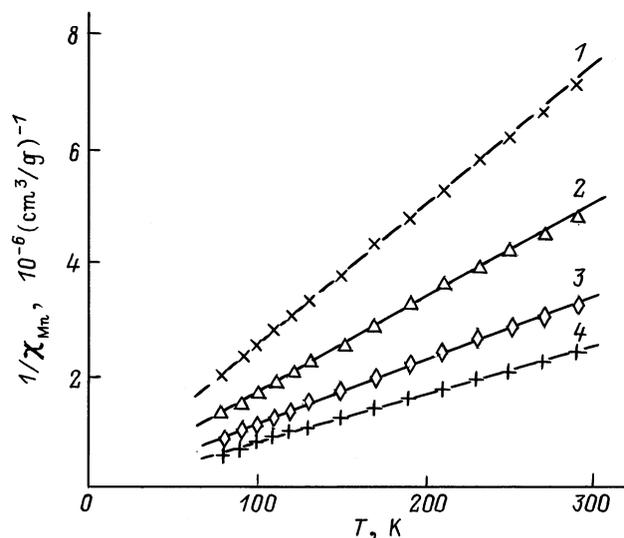


Рис. 1. Температурные зависимости примесной магнитной восприимчивости χ_{Mn} при $N_{\text{Mn}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$: 1 — 4.1, 2 — 6.2, 3 — 9.2, 4 — 12.

Экспериментальные данные по магнитной восприимчивости (МВ) (рис. 1) свидетельствуют о том, что температурная зависимость парамагнитного вклада примеси марганца в МВ описывается законом Кюри [6]

$$\chi_{Mn} = N_{Mn} \mu_B^2 g^2 S(S+1) (3kT)^{-1}, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, S — спиновый момент, g — фактор Ланде. Наблюдаемый характер зависимости $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$ означает, что обменные взаимодействия между магнитными примесями в $Hg_3In_2Te_6$ в пределах исследованных N_{Mn} не проявляются. Средняя концентрация ионов марганца, определенная с использованием выражения (1) при $S = 5/2$ и $g = 2$ для образцов из различных частей слитка, удовлетворительно совпадает

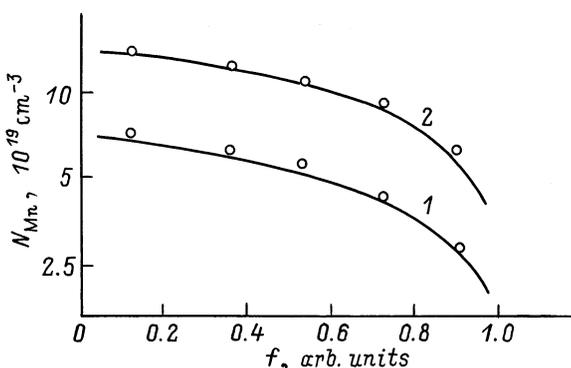


Рис. 2. Распределение примеси Mn по длине слитков $Hg_3In_2Te_6$ (точки) и рассчитанные концентрационные профили (сплошные линии) при $k_{ef} = 1.4$ для исходных концентраций $N_{Mn}^0, 10^{19} \text{ см}^{-3}$: 1 — 5, 2 — 10.

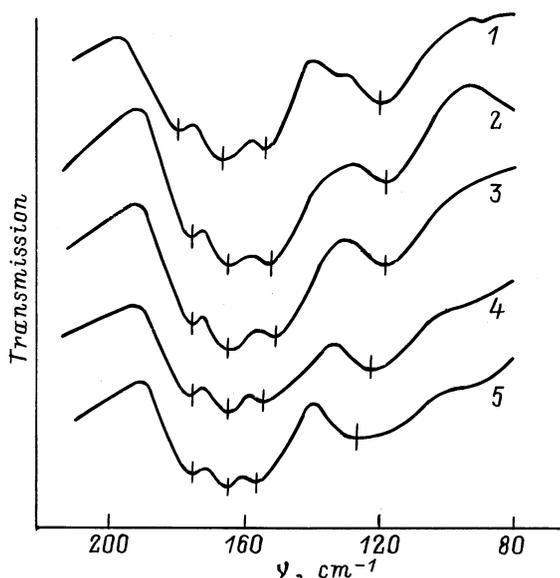


Рис. 3. Длинноволновые инфракрасные спектры пропускания $Hg_3In_2Te_6$ нелегированного (1) и легированного марганцем при $N_{Mn}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$: 2 — 1, 3 — 5.7, 4 — 12, 5 — 50. Отмечены максимумы полос поглощения колебательных спектров (см. таблицу).

Частоты в см^{-1} , соответствующие максимумам полос поглощения колебательных спектров $Hg_3In_2Te_6$ в зависимости от уровня легирования марганцем

$N_{Mn}, \text{ см}^{-3}$	1 полоса	2 полоса	3 полоса	4 полоса
0	180	166	154	120
10^{19}	176	164	152	119
$5.7 \cdot 10^{19}$	176	164	151	119
$1.2 \cdot 10^{20}$	176	164	153	122
$5 \cdot 10^{20}$	176	164	156	125

с концентрацией введенного марганца в шихту. Следовательно, марганец в решетке $Hg_3In_2Te_6$ находится в зарядовом состоянии $Mn^{2+}(3d^5)$, будучи изовалентной примесью, что может иметь место в случае замещения легколетучей компоненты Hg на Mn в решетке матрицы.

На рис. 2 приведено распределение концентрации марганца по длине слитков с различной исходной концентрацией примеси в расплаве N_{Mn}^0 . Полученные концентрационные профили могут быть описаны следующим уравнением [6] при эффективном коэффициенте распределения $k_{ef} = 1.4$:

$$N_{Mn} = k_{ef} N_{Mn}^0 (1 - f)^{k_{ef}-1}, \quad (2)$$

где f — доля закристаллизованного расплава. Величина эффективного коэффициента распределения $k_{ef} > 1$ означает, что в процессе кристаллизации примесь, не испытывая "сопротивления" матрицы, отесняется из расплава в твердую фазу. В данном случае вид концентрационных профилей (рис. 2) определяется химическим взаимодействием основных и примесных атомов.

Исследование влияния примеси на структуру ближнего порядка проводили методом длинноволновой спектроскопии. Полученные инфракрасные (ИК) спектры пропускания при 300 К приведены на рис. 3. В исследованном интервале частот наблюдается четыре полосы ИК поглощения, соответствующие колебательным модам межатомных связей. Легирование не приводит к установлению дополнительных к уже имеющимся химических связей. Однако, как видно из таблицы, материал "чувствует" присутствие марганца уже на уровне легирования 10^{19} см^{-3} , о чем свидетельствует трансформация колебательных характеристик спектра. Первая и вторая высокочастотные полосы поглощения при 176 и 164 см^{-1} , соответствующие более коротким и прочным связям, не реагируют на конкретное количество примеси и сохраняются неизменными вплоть до $N_{Mn} = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Третья и четвертая полосы менее прочных связей вначале смещаются от исходных значений частот 154 и 120 см^{-1} в область меньших значений энергии, а затем при $N_{Mn} \approx 1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ — в область больших значений энергии связи. Последнее сопровождается уширением полос поглощения. По направлению трансформации частот полос поглощения можно судить о том, что по мере роста концентрации примеси первоначальное некоторое ослабление наименее прочных межатомных связей сменяется их упрочнением. Наблюдаемое последовательное

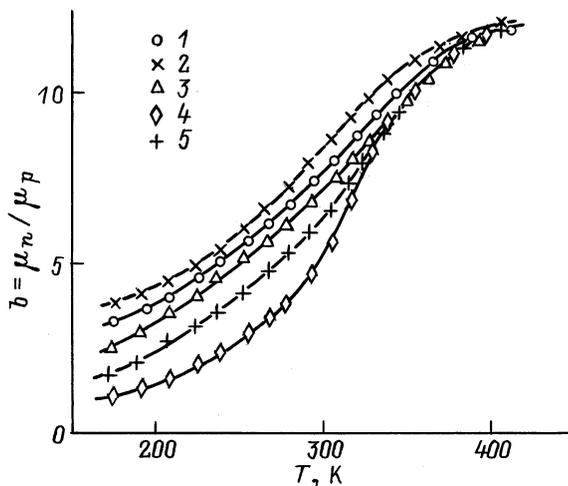


Рис. 4. Температурные зависимости отношения подвижностей $b = \mu_n/\mu_p$ для образцов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, как нелегированного (1), так и легированных марганцем при $N_{\text{Mn}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$: 2 — 4.1, 3 — 6.2, 4 — 9.2, 5 — 12.

смещение самой низкочастотной полосы в зависимости от степени легирования свидетельствует о происходящей перестройке структуры ближнего порядка в кристалле $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6\langle\text{Mn}\rangle$.

Исследования электрофизических свойств показали, что присутствие марганца в кристаллах $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ не изменяет как n -тип проводимости, так и холловскую концентрацию ($n_{\text{H}} \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при 300 К), которая на 6–8 порядков остается меньше количества введенной примеси. С понижением температуры сопротивление всех образцов сильно возрастает, что затрудняло низкотемпературные ($T < 150 \text{ К}$) измерения. Наблюдалось заметное уменьшение наклона зависимостей электропроводности $\lg\sigma(T)$ и коэффициента Холла $\lg R_{\text{H}}(T)$ при понижении температуры как у нелегированных, так и у легированных образцов. Заманчивым было приписать низкотемпературные участки $\sigma(T)$ и $R_{\text{H}}(T)$ примесной проводимости. Однако анализ экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$, $R_{\text{H}}(T)$ и термоэдс $\alpha(T)$ с использованием модели полупроводника со смешанной проводимостью показал, что эти кинетические коэффициенты могут быть описаны в рамках собственной проводимости с помощью известных формул [7]

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp(-E_g/2kT), \quad (3)$$

$$\sigma = en_i \mu_n b^{-1} (1+b), \quad R_{\text{H}} = e^{-1} n_i^{-1} (1-b)(1+b)^{-1};$$

$$\alpha = (\alpha_p - \alpha_n b)(1+b)^{-1}, \quad (4)$$

где $n_i = n = p$ — собственная концентрация носителей заряда, N_c, N_v — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, $\alpha_n(\alpha_p)$ — термоэдс электронов (дырок), $b = \mu_n/\mu_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок. Холл-фактор в соотношениях (4) принимался равным единице, что в нашем случае оправдано, так как из-за большой концентрации

стехиометрических вакансий (СВ) механизм рассеяния на нейтральных СВ является существенным. Оказалось, что отношение подвижностей $b = \mu_n/\mu_p$ зависит от температуры для всех образцов (рис. 4). Температурные зависимости μ_n и μ_p (рис. 5, 6), полученные на образцах с разным содержанием примеси, показали, что примесь до определенных количеств не только не уменьшает подвижность носителей, но даже, наоборот, приводит к ее росту, особенно при низких температурах. Только при больших содержаниях марганца ($N_{\text{Mn}} \approx 9.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$)

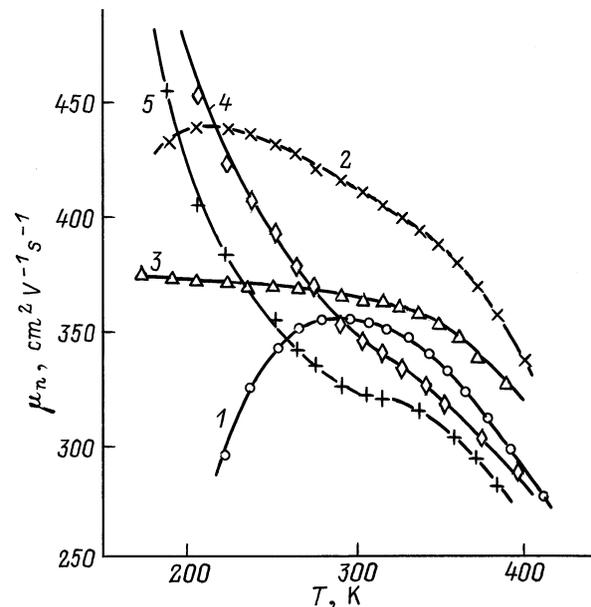


Рис. 5. Температурные зависимости подвижности электронов μ_n для тех же образцов, что и на рис. 4.

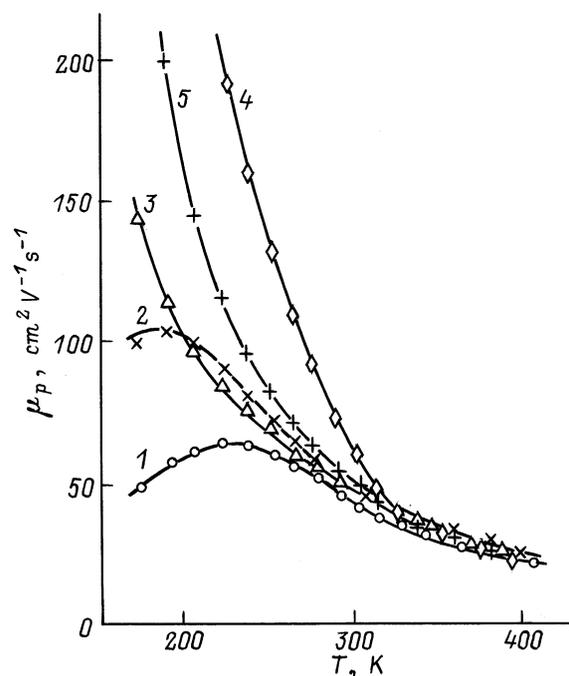


Рис. 6. Температурные зависимости подвижности дырок μ_p для тех же образцов, что и на рис. 4.

подвижность электронов уменьшается при высоких температурах из-за возрастания рассеяния на дефектах решетки. Разнообразие температурных зависимостей подвижности носителей в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ определяется различными значениями отношения подвижностей $b(T)$.

Действительно, при низких температурах большим значениям подвижностей μ_n и μ_p соответствуют меньшие величины холловской подвижности μ_H . Именно уменьшение $b = \mu_n/\mu_p$ объясняет причину низких значений μ_H при понижении температуры и ее более сильную температурную зависимость, так как для собственного полупроводника $\mu_H = \mu_n - \mu_p$. Тот факт, что подвижность носителей увеличивается, свидетельствует о том, что материал при введении марганца до определенных количеств становится более совершенным. Уровень Ферми $F(T)$ рассчитывался с использованием соотношения [7] $F = -kT/\ln(n/N_c)$. Полученный температурный ход энергии Ферми $F(T)$ характеризуется зависимостью, которая согласуется с формулой $F = -E_g/2 + (kT/2)\ln(N_v/N_c)$, справедливой для собственного полупроводника. Так как $N_c < N_v$, уровень Ферми находится несколько выше середины запрещенной зоны.

Как следует из полученных данных, кинетические коэффициенты образцов как с примесью, так и без нее ведут себя характерным для сильно компенсированных полупроводников образом. Причина наблюдаемых особенностей связана с природой самого материала. Число СВ столь велико, что даже в отсутствие специального легирования при сохранении зонной структуры энергетического спектра имеет место изменение формы основных зон кристалла, в результате чего возникают хвосты плотности состояний у этих энергетических зон. На наличие таких хвостов, связанных с большим количеством СВ, указывает экспоненциальная спектральная зависимость коэффициента поглощения, обусловленного оптически переходами с участием хвостов плотности состояний в урбаховской области фундаментального края [8]. Внесение примеси в количествах, заведомо меньших числа собственных структурных дефектов, не может существенно изменить спектр разрешенных состояний у краев энергетических зон при $E < E_c$, $E > E_v$ и привести к возникновению примесной проводимости. Эта особенность обусловлена проявлением эффекта экранирования примесного потенциала. Основную роль в экранировании могут играть сами СВ, которые своими неподеленными парами электронов могут создавать дополнительное электрическое поле.

Спектры пропускания нелегированных образцов в области прозрачности характеризуются бесструктурным пропусканием ($T = 50\text{--}55\%$) в диапазоне длин волн $\lambda = 2\text{--}25$ мкм. Легирование марганцем не изменяет характер зависимости $T(\lambda)$, однако при $N_{\text{Mn}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ уменьшает величину пропускания. Наблюдаемое за краем фундаментальной полосы примесное поглощение света, в котором отсутствует какая-либо структура, свидетельствует о том, что интенсивность рассеяния не зави-

сит от длины волны и пропорциональна концентрации примеси.

Таким образом, механизм легирования $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, при котором атомы Mn входят в решетку матрицы в виде ионов Mn^{2+} , вытесняя ртуть в стехиометрические вакансии, сопровождается эффектом самокомпенсации. С понижением температуры проводимость проявляет собственный характер вплоть до 150 К. Электрическая неактивность примеси марганца объясняется не ее химической неактивностью, а стабилизацией уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны.

Список литературы

- [1] G.G. Grushka, A.P. Bakhtinov, Z.M. Grushka. *J. Advanced Mater.*, **4** (1), 36 (1997).
- [2] В.М. Кошкин, Л.В. Агрошенко. *ФТП*, **9**, 3120 (1967).
- [3] И.А. Драпкин, Б.Я. Мойжес. *ФТП*, **15**, 625 (1981).
- [4] Ф.С. Насрединов, В.И. Подхалюзин, И.П. Серегин, Х.У. Чирнер, Р. Ренч, Т. Борн. *ФТП*, **20**, 1166 (1986).
- [5] Д.Б. Ананьина, В.Л. Бакуменко, А.К. Бонаков, Г.Г. Грушка, Л.Н. Курбатов. *ФТП*, **13**, 961 (1979).
- [6] *Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями*, под ред. В.И. Фистуля (М., Металлургия, 1987).
- [7] Е.В. Кучис. *Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования* (М., Радио и связь, 1990).
- [8] Д.Б. Ананьина, В.Л. Бакуменок, А.К. Бонаков, Г.Г. Грушка, В.Л. Хейфец. *Неорг. матер.*, **16**, 1534 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Behaviour of manganese impurity in $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

O.G. Grushka, Z.M. Grushka, V.M. Frasunyak, V.S. Gerasimenko

Chernovtsy State University,
274012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The behaviour of Mn impurity in $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ compound is investigated. The concentration of charge carries remains much lower than the concentration of impurity in Mn-doped crystals. The introducing of manganese into $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ does not affect the Fermi level position, which is disposed in the proximity of the medial line of the energy gap. The electrical conductivity remains independent down temperatures as low as 150 K. It is shown that the Mn impurity exists in the charge state $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$ and makes no contribution to the appearance of new chemical bonds in matrix, having, however, an effect on the short-range order in crystal. $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6(\text{Mn})$ possesses higher mobilities of carries at $N_{\text{Mn}} < 9.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ than those for undoped material and therefore has lesser scattering losses. The electron to hole mobility ratio is dependent on test temperature.