

## Влияние отклонений от стехиометрии на электрические и фотоэлектрические свойства соединения $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

© О.Г. Грушка<sup>¶</sup>, А.И. Савчук, С.М. Чупыра, О.М. Мыслюк,  
С.В. Биличук, В.В. Шлемкевич

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,  
58000 Черновцы, Украина

(Получена 21 ноября 2013 г. Принята к печати 3 декабря 2013 г.)

Представлены результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств объемных кристаллов  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  стехиометрического состава и кристаллов с отклонением от стехиометрии  $\text{Hg}_{3(1+\delta)}\text{In}_{2(1-\delta)}\text{Te}_6$ ,  $\delta = \pm 0.06$ . Показано, что изменение соотношения компонентов Hg и In в кристаллах ведет к увеличению концентрации взаимокомпенсирующих доноров и акцепторов, которые практически не влияют на положение донорного уровня в запрещенной зоне (энергия уровня  $E_D = E_c - (0.18 \pm 0.02)$  эВ), но определяют спектр фотопроводимости вблизи края собственного поглощения. Приводятся выражение для спектральной зависимости фототока и параметры неравновесных носителей заряда, описывающие эксперимент.

Использование кристаллов  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  в качестве материала для фотоприемников рассмотрено в работах [1,2]. Благодаря высокой fotocувствительности в ближнем инфракрасном диапазоне спектра от 1.0 до 1.6 мкм их применение особенно выгодно в волоконно-оптических линиях связи, для которых световоды в данном интервале длин волн имеют минимальный коэффициент поглощения и минимальную дисперсию [3].

Как было показано ранее [4–7], кристаллы  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  являются компенсированными дефектными полупроводниками, которые обладают свойствами собственного полупроводника в области комнатных температур. Попытки легированием изменить тип проводимости и существенно повлиять на их электрические параметры не увенчались успехом.

В данной работе исследованы свойства выращенных методом Бриджмена кристаллов с отклонением состава от стехиометрического:  $\text{Hg}_{3(1+\delta)}\text{In}_{2(1-\delta)}\text{Te}_6$ ,  $\delta = \pm 0.06$ . Знак „+“ соответствует избытку Hg и недостатку In, знак „–“ — наоборот. При  $\delta = 0$  кристаллы имеют стехиометрический состав ( $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ ).

Все исследуемые образцы согласно знаку термоэдс были *n*-типа проводимости. Температурные зависимости проводимости  $\sigma$  и коэффициента Холла  $R$  (рис. 1) имеют два экспоненциальных участка: высокотемпературный (температуры  $T > 300$  К) участок собственной проводимости и низкотемпературный участок примесной проводимости. В области промежуточных температур, когда происходит истощение примесей, концентрация носителей заряда  $n$  для полупроводников со смешанной проводимостью определяется выражением [8]  $n \approx N_D - N_A$  ( $N_D$  и  $N_A$  — концентрации доноров и акцепторов соответственно). В примесной области температурная зависимость концентрации  $n(T)$ , полученная из температурной зависимости коэффициента Холла  $R = f(T)$ ,

описывается формулой [8]

$$n(T) \approx \frac{N_c}{g} \left( \frac{N_D - N_A}{N_A} \right) \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $N_c = 2(2\pi m_n kT/h^2)^{3/2}$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости,  $g$  — фактор спинового вырождения,  $k$  — постоянная Больцмана.

Оценка энергии активации  $E_D$  по наклону низкотемпературных прямолинейных участков зависимостей  $\ln(nT^{-3/2}) = f(10^3/T)$  показала, что изменения величины  $E_D = E_c - (0.18 \pm 0.02)$  эВ, вносимые отклонением от стехиометрии, соизмеримы с ошибкой эксперимента.

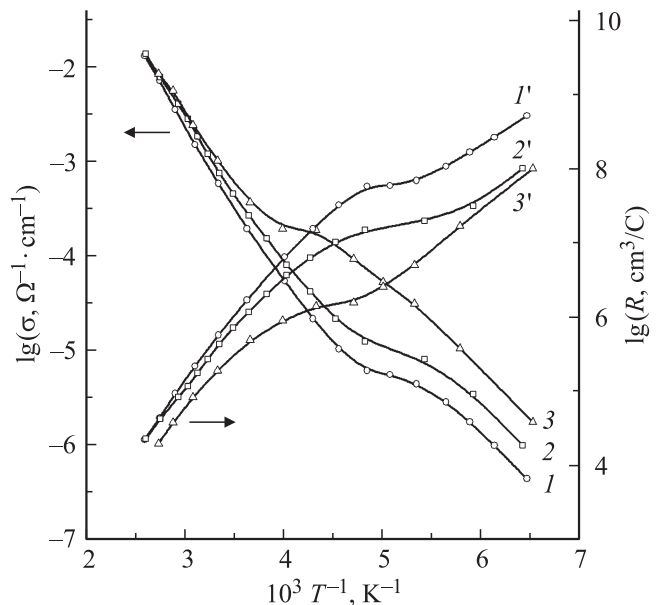


Рис. 1. Температурные зависимости удельной проводимости  $\sigma$  (1, 2, 3) и коэффициента Холла  $R$  (1', 2', 3') образцов  $\text{Hg}_{3(1+\delta)}\text{In}_{2(1-\delta)}\text{Te}_6$  при  $\delta = 0$  (1, 1'), +0.06 (2, 2'), -0.06 (3, 3').

<sup>¶</sup> E-mail: legru@mail.ru

Таблица 1. Электрические свойства кристаллов  $\text{Hg}_{3(1+\delta)}\text{In}_{2(1-\delta)}\text{Te}_6$  при 300 К

Номер образца	$\delta$	$n$ , $10^{13} \text{ см}^{-3}$	$N_D - N_A$ , $\text{см}^{-3}$	$\frac{N_D - N_A}{N_A}$	$N_A$ , $10^{14} \text{ см}^{-3}$	$N_D$ , $10^{14} \text{ см}^{-3}$	$K$
1	0	1	$9 \cdot 10^{10}$	$3.953 \cdot 10^{-4}$	2.277	2.278	0.9996
2	+0.06	1.4	$4.2 \cdot 10^{11}$	$1.248 \cdot 10^{-3}$	3.365	3.370	0.9985
3	-0.06	2.2	$3.97 \cdot 10^{12}$	$3.515 \cdot 10^{-3}$	11.10	11.13	0.9973

По пересечению экстраполированных прямых  $\ln(nT^{-3/2}) = f(10^3/T)$  с осью ординат при  $10^3/T = 0$  находили предэкспоненциальный множитель в (1), с помощью которого определяли величины  $(N_D - N_A)/N_A$ , принимая эффективную массу электрона  $m_n = 0.47m_0$  [4] и  $g = 2$ . Зная величины  $(N_D - N_A)/N_A$  и  $N_D - N_A$ , приведенные в табл. 1, оценили  $N_D$ ,  $N_A$  и коэффициент компенсации  $K = N_A/N_D$ .

Как видно из табл. 1, отклонение от стехиометрии в сторону избытка индия приводит к более заметному увеличению концентрации доноров и акцепторов, чем при недостатке In. При этом полупроводник остается сильно компенсированным: концентрация доноров  $N_D$  практически равна концентрации акцепторов  $N_A$ .

Измерение спектральных зависимостей фототока ( $I$ ) при комнатной температуре (рис. 2) показало, что при изменении соотношения компонентов In и Hg характер зависимостей  $I = f(\lambda)$  не изменяется и лишь вблизи края собственного поглощения фототок несколько больше, чем при стехиометрическом составе  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ .

Как видно из рис. 2, спектры фототока исследованных образцов имеют максимумы при длинах волн  $\lambda = 1.2 - 1.25$  мкм. Полуширина (ширина на полувысоте) составляет 0.6 эВ. В области длинноволнового края фототок достигает половины максимальной величины ( $I_{0.5}$ ) при  $\lambda = 1.67$  мкм, что соответствует ширине запрещенной зоны  $E_g = 0.74$  эВ.

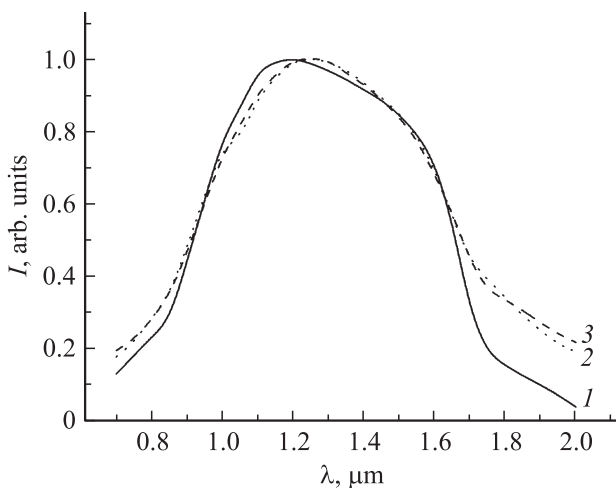


Рис. 2. Спектры фототока образцов  $\text{Hg}_{3(1+\delta)}\text{In}_{2(1-\delta)}\text{Te}_6$  при  $\delta = 0$  (1), +0.06 (2), -0.06 (3).

Чтобы проанализировать влияние отклонений от стехиометрии на параметры неравновесных носителей заряда (коэффициент биполярной диффузии  $D$ , биполярную диффузионную длину  $L$ , скорость поверхностной рекомбинации  $s$  и время жизни неравновесных носителей заряда  $\tau$ ), использовали выражение для полного количества генерированных дырок в расчете на единицу поверхности образца толщиной  $d$  [9]:

$$\Delta P = \frac{\beta(1 - R_s)I_0\tau}{hv} \frac{[1 - \exp(-\alpha d)]}{1 + (sL/D) \text{cth}(d/2L)} \times \left\{ 1 + \frac{sL}{D} \frac{[\text{cth}(d/2L) - \alpha L \text{cth}(\alpha d/2)]}{1 - \alpha^2 L^2} \right\}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $R_s$  — коэффициент отражения.

Выражение (2) описывает спектральную зависимость фотопроводимости полупроводника, поскольку проводимость пропорциональна концентрации генерированных дырок и электронов  $\Delta P = \Delta N$ .

Чтобы проанализировать особенности спектральной зависимости  $I = f(\lambda)$ , использовали спектры поглощения  $\alpha = f(h\nu)$ , полученные из спектров пропускания в области собственного поглощения.

При малых коэффициентах поглощения, когда  $\alpha d < 1$  и  $\alpha L \ll 1$ , упрощаются выражения —  $[1 - \exp(-\alpha d)] \approx \alpha d$ ,  $\text{cth}(\alpha d/2) \approx 2/\alpha d$ , а выполнение условия  $d \gg 2L$ , дает  $\text{cth}(d/2L) \approx 1$ . Поэтому уравнение (2) принимает более простой вид [9]

$$\Delta P_1 = \frac{\beta(1 - R_s)I_0\tau}{hv} \frac{\alpha d}{1 + (sL/D)} [1 + (sL/D)(1 - 2L/d)]. \quad (3)$$

При энергиях фотонов  $h\nu$ , равных ширине запрещенной зоны, когда  $\alpha L$  сравнима с единицей, уравнение (2) принимает вид

$$\Delta P_2 = \frac{\beta(1 - R_s)I_0\tau}{hv} \frac{[1 - \exp(-\alpha d)]}{1 + (sL/D)} \left[ 1 + \frac{sL}{D} \frac{1}{1 + \alpha L} \right]. \quad (4)$$

В (4) использовали коэффициент поглощения  $\alpha = \alpha_{0.74}$  при  $h\nu = 0.74$  эВ. Если допустить, что квантовый выход  $\beta$  и коэффициент отражения от поверхности образца  $R_s$  не зависят от длины волны, а интенсивность падающего излучения  $I_0$  постоянна в рассматриваемом

**Таблица 2.** Параметры неравновесных носителей заряда в кристаллах  $Hg_{3(1+\delta)}In_{2(1-\delta)}Te_6$

Номер образца	$\delta$	$R\sigma$ , $cm^2/(B \cdot c)$	$\mu_p$ , $cm^2/(B \cdot c)$	$D$ , $cm^2/c$	$L$ , $10^{-3} cm$	$s$ , $10^3 cm/c$	$\tau$ , $10^{-6} c$
1	0	335	26	1.25	4.2	1.4	14
2	+0.06	330	25	1.21	2.1	2.4	3.6
3	-0.06	200	15	0.72	1.8	3.1	4.5

спектральном диапазоне, разделив (3) на (4), получим

$$\frac{\Delta P_1 \cdot h\nu}{\Delta P_2 \cdot 0.74} = \frac{ad\{1 + (sL/D)[1 - (2L/d)]\}}{[1 - \exp(-\alpha_{0.74}d)][1 + (sL/D)/(1 + \alpha_{0.74}L)]} = A\alpha, \tag{5}$$

где

$$A = d \left\{ 1 + \frac{sL}{D} \left[ 1 - \frac{2L}{d} \right] \right\} / \left\{ [1 - \exp(-\alpha_{0.74}d)] \times \left[ 1 + \frac{sL}{D} \frac{1}{1 + \alpha_{0.74}L} \right] \right\}$$

— коэффициент пропорциональности.

Выражение (5) дает возможность использовать экспериментальные значения фототока в относительных единицах, так как  $I/I_{0.5} = \Delta P_1/\Delta P_2$ .

Из экспериментальных данных спектральных зависимостей фототока в спектральном интервале, где фо-

топроводимость пропорционально увеличивается с увеличением  $\alpha$ , находили отношение фототока  $I$  к его значению  $I_{0.5}$  при энергии фотона  $h\nu = 0.74$  эВ и строили зависимости  $Ih\nu/(I_{0.5} \cdot 0.74) = f(\alpha)$ . Как видно из рис. 3, эти зависимости линейны, и для их описания может быть применено уравнение (5). По наклону зависимостей  $Ih\nu/(I_{0.5} \cdot 0.74) = f(\alpha)$  для исследуемых образцов определили коэффициенты пропорциональности  $A$ . Коэффициент биполярной диффузии  $D$ , входящий в формулу (5), определяли, используя соотношение Эйнштейна  $D = (kT/e)\mu_D$ , где  $\mu_D = 2\mu_p b/(1 + b)$  — биполярная диффузионная подвижность для собственного полупроводника. Так как обычно считается, что подвижность неравновесных носителей заряда не отличается от подвижности равновесных, подвижность дырок  $\mu_p$  определяли из измерений холловской подвижности  $R\sigma$  при 300 К:  $\mu_p = R\sigma(b - 1)$ , где использовали отношение подвижностей электронов и дырок  $b = \mu_n/\mu_p = 14$  [4].

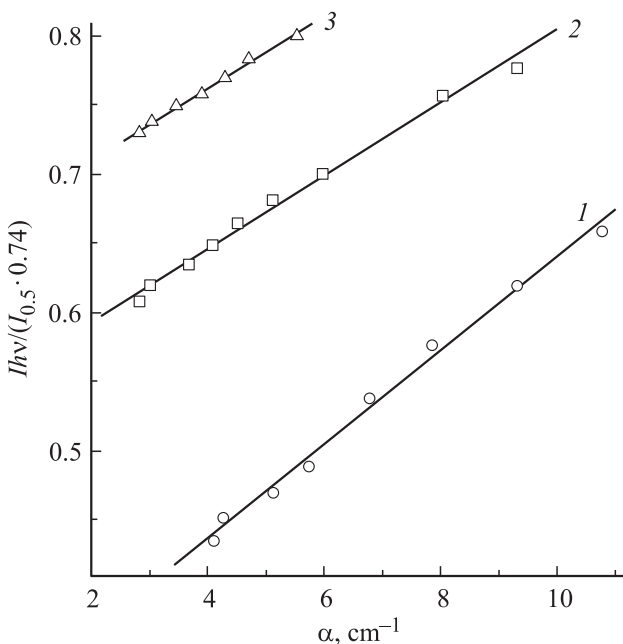
Значения  $L$  и  $s$ , входящие в (5), подбирались такими, чтобы наблюдалось наилучшее согласие с экспериментальными зависимостями. При этом учитывали полученные ранее времена жизни  $\tau = L^2/D$  [10].

Таким образом, используя параметры неравновесных носителей, приведенные в табл. 2, с помощью выражения (5) можно описать экспериментальные зависимости на рис. 3, характеризующие фотопроводимость вблизи края собственного поглощения.

Как видно из табл. 1 и 2, отклонения от стехиометрии приводят к появлению дополнительных примесных центров донорного и акцепторного типов, которые, принимая участие в процессах рекомбинации, увеличивают скорость поверхностной рекомбинации, уменьшают время жизни неравновесных носителей заряда и соответственно длину биполярной диффузии.

### Список литературы

- [1] А.И. Малик, Г.Г. Грушка, Н.Р. Тевс. ЖТФ, **60** (6), 146 (1990).
- [2] А.И. Малик, Г.Г. Грушка. ЖТФ, **60** (10), 188 (1990).
- [3] Л.Н. Курбатов. *Оптоэлектроника видимого и инфракрасного диапазонов спектра* (М., МФТИ, 1999).
- [4] Г.Г. Грушка, З.М. Грушка, Н.П. Гавалешко. Укр. физ. журн., **30** (2), 304 (1985).
- [5] П.Н. Горлей, О.Г. Грушка. ФТП, **37** (2), 76 (2003).
- [6] О.Г. Грушка, В.Т. Маслюк, С.М. Чупыра, О.М. Мыслюк, С.В. Биличук, И.И. Заболоцкий. ФТП, **46** (3), 327 (2012).



**Рис. 3.** Зависимости фототока  $I(h\nu)$ , отнесенного к фототоку  $I_{0.5}$  при  $h\nu = 0.74$  эВ, от коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$  образцов  $Hg_{3(1+\delta)}In_{2(1-\delta)}Te_6$  при  $\delta = 0$  (1),  $+0.06$  (2),  $-0.06$  (3).

- [7] О.Г. Грушка, С.М. Чупыра, О.М. Мыслиук, С.В. Биличук, Д.П. Козьярский. *ФТП*, **47** (9), 1153 (2013).
- [8] Е.В. Кучис. *Гальвано-магнитные эффекты и методы их исследования* (М., Радио и связь, 1990).
- [9] Л.П. Павлов. *Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов* (М., Высш. шк., 1975).
- [10] О.Г. Грушка, П.М. Горлей, А.П. Бахтинов, В.М. Фрасуняк. *Укр. физ. журн.*, **46** (3), 365 (2001).

*Редактор Л.В. Шаронова*

### **The influence of stoichiometric composition deviation on electrical and photoelectrical properties of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ compound**

*O.G. Grushka, A.I. Savchuk, S.M. Chupyra,  
O.M. Mysliuk, S.V. Bilichuk, V.V. Shlemkevych*

Fed'kovich National University,  
58012 Chernovtsy, Ukraine

**Abstract** The results of electrical and photoelectrical properties of bulk  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  crystals both of stoichiometric composition and with stoichiometry deviation  $\text{Hg}_{3(1+\delta)}\text{In}_{2(1-\delta)}\text{Te}_6$ ,  $\delta = \pm 0.06$ , have been presented. It is shown that change of Hg and In content in crystals leads to the increase of concentration of mutual compensative donors and acceptors which practically do not influence the donor level position in the energy gap ( $E_D = E_c - (0.18 \pm 0.02) \text{ eV}$ ), but they determine the photoconductivity spectrum close to the intrinsic absorption edge. The expression for photocurrent spectral dependence and parameters of nonequilibrium charge carrier describing the experiment are given.