

УДК 621.315.592

## Электрические и оптические свойства кристаллов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , легированных марганцем

© О.Г. Грушка<sup>¶</sup>, С.М. Чупыра, О.М. Мыслюк, С.В. Биличук, Д.П. Козьярский

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

(Получена 1 ноября 2012 г. Принята к печати 21 ноября 2012 г.)

На основе электрических и оптических измерений исследовано влияние примеси марганца на свойства кристаллов  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ . Показано, что, несмотря на большую концентрацию введенной примеси ( $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), порядок концентрации электронов остается таким же, как в нелегированном кристалле ( $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при 300 К). При этом наблюдается сужение запрещенной зоны от 0.74 до 0.7 эВ. Из анализа спектров поглощения установлено, что край поглощения формируется оптическими переходами с участием хвостов плотности состояний, а в запрещенной зоне образуются две примесные зоны, донорного и акцепторного типов, с гауссовым распределением плотности состояний и энергетическим промежутком между максимумами  $E_0 = E_d^0 - E_a^0 = 0.4 \text{ эВ}$ . Определены суммарная концентрация доноров и акцепторов  $N_d + N_a$  и степень компенсации:  $K = N_a/N_d \rightarrow 1$ . Последнее является причиной стабилизации уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны и квазисобственного характера проводимости при температурах  $T \geq 300 \text{ К}$ .

Прогресс в технике оптической связи требует создания новых типов полупроводниковых приемников для ближнего инфракрасного (ИК) диапазона от 1.3 до 1.6 мкм, для которого световод из кварцевого стекла имеет минимальный коэффициент поглощения и минимальную дисперсию [1]. В этой связи перспективным является фотодиод на основе  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  с максимумом фоточувствительности на длине волны 1.55 мкм с практически 100%-й квантовой эффективностью [2,3]. Сочетая в себе стабильный стехиометрический состав и высокую радиационную стойкость [4], кристаллы  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  превосходят другие материалы, используемые в фотоприемниках волоконно-оптических линий связи, в том числе четырехкомпонентный твердый раствор  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ( $x = 0.57, y = 0.95$ ).

Изучение полупроводникового соединения  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  [5–7] показало, что введение многих примесей (Cu, Si, Gd, Cr) слабо влияет на электрические свойства материала, проводимость которого при комнатных температурах остается близкой к собственной. Однако при этом не исключается существование в запрещенной зоне локальных уровней, которые полностью определяют оптические свойства  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ .

Легирование примесью марганца было проведено в процессе выращивания слитка  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  по методу Бриджмена. Концентрация введенной примеси Mn составляла  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Слиток был разрезан на шайбы толщиной 0.15–0.22 см, которые были механически и химически отполированы. Спектры пропускания и отражения шайб регистрировались на ИК фурье-спектрометре Nicolet 6700. Образцы для измерения электропроводности, коэффициента Холла и термоэдс приготавливались после выполнения исследований оптических свойств из шайб из разных частей слитка.

Согласно данным термоэдс, образцы как без примеси, так и с примесью Mn обладали проводимостью  $n$ -типа ( $10^{-3} - 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при температуре  $T = 300 \text{ К}$ ). Температурные зависимости коэффициента Холла  $R_H$  (рис. 1) и электропроводности легированных образцов содержат два экспоненциальных участка. Для сравнения на рис. 1 приведена зависимость  $I$  для нелегированного образца, для которого высокотемпературный участок ( $T > 300 \text{ К}$ ) характеризуется энергией активации  $E_g/2 = 0.37 \text{ эВ}$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны). В этой же температурной области энергия активации легированных образцов уменьшается до 0.35 эВ за счет эффекта сужения запрещенной зоны. При этом концентрация носителей заряда  $n$  при комнатной температуре в легированных образцах остается одного порядка с нелегированным,  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (см. таблицу).

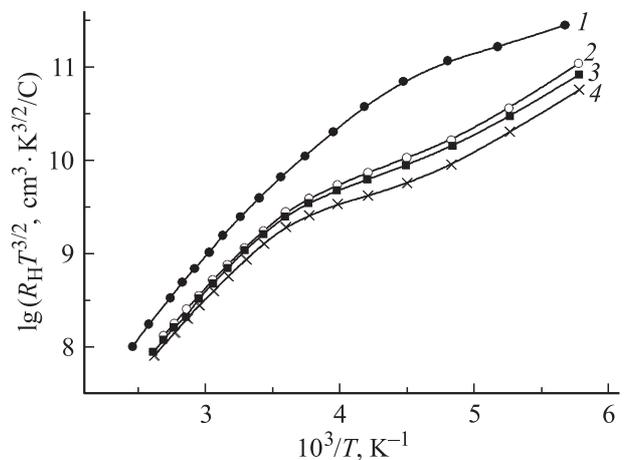


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла  $R_H$  образцов  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ : нелегированного (1), легированных марганцем (2–4). Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

<sup>¶</sup> E-mail: legru@mail.ru

Параметры образцов Hg<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>

Номер образца	$n, 10^{13} \text{ см}^{-3}$	$r_0, 10^{-5} \text{ см}$	$\gamma, \text{ эВ}$	$N_d + N_a, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$N_d - N_a, 10^{12} \text{ см}^{-3}$
1	1	11	—	—	—
2	2.2	7.76	0.140	3.34	4.6
3	2.5	7.28	0.165	4.94	5.3
4	2.9	6.76	0.170	5.65	7.4

Низкотемпературный участок ( $T < 200 \text{ К}$ ) зависимостей  $\lg(R_H T^{3/2}) = f(10^3/T)$  для легированных образцов (кривые 2, 3, 4) характеризуется энергией активации 0.16–0.18 эВ и обусловлен забросом избыточных электронов в зону проводимости. При этом предполагается, что  $n$ -тип проводимости обусловлен большей концентрацией доноров, чем акцепторов,  $N_d > N_a$ .

Область истощения примесей, в которой все доноры ионизованы и концентрация носителей заряда определяется как  $n = N_d - N_a$ , слабо выражена, но по характеру изменения крутизны зависимостей 2, 3, 4 на рис. 1 можно полагать, что эта область находится вблизи  $T \approx 250 \text{ К}$ . Полученные значения  $N_d - N_a$  при  $T = 250 \text{ К}$  приведены в таблице.

Оценка показала, что уровень Ферми  $E_F$  при 300 К находится ниже дна зоны проводимости, вблизи середины запрещенной зоны и стабилизирован при энергиях 0.32–0.33 эВ.

Характер спектров пропускания  $\tilde{T} = f(\lambda)$  при комнатной температуре показан на рис. 2, из которого видно, что в области прозрачности, в отличие от бесструктурного пропускания (поглощения) в нелегированных образцах, примесь Mn вызывает дополнительное поглощение света в области длин волн  $\lambda = 0.25\text{--}0.55 \text{ мкм}$ . Для определения коэффициента поглощения в этой спектральной области были использованы соответствующие

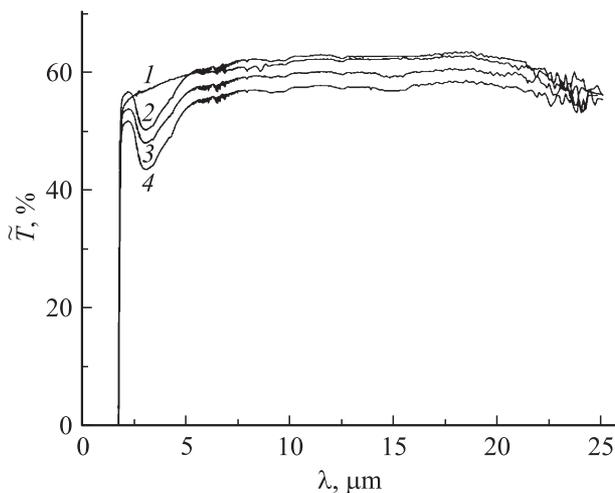


Рис. 2. Спектры пропускания образцов Hg<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>: нелегированного (1) и легированных марганцем (2–4). Толщина  $d, \text{ см}$ : 1 — 0.2, 2 — 0.14, 3 — 0.18, 4 — 0.15. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

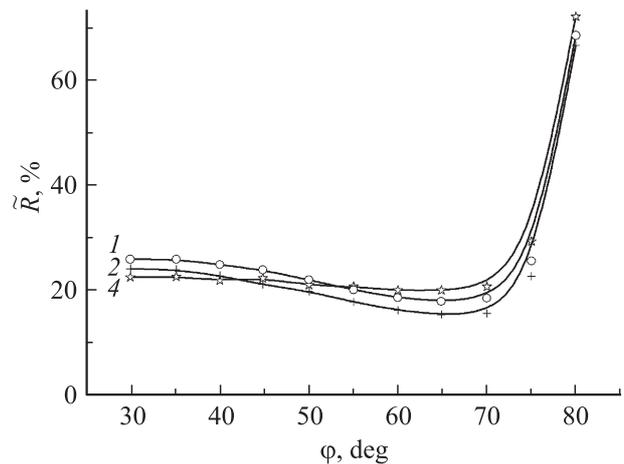


Рис. 3. Зависимости коэффициента отражения от угла падения луча для образцов Hg<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>: нелегированного (1) и легированных марганцем (2, 4). Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

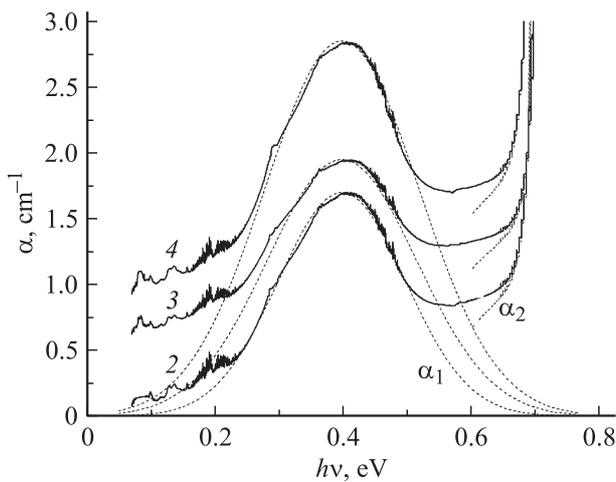
щие значения коэффициента отражения  $\tilde{R}$ , зависимости которого от угла падения луча  $\phi$  для исследованных образцов приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что в области прозрачности, когда коэффициент поглощения достаточно мал, коэффициент отражения  $\tilde{R}$  при изменении угла от  $\phi = 0$  до  $45\text{--}50^\circ$  остается практически постоянным. Это свидетельствует о том, что при нормальном падении луча ( $\phi = 0$ ) коэффициент отражения определяется показателем преломления  $\tilde{n}$  в соответствии с формулой [8]  $\tilde{R} = (\tilde{n} - 1)^2 / (\tilde{n} + 1)^2$ , откуда  $\tilde{n} = (1 + \sqrt{\tilde{R}}) / (1 - \sqrt{\tilde{R}})$ . Оказалось, что легирование приводит к снижению показателя преломления от  $\tilde{n} = 3$  для нелегированного до  $\tilde{n} = 2.76$  для легированных образцов.

Коэффициент поглощения  $\alpha$  рассчитывался с помощью соотношения [8]

$$\tilde{T} = \frac{(1 - \tilde{R})^2 \exp(-\alpha d)}{1 - \tilde{R}^2 \exp(-2\alpha d)}, \tag{1}$$

где  $\tilde{T}$  — коэффициент пропускания,  $d$  — толщина образца,  $\tilde{R}$  — коэффициент отражения при нормальном падении луча.

Полученные спектральные зависимости в шкале энергий фотонов  $h\nu$ ,  $\alpha = f(h\nu)$ , приведены на рис. 4. Видно, что спектры примесного поглощения имеют гауссов



**Рис. 4.** Спектры поглощения легированных марганцем образцов  $Hg_3In_2Te_6$ .  $\alpha_1$  — расчет спектра коэффициента поглощения по формуле (2),  $\alpha_2 = \alpha - \alpha_1$ . Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Пользуясь моделью гауссовых примесных зон для компенсированных полупроводников (рис. 5), коэффициент поглощения можно представить соотношением [9]

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{(E_0 - hv)^2}{\gamma^2} \right], \quad (2)$$

где  $\alpha_0 = Ag_d^0g_a^0(\gamma_d\gamma_a/\gamma)$ ,  $A$  — коэффициент, пропорциональный квадрату матричного элемента электронных переходов,  $g_d^0, g_a^0$  — плотность электронных состояний при  $E_d^0$  и  $E_a^0$  соответственно ( $E_d^0, E_a^0$  — центры донорной и акцепторной зон),  $E_0 = E_d^0 - E_a^0$ ,  $\gamma = \sqrt{\gamma_d^2 + \gamma_a^2}$  — полуширина наблюдаемой полосы поглощения ( $\gamma_d, \gamma_a$  — полуширина донорной и акцепторной зон).

Учитывая особенности компенсированных полупроводников, наблюдаемый один максимум поглощения  $\alpha(hv)$  (рис. 4) при  $hv = E_0 = 0.4$  эВ с полушириной  $\gamma$  для кристаллов  $Hg_3In_2Te_6$ , легированных Mn, может быть объяснен электронными переходами между акцепторными и донорными центрами. Рассчитанные с помощью формулы (2) зависимости  $\alpha_1(hv)$  при значениях  $\gamma$ , приведенных в таблице, отображают экспериментальные кривые  $\alpha = f(hv)$ .

Известно [9], что величина  $\gamma$  определяется суммарной концентрацией доноров и акцепторов  $N_t = N_d + N_a$  и дебаевской длиной экранирования  $r_0 = (\epsilon\epsilon_0kT/2e^2n)^{1/2}$  в соответствии с формулой

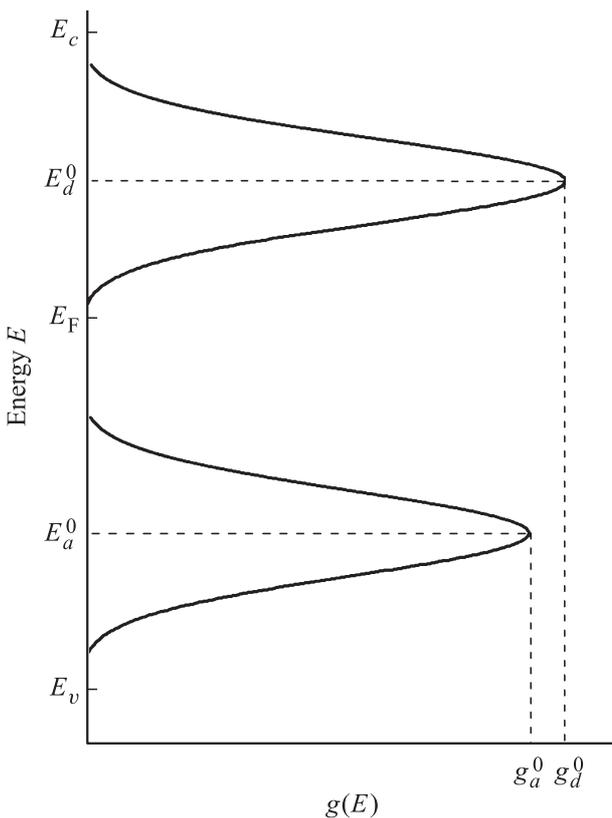
$$\gamma = \frac{e^2}{2\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0}} (N_t r_0)^{1/2}. \quad (3)$$

Используя концентрации носителей заряда  $n$  при  $T = 300$  К (таблица), для легированных образцов мы определили значения суммарной концентрации заряженных центров  $N_t = N_d + N_a$  (см. таблицу), которые оказались заниженными по сравнению с концентрацией Mn в навеске. Меньшие значения  $N_t$ , возможно, связаны с образованием при росте кристалла нейтральных комплексов с участием марганца.

Используя полученные величины  $N_d + N_a$  и  $N_d - N_a$  (см. таблицу), оценена степень компенсации, которая оказалась  $K = N_a/N_d = 0.999$ ,  $K \rightarrow 1$ , т. е. легированные кристаллы являются сильно компенсированными.

Имея в виду, что в исследованном материале имеет место сужение запрещенной зоны за счет образования хвостов плотности состояний, прилегающих к краям зон проводимости и валентной, и возможны одновременные оптические переходы разных типов, мы проанализировали спектры при энергиях фотонов  $hv = 0.6-0.7$  эВ.

Учитывая [10], что коэффициент поглощения является аддитивным параметром,  $\alpha = \sum \alpha_i$  ( $\alpha_i$  — коэффициент поглощения, определяемый  $i$ -типом электронных переходов), представим коэффициент поглощения как  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ , где  $\alpha_1$  — коэффициент поглощения, определяемый электронными переходами с занятых акцепторных на пустые донорные центры,  $\alpha_2$  — коэффициент поглощения при оптических переходах с участием



**Рис. 5.** Модель гауссовых примесных зон для  $Hg_3In_2Te_6$ , легированного марганцем.  $E_c$  — дно зоны проводимости,  $E_v$  — потолок валентной зоны,  $E_F$  — уровень Ферми.

контур с максимумом при энергии фотона  $E_0 = 0.4$  эВ. При этом коэффициент поглощения в максимуме ( $\alpha_0$ ) и полуширина полосы поглощения  $\gamma$  увеличиваются с ростом концентрации примеси.

локализованных электронных состояний, расположенных в хвостах разрешенных зон.

Используя экспериментальные зависимости  $\alpha(h\nu)$  и рассчитанные по формуле (2)  $\alpha_1(h\nu)$ , мы определили  $\alpha_2 = f(h\nu)$  при  $h\nu = 0.6-0.7$  эВ (рис. 4). Уменьшение наклона  $\alpha_2(h\nu)$  с одновременным увеличением поглощения происходит при росте уровня легирования ( $N_t$ ) и является свидетельством разупорядочения материала и возникновения флуктуаций примесного потенциала [11].

Таким образом, введение примеси марганца в  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  приводит к возникновению противоположно заряженных примесных центров — доноров и акцепторов с близкими концентрациями и преобладанием доноров, что обуславливает эффект самокомпенсации примеси и стабилизации уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны.

## Список литературы

- [1] Л.Н. Курбатов. *Оптоэлектроника видимого и инфракрасного диапазонов спектра* (М., МФТИ, 1999).
- [2] А.И. Малик, Г.Г. Грушка, Н.Р. Тевс. *ЖТФ*, **60**, 146 (1990).
- [3] А.И. Малик, Г.Г. Грушка, Н.Р. Тевс. *ЖТФ*, **60**, 188 (1990).
- [4] О.Г. Грушка, В.Т. Маслюк, С.М. Чупыра, О.М. Мысляк, С.В. Биличук, И.И. Заболоцкий. *ФТП*, **46**, 327 (2012).
- [5] П.Н. Горлей, О.Г. Грушка, В.М. Фрасуняк. *ФТП*, **36**, 533 (2002).
- [6] П.Н. Горлей, О.Г. Грушка. *ФТП*, **37**, 176 (2003).
- [7] П.Н. Горлей, О.Г. Грушка, З.М. Грушка. *ФТП*, **37**, 272 (2003).
- [8] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [9] В.П. Грибковский. *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках* (Минск, Наука и техника, 1975).
- [10] S.W. Ong, K.F. Chan, C.Z. Choy. *Thin Sol. Films*, **388**, 217 (2001).
- [11] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ФТП*, **14**, 825 (1980).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electrical and optical properties of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ crystals doped with manganese

Fed'kovich National University,  
58012 Chernovtsy, Ukraine

O.G. Grushka, S.M. Chupyra, O.M. Mysliuk,  
S.V. Bilichuk, D.P. Kozarskyi

**Abstract** The effect of Mn impurity on the properties of  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  crystals has been investigated on the base of electrical and optical measurements. It is shown that in spite of the large concentration of doping impurity ( $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) the order of electron concentration remains the same as in undoped crystals ( $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  at 300 K). In this case the energy gap narrowing from 0.74 to 0.7 eV has been observed. Analysis of absorption spectra shows that the absorption edge is formed by transitions with participation of the density state tails and the two impurity bands of both donor and acceptor types in the band gap with Gauss distribution of the state density and the energy distance between maxima  $E_0 = E_d^0 - E_a^0 = 0.4$  eV. The total concentrations of donors and acceptors  $N_d + N_a$  and compensation factor  $K = N_a/N_d \rightarrow 1$  have been determined. The last value is the reason of stabilization of Fermi level close to the center of the energy gap and of the quasi-intrinsic character of conductivity at  $\geq 300$  K.