

## Примесная зона в кристаллах $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , легированных кремнием

© П.Н. Горлей, О.Г. Грушка

Черновицкий национальный университет,  
58012 Черновцы, Украина

(Получена 23 апреля 2002 г. Принята к печати 27 июня 2002 г.)

На основе данных оптических и электрических измерений исследовано влияние примеси кремния на зонный спектр полупроводникового соединения  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , имеющего в своей структуре большую концентрацию стехиометрических вакансий. Показано, что кремний образует примесную зону донорных центров, плотность которых аппроксимируется гауссовым распределением с максимумом при  $E_c - 0.29$  эВ. Возникновение примесной зоны сопровождается образованием в запрещенной зоне ( $E_g = 0.74$  эВ) квазинепрерывного спектра локализованных состояний, плотность которых растет с уровнем легирования. Слияние всех состояний в сплошную полосу происходит при концентрации примеси  $N_{\text{Si}} > 4.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Экспериментальные результаты объясняются эффектом самокомпенсации примеси, при котором донорные примесные состояния возникают одновременно с акцепторными состояниями дефектов.

Кристаллы соединения  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  относятся к числу полупроводников со структурой сфалерита, в элементарных ячейках которых имеется больше мест, чем атомов. Одна шестая часть незанятых атомами катионных узлов обуславливает наличие высокой плотности стехиометрических вакансий ( $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Эти дефекты сильно снижают чувствительность электрофизических свойств  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  к введению достаточно больших ( $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), но все же меньших количеств посторонних примесей по сравнению с концентрацией собственных структурных дефектов [1,2]. С особенностями структуры связаны и другие интересные свойства материала, например высокая стойкость параметров  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  к воздействию ионизирующих излучений и инертность поверхности к адсорбции атомов из атмосферы, которые в сочетании с высокой квантовой эффективностью фотопроводимости в широком энергетическом диапазоне (0.74–3.0 эВ) и рядом других достоинств определяют прикладное значение кристаллов  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  [3].

Представляет интерес исследование влияния легирования на зонный спектр и концентрацию уровней, расположенных в запрещенной зоне  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , которое способствует изучению природы самокомпенсации примесей в  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  и выяснению роли стехиометрических вакансий в этом эффекте.

Легирование примесью кремния проводилось в процессе выращивания слитка  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  по методу Бриджмена. Концентрация введенной примеси Si составляла  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Распределение примеси по длине слитка  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  исследовалось по оптическим спектрам поглощения образцов, вырезанных из различных частей слитка. Спектральные зависимости коэффициента поглощения определялись при 300 К из спектров отражения  $R(h\nu)$  и пропускания  $T(h\nu)$  в области энергий квантов  $0.05 < h\nu < 0.74$  эВ. По характеру изменения коэффициента поглощения по длине слитка во всей исследованной спектральной области был сделан вывод, что в процессе направленной кристаллизации примесь кремния неоднородно распределяется по кристаллу с коэффициентом распределения  $k < 1$ . Оказалось, что

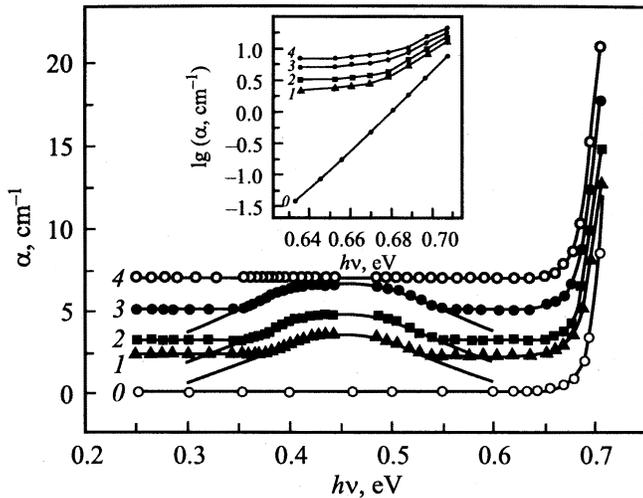
в начальной части слитка, из которой приготовлены образцы 1–3 (см. таблицу) концентрация примесных атомов  $N_{\text{Si}}$  значительно меньше концентрации введенной примеси Si, а в хвостовой части слитка происходит ее накопление, приводящее к сильному снижению прозрачности до полного затемнения материала в конце слитка. Большая крутизна концентрационного профиля по длине слитка обычно [4] имеет место для образующих глубокие уровни примесей с малыми величинами  $k \ll 1$ .

Спектральная зависимость коэффициента поглощения в области края собственного поглощения описывается правилом Урбаха  $\alpha \propto \exp[-(E_g - h\nu)/E]$ . По мере увеличения содержания примеси крутизна края уменьшается, а характеристическая энергия  $E$ , определенная по наклону линейного участка зависимости  $\ln \alpha = f(h\nu)$  (вставка на рис. 1), увеличивается (см. таблицу).

Прямолинейные участки в урбаховской области, соответствующие образцам с различным содержанием примеси, при их продолжении сходятся в одной точке при  $h\nu = E_g = 0.74$  эВ. Это свидетельствует о том, что величина  $E_g$  не изменяется при легировании. Как коэффициент поглощения, так и характерная энергия  $E$  коррелируют с уровнем легирования. Размытие края поглощения и его экспоненциальная зависимость для образца под номером 0 (см. вставку к рис. 1) вызваны присутствием хвостов плотности состояний на краях разрешенных зон в исходном, специально не легированном, материале  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ . Хвосты плотности состояний, согласно [5], обусловлены флуктуациями кристаллического поля, вно-

Характеристика исследованных образцов

№ образца	$N_{\text{Si}}, \text{ см}^{-3}$	$E, \text{ мэВ}$	$n_i, \text{ см}^{-3}$	$ R\sigma , \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
			$T = 300 \text{ К}$	
0	0	14	$10^{12} - 10^{13}$	250–350
1	$1.6 \cdot 10^{17}$	23	$1.65 \cdot 10^{13}$	307
2	$2.7 \cdot 10^{17}$	25	$1.72 \cdot 10^{13}$	272
3	$4.5 \cdot 10^{17}$	34	$2.05 \cdot 10^{13}$	205
4	–	36	$7.44 \cdot 10^{12}$	308



**Рис. 1.** Спектры поглощения образцов  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , как нелегированного (0), так и легированных кремнием (1–4), параметры которых приведены в таблице. Номера кривых совпадают с номерами образцов в таблице. На вставке — те же спектры в области экспоненциального возрастания коэффициента поглощения.

симьями дефектами собственной природы, которыми в данном случае являются стехиометрические вакансии. Легирование приводит к росту величины характеристической энергии  $E$ , что отражает дополнительное уширение хвостов плотности состояний и возникновение локализованных состояний в запрещенной зоне, которые, образуя квазинепрерывный набор, сливаются с зонами свободных носителей. При этом плотность этих состояний растет с увеличением концентрации примеси Si.

На фоне растущего с уровнем легирования сплошного структурного поглощения в спектральном диапазоне 2–25 мкм в образцах 1–3 с небольшим содержанием примеси наблюдается селективная полоса с максимумом при  $h\nu = E_0 = 0.45$  эВ (рис. 1), которая исчезает при превышении некоторой величины  $N_{\text{Si}}$ . Если предположить, что примесная зона имеет гауссово распределение плотности состояний, то коэффициент поглощения может быть выражен формулой [6]

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp[-(h\nu - E_0)^2/\gamma^2]. \quad (1)$$

Величина  $\gamma$  определяет полуширину зоны и имеет вид

$$\gamma = \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( \frac{Nr_0}{4\pi} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где длина дебаевского экранирования

$$r_0 = \left( \frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2e^2 n_i} \right)^{1/2},$$

$N$  — концентрация примеси,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $n_i$  — концентрация собственных носителей заряда при 300 К.

Формула (1) позволяет удовлетворительно описать форму примесной полосы поглощения для образцов 1–3 при значениях  $N_{\text{Si}}$ , приведенных в таблице. Значения  $N_{\text{Si}}$  определялись путем наилучшей подгонки к эксперименту. Рассчитанные по формуле (1) зависимости представлены на рис. 1 сплошными линиями.

Согласно [5], формула (2) определяет среднеквадратичный потенциал случайно расположенных экранированных примесей, который обуславливает разброс примесных уровней по энергиям и уширение примесной полосы.

Наблюдаемая полоса селективного поглощения, вероятнее всего, обусловлена оптическими переходами из валентной зоны на уровни донорных центров, которые при комнатной температуре ионизованы. Учитывая это, можно считать, что максимум плотности состояний, ответственных за возникновение полосы селективного поглощения, находится ниже дна зоны проводимости на энергетическом расстоянии  $E_{d0} = E_g - E_0 = 0.29$  эВ.

Электрические измерения показали, что исследованные образцы  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , легированные кремнием, при температуре  $T \gtrsim 300$  К сохраняют собственный характер проводимости, электронный тип которой обусловлен отношением подвижностей электронов и дырок  $b = \mu_n/\mu_p > 1$ . По концентрации собственных носителей заряда  $n_i \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при 300 К образцы 1–4 не отличаются от нелегированных образцов, однако имеют несколько заниженные значения холловской подвижности  $|R\sigma|$  (см. таблицу) при том же  $n_i$ .

Температурные зависимости электропроводности  $\sigma(T)$ , коэффициента Холла  $R(T)$  и термоэдс  $\alpha_{\text{th}}(T)$  анализировались с помощью известных соотношений [7] для смешанной проводимости

$$\sigma = e\mu_p(nb + p), \quad (3)$$

$$R = \frac{A(p - nb^2)}{e(p + nb)^2}, \quad (4)$$

$$n = N_c \exp(-F/k_B T), \quad p = N_v \exp[-(E_g - F)/k_B T],$$

$$\alpha_{\text{th}} = \frac{\alpha_{\text{th}}^{(p)} + \alpha_{\text{th}}^{(n)} b}{1 + b}, \quad (5)$$

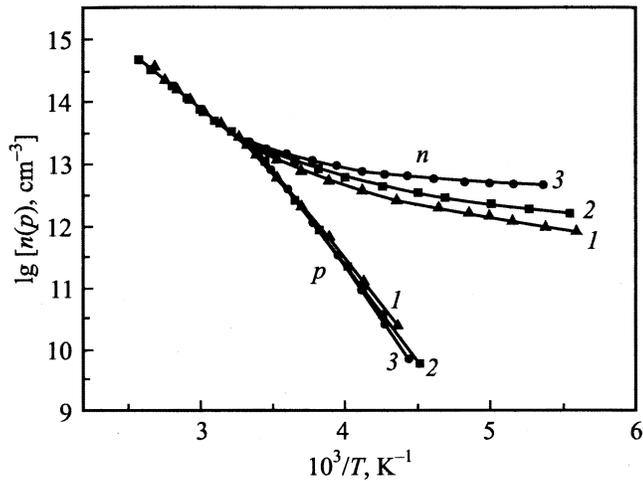
$$\alpha_{\text{th}}^{(n)} = -\frac{k_B}{e} \left( r + 2 + \frac{F}{k_B T} \right),$$

$$\alpha_{\text{th}}^{(p)} = \frac{k_B}{e} \left( r + 2 + \frac{E_g - F}{k_B T} \right),$$

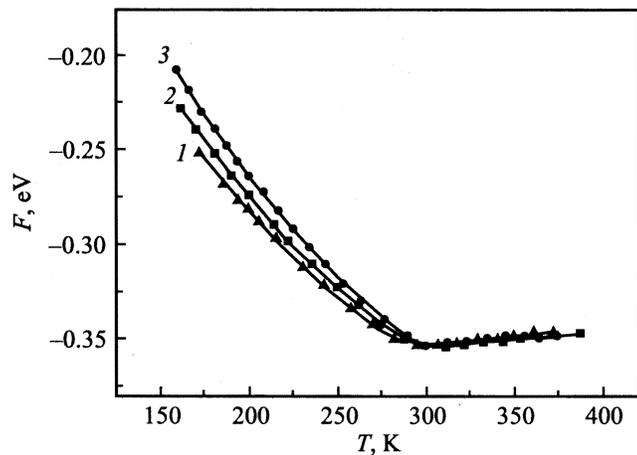
где  $N_c, N_v$  — эффективные плотности состояний для зоны проводимости и валентной зоны,  $F$  — уровень Ферми,  $A$  — холл-фактор,  $r$  — показатель, зависящий от механизма рассеяния носителей заряда. При рассеянии на акустических колебаниях решетки  $r = 0$ .

Для области собственной проводимости при использовании равенства  $n = p = n_i$  для случая  $r = 0$  были определены величины  $n_i, F, b, \mu_p, N_c$  и  $N_v$ .

Для переходной области от собственной к примесной, в которой  $n \neq p$ , совместное решение уравнений (3)–(5)



**Рис. 2.** Температурные зависимости концентрации носителей заряда  $n$  и  $p$  для образцов 1–3. Номера кривых совпадают с номерами образцов в таблице.



**Рис. 3.** Температурные зависимости уровня Ферми для образцов 1–3. Номера кривых совпадают с номерами образцов в таблице.

проводилось при значениях  $N_c$  и  $N_v$ , определенных при  $T = 300$  К с учетом изменения температуры. Полученные температурные зависимости  $n(p) = f(10^3/T)$  и  $F(T)$  приведены на рис. 2, 3. Как видно из рис. 2, в области низких температур наблюдается корреляция между концентрациями электронов  $n$  и примеси  $N_{Si}$  в образцах. Однако величины  $n \approx (10^{12} - 10^{13}) \text{ см}^{-3}$  более чем на 5 порядков ниже  $N_{Si}$  в образцах. Это свидетельствует о большой степени компенсации  $K = N_a/N_d \approx 0.999$  [ $N_{a(d)}$  — концентрация акцепторной (донорной) примеси].

То, что запрещенная зона  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  при легировании кремнием заполняется не только донорными, но и акцепторными состояниями, видно из спектров поглощения, которое растет с уровнем легирования во всей области прозрачности 2–25 мкм. Целый набор электрон-

ных переходов в широком диапазоне энергий квантов света (0.05–0.62 эВ) создается квазинепрерывно распределенными в запрещенной зоне локализованными состояниями. Площадь выступающих максимумов на фоне сплошного поглощения для образцов 1–3 (рис. 1) приблизительно одинаковая, хотя концентрация примеси различная, что является следствием большой, но все же неполной компенсации доноров, образующих примесную зону. Исчезновение соответствующего максимума в образце 4 происходит из-за полного его слияния с растущим фоновым поглощением. В трансформации спектров поглощения, показанных рис. 1, прослеживается процесс одновременного образования компенсирующих дефектов с включениями легирующей примеси и переход к полной взаимной компенсации образованных состояний. Вероятно, процесс образования пар (легирующая примесь)–дефект происходит с участием стехиометрических вакансий, что обеспечивает уменьшение энергии и релаксацию структуры кристалла.

Следует отметить, что для образца 4 не удалось провести расчеты при  $T < 300$  К с использованием формул (3)–(5) из-за аномального характера температурной зависимости термоэдс, которая имеет резкий максимум  $|-2150| \text{ мкВ/К}$  в области 230 К, по обе стороны от которого величина  $\alpha_{th}$  уменьшается до  $|-500| \text{ мкВ/К}$  при  $T \approx 180$  К и  $|-700| \text{ мкВ/К}$  при 270 К. Объяснить такое поведение  $\alpha_{th}(T)$  пока не представляется возможным.

Для определения энергетического положения примесной зоны из электрических измерений был использован дифференциальный метод анализа кривых  $n(T)$ , предложенный в работе [8]. Как видно из рис. 3, уровень Ферми монотонно перемещается в глубь запрещенной зоны при увеличении температуры. Его пересечение с примесным уровнем должно сопровождаться высвобождением электронов.

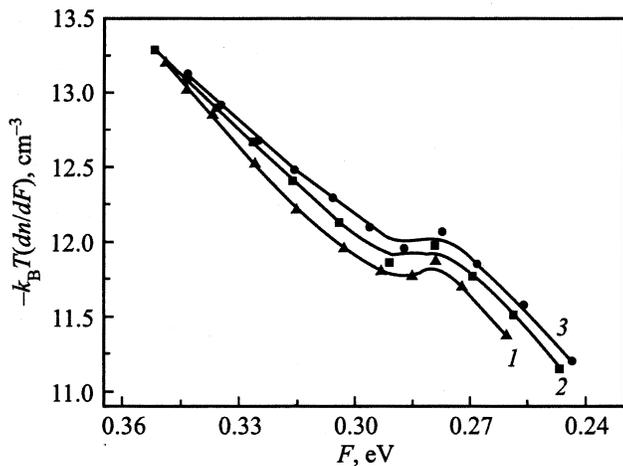
Согласно [8], производная  $-k_B T dn/dF$  имеет максимум, когда  $F$  приблизительно совпадает с донорным уровнем  $E_d$ . Поэтому абсцисса максимума зависимости  $-k_B T dn/dF$  от  $F$  определяет энергетическое положение  $E_c - E_d$ .

На рис. 4 приведены результаты дифференциального анализа зависимостей  $n(10^3/T)$  (рис. 2) в температурной области 170–300 К. При малых изменениях температуры  $\Delta T = T_i - T_j$  зависимость величины  $-k_B T dn/dF$  от  $F(T)$  определяли в виде функции  $Z(x)$  [8], где

$$Z = -\frac{k_B}{2}(T_i + T_j) \frac{n(T_i) - n(T_j)}{F(T_i) - F(T_j)},$$

$$x = [F(T_i) + F(T_j)]/2.$$

В отличие от зависимостей  $n(10^3/T)$  (рис. 2), не имеющих каких-либо особенностей в области 170–300 К, на кривых  $-k_B T dn/dF$  от  $F(T)$  (рис. 4) наблюдается по одному максимуму, которому соответствует энергетический уровень  $E_c - E_d \approx 0.28$  эВ, так как энергия Ферми, при которой наблюдается максимум  $F \approx E_d$ .



**Рис. 4.** Зависимости функции  $-k_B T dn/dF$  от положения уровня Ферми  $F$  для образцов 1–3. Номера кривых совпадают с номерами образцов в таблице.

Небольшая высота максимума и заметное его смещение в сторону более низких энергий по сравнению с положением оптического максимума, согласно [8], является следствием большой степени компенсации. Однако дополнительной причиной несколько заниженной величины  $E_d$  по сравнению с оптическим значением  $E_{d0} = 0.29$  эВ может быть проводимость по уровню протекания, расположенному ниже дна зоны проводимости вследствие размытия краев разрешенных зон энергий, а также оценочный характер определения  $E_d$  из электрических измерений при использовании некоторых приближений, например, фиксированных значений  $N_c$ ,  $N_v$ ,  $A$ ,  $r$ .

Проведенные исследования показали, что примесь кремния изменяет зонный спектр  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , внося локализованные состояния акцепторного и донорного типа, квазинепрерывно распределенные по всей запрещенной зоне, на фоне которых при  $N_{\text{Si}} \lesssim 4.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  образуется примесная зона с энергетическим положением максимума плотности состояний  $E_c - 0.29$  эВ. При  $N_{\text{Si}} > 4.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  происходит полная компенсация противоположно заряженных центров, в результате чего в запрещенной зоне образуется сплошная бесструктурная полоса локализованных состояний.

## Список литературы

- [1] О.Г. Грушка, З.М. Грушка, В.М. Фрасуняк, В.С. Герасименко. ФТП, **33**, 1416 (1999).
- [2] О.Г. Грушка, П.М. Горлей, А.В. Бесценный, З.М. Грушка. ФТП, **34**, 1197 (2000).
- [3] G.G. Grushka, A.P. Bakhtinov, Z.M. Grushka. J. Adv. Mater., **4** (1), 36 (1997).
- [4] Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями, под ред. В.И. Фистуля (М., Металлургия, 1987).

- [5] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [6] В.П. Грибковский. *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках* (Минск, Наука и техника, 1975).
- [7] П.С. Киреев. *Физика полупроводников* (М., Высш. шк., 1975).
- [8] H.J. Hoffmann. Appl. Phys., **19**, 307 (1979).

Редактор Т.А. Полянская

## The impurity band in $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ crystals doped with silicon

P.N. Gorley, O.G. Grushka

Chernovtsy National University,  
58012 Chernovtsy, Ukraine

**Abstract** On the base of optical and electrical measuring data the influence of Si impurity on the zone spectrum of  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  semiconductor compound, the crystalline structure of which contains a high density of stoichiometric vacancies, has been investigated. It is shown that the silicon forms an impurity band of donor centers and their density can be approximated by the Gauss distribution with the maximum of  $E_c - 0.29$  eV. The occurrence of the impurity band is accompanied by formation of quasi-continuous spectrum of localized states within the energy gap ( $E_g = 0.74$  eV), their density rising as the doping level increases. Confluence of all states in continuous band under impurity concentration of  $N_{\text{Si}} > 4.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  takes place. Experimental results are explained in terms of the impurity self-compensation effect. In this case, donor impurity states and acceptor states of defects arise simultaneously.