

Примесная проводимость монокристаллов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

© Л.А. Косяченко*[¶], И.И. Герман, И.М. Раренко, З.И. Захарук, Е.С. Никонюк*

Черновицкий национальный университет,
58012 Черновцы, Украина

* Украинский национальный университет водного хозяйства и природопользования,
33028 Ровно, Украина

(Получена 27 августа 2007 г. Принята к печати 4 сентября 2007 г.)

Исследованы монокристаллы $n\text{-Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ с удельным сопротивлением $1\text{--}2\text{ Ом}\cdot\text{см}$, используемые в фотодиодах на длину волны 1.55 мкм . Показано, что электропроводность материала определяется донорами двух типов с энергией ионизации 0.063 и 0.18 эВ , а подвижность носителей — преимущественно рассеянием на заряженных центрах. Исходя из уравнения электронейтральности получено количественное описание наблюдаемой температурной зависимости концентрации электронов в интервале $100\text{--}370\text{ К}$.

PACS: 72.20.Fr, 72.80.Ey, 81.05.Dz, 81.40.Gh

Развитие и усовершенствование волоконно-оптических систем связи предполагает наличие высокоэффективных и быстродействующих фотодетекторов. Особенно актуальной для дальней связи является спектральная область $\lambda = 1.55\text{ мкм}$, где потери в оптическом волокне из кварцевого стекла наименьшие ($0.15\text{--}0.2\text{ дБ/км}$) [1]. В настоящее время для изготовления фотодиодов для этой области используются выращенные на подложке из InP эпитаксиальные слои сложного четырехкомпонентного твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ с точным соотношением компонент ($x = 0.57$, $y = 0.95$) [1]. В работах [2,3] показано, что хорошее согласование ширины запрещенной зоны с максимумом фоточувствительности на длине волны 1.55 мкм достигается для полупроводникового соединения $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ ($E_g = 0.72\text{ эВ}$) с практически 100% -й квантовой эффективностью фотодиода на его основе (с антиотражающим покрытием).

Соединение $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ кристаллизуется в структуре цинковой обманки, где $1/3$ часть всех узлов в катионной подрешетке вакантна. Наличие таких стехиометрических вакансий с концентрацией $\sim 10^{21}\text{ см}^{-3}$ обуславливает электрическую индифферентность к дефектам и многим примесям, а также высокую стойкость параметров к действию ионизирующего излучения. Радиационный ресурс подобных полупроводников по крайней мере на $2\text{--}3$ порядка выше по сравнению с ресурсом Ge , CdTe , ZnSe (см., например, работу [4] и ссылки к ней). Проблема обеспечения радиационной стойкости материалов, в частности полупроводников, чрезвычайно актуальна в связи с необходимостью длительной эксплуатации измерительной аппаратуры в условиях высоких доз и интенсивностей ионизирующего излучения, в ядерных реакторах и хранилищах радиоактивных отходов, в промышленных ускорителях, при дефектоскопии металлов, длительном пребывании аппаратуры в космосе.

Если не предпринимать специальных мер, то электропроводность $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ оказывается близкой к собственной, а удельное сопротивление материала при ком-

натных температурах составляет $(1\text{--}4) \cdot 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$ [5]. Концентрация носителей в таком материале равна $(3\text{--}5) \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$, подвижность носителей заряда находится в интервале от $40\text{--}50$ до $200\text{--}250\text{ см}^2\text{ В}^{-1}\text{ с}^{-1}$ и чаще всего практически не изменяется при повышении температуры. Электрические свойства $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ все же можно существенно изменить, варьируя условия выращивания монокристаллов или производя их последующую термическую обработку в вакууме или атмосфере некоторых элементов [6]. Полупроводник с собственной проводимостью непригоден для изготовления фотодиодов, поскольку в этом случае любой изгиб энергетических зон приводит к обогащению (а не обеднению) свободными носителями слоя. С этой точки зрения особый интерес представляет материал с примесной проводимостью.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования и физическая интерпретация электрических свойств монокристаллов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, используемых для изготовления фотодиодов, с ярко выраженной примесной проводимостью n -типа. Найденные параметры материала необходимы для интерпретации механизмов переноса и фотоэлектрических характеристик диодных структур [7,8].

Исследовались монокристаллы $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, полученные модифицированным методом Бриджмена с последующим отжигом вырезанных из слитка пластин толщиной 0.8 мм в парах ртути при температуре $190\text{--}220^\circ\text{C}$ в течение $700\text{--}800\text{ ч}$. При комнатных температурах удельное сопротивление полученного материала n -типа проводимости составляло $1\text{--}2\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Проведенные исследования оптического пропускания в области энергии фотонов $h\nu \approx E_g$ не обнаружили какого-либо ощутимого отклонения ширины запрещенной зоны, а измерения удельного сопротивления — электрических характеристик пластин, отожженных при одинаковых условиях. Контрольные измерения параметров как монокристаллов, так и диодных структур в течение длительного периода времени (более года) показали, что исследованные монокристаллы $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ характеризуются также

[¶] E-mail: lakos@chv.ukrpack.net

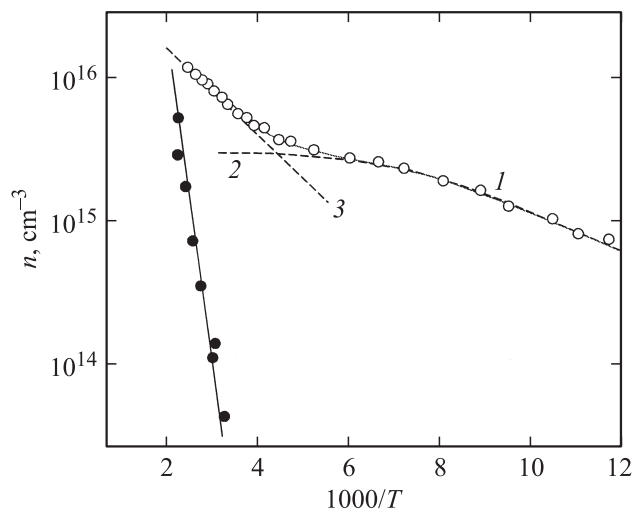


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации электронов в монокристалле $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, отожженном в парах ртути (незаполненные кружки). Штриховая кривая — концентрация электронов, обусловленная мелкими донорами (область вымораживания 1 и истощения 2 при низких и повышенных температурах соответственно), штриховая прямая 3 — концентрация электронов, обусловленная более глубокими донорами. Сплошной линией показана расчетная собственная концентрация электронов, заполненными кружками — концентрация носителей заряда в неотожженном образце.

высокой временной стабильностью свойств (свойства монокристаллов, не подвергнутых термической обработке, очень часто нестабильны во времени). Характеристики исследованных образцов как монокристаллов, так и фотодиодов на их основе хорошо воспроизводятся и при многократных температурных измерениях в интервале 77–370 К.

Температурная зависимость концентрации электронов n , найденная из измерений коэффициента Холла R_H и электропроводности σ в интервале температур 80–370 К, представлена на рис. 1 (холл-фактор принят равным 1). Там же для сравнения заполненными кружками показана температурная зависимость концентрации носителей заряда в неотожженном образце, а сплошной линией — собственная концентрация носителей, рассчитанная по формуле $n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp(-E_g/2kT)$. Ширина запрещенной зоны полупроводника E_g принята равной $0.7715 - 1.7 \cdot 10^{-4}T$, где $N_c = 2(m_n kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ и $N_v = 2(m_p kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне [9]. Расчетная зависимость $E_g(T)$ в точности совпадает с результатами эксперимента, если эффективные массы электронов m_n и дырок m_p принять равными массе электрона в вакууме. Как видно из рис. 1, отжиг в парах ртути кардинально изменяет электрические свойства материала. Даже при самой высокой температуре (370 К) концентрация электронов в отожженном образце более чем на порядок превышает концентрацию носителей в исходном материале.

На рис. 2 в двойных логарифмических координатах приведена температурная зависимость подвижности электронов μ_n в отожженном в парах ртути образце, найденная как произведение электропроводности σ на коэффициент Холла R_H . Обращает на себя внимание высокая подвижность носителей заряда в исследуемых монокристаллах (около $650 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ при 300 К), что свидетельствует о довольно высоком качестве полупроводникового материала этого класса. Найденная из эксперимента зависимость подвижности электронов μ_n от температуры T хорошо описывается степенной функцией $\mu_n \propto T^p$ при $p \approx 1.23$ (сплошная прямая на рис. 2). Учитывая высокую концентрацию электронов, а значит и высокую концентрацию ионизированных доноров N_d , можно предположить, что рассеяние заряженными примесями является доминирующим механизмом, определяющим подвижность носителей заряда в исследуемых монокристаллах. В этом случае для подвижности электронов справедлива известная формула Конвелл–Вайскопфа (Брукса–Херринга) [10]:

$$\mu_n = \frac{8\varepsilon^2 \sqrt{2} (kT)^{3/2}}{N_d e^3 \sqrt{m_n \pi^3} \ln(24m_n kT r_0^2 / \hbar^2)}, \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая постоянная, k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, r_0 — радиус экранирования, в невырожденном полупроводнике равный $(\varepsilon\varepsilon_0 kT/e^2 n)^{1/2}$. Подставляя в формулу (1) для оценки значения $\varepsilon = 10-15$, $N_d = n = 10^{15}-10^{16} \text{ cm}^{-3}$, легко убедиться в незначительном влиянии на ход $\mu_n(T)$ логарифмического множителя в знаменателе. Поэтому отклонение температурной зависимости $\mu_n(T)$ от $\mu_n \propto T^{3/2}$ (штриховая прямая на рис. 2) можно объяснить влиянием другого механизма рассеяния, вероятнее всего не зависящего от температуры рассеяния на нейтральных центрах, каковыми являются стехиометрические вакансии.

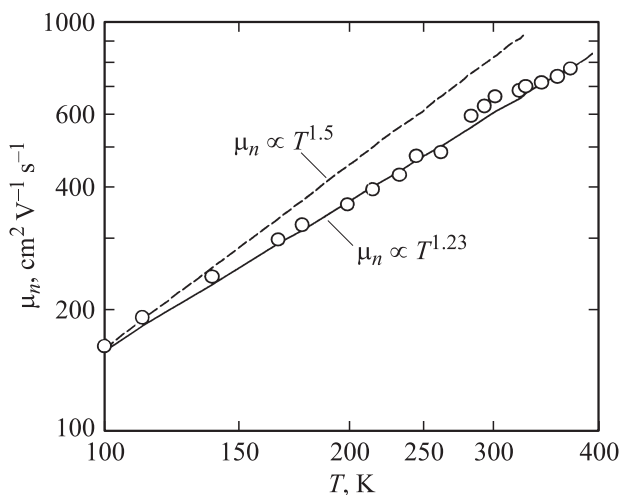


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности электронов в отожженном в парах ртути монокристалле $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

Переходя к обсуждению температурной зависимости концентрации электронов n , следует сразу же исключить вклад собственных носителей, т.е. принять, что электропроводность монокристаллов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, отожженных в парах ртути, носит примесный характер. Наблюдаемый специфический характер кривой $n(T)$ позволяет предположить участие в электропроводности исследуемых монокристаллов двух типов донорных примесей — мелких при низких температурах и более глубоких при повышенных температурах. При $T < 110\text{--}120\text{ К}$ мелкие примеси ионизированы частично (область вымораживания 1), а при повышенных — полностью (область истощения 2), что на рисунке условно показано штриховой кривой. При дальнейшем увеличении температуры (выше $170\text{--}180\text{ К}$) вступает в игру ионизация более глубоких донорных примесей, что проявляется в резком, близком к экспоненциальному, возрастании n с температурой (штриховая прямая 3).

Обозначим энергию ионизации мелкого донорного уровня через E_{d1} , более глубокого — E_{d2} , а энергетическое расстояние уровня Ферми от дна зоны проводимости — $\Delta\mu$. Концентрацию дырок на мелких и более глубоких донорах, соответственно p_{d1} и p_{d2} , можно представить формулами

$$p_{d1} = \frac{N_{d1}}{\exp\left(\frac{E_{d1}-\Delta\mu}{kT}\right) + 1}, \quad (2)$$

$$p_{d2} = \frac{N_{d2}}{\exp\left(\frac{E_{d2}-\Delta\mu}{kT}\right) + 1}, \quad (3)$$

где N_{d1} и N_{d2} — концентрации мелких и „глубоких“ доноров соответственно (факторы вырождения примесных уровней приняты равными 1).

В термодинамическом равновесии условие электронейтральности предполагает равенство концентрации электронов в зоне проводимости

$$n = \frac{N_c}{\exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right) + 1} \quad (4)$$

сумме концентраций дырок на обоих донорах (в столь низкоомном полупроводнике участием в электропроводности дырок в валентной зоне мы пренебрегаем), т.е.

$$n = p_{d1} + p_{d2}. \quad (5)$$

Решая уравнение электронейтральности (5) относительно $\Delta\mu$, следует прежде всего учесть, что в температурном интервале $T < 170\text{--}180\text{ К}$ концентрация электронов в зоне проводимости n определяется только мелкими донорами (рис. 1). Имея это в виду, несложно подобрать значения энергии ионизации E_{d1} и концентрации N_{d1} , для которых зависимость $\Delta\mu(T)$ и, следовательно, $n(T)$ наилучшим образом описывают экспериментальные данные в этой области температур (в данном случае $E_{d1} = 0.063\text{ эВ}$, $N_{d1} = 2.6 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$).

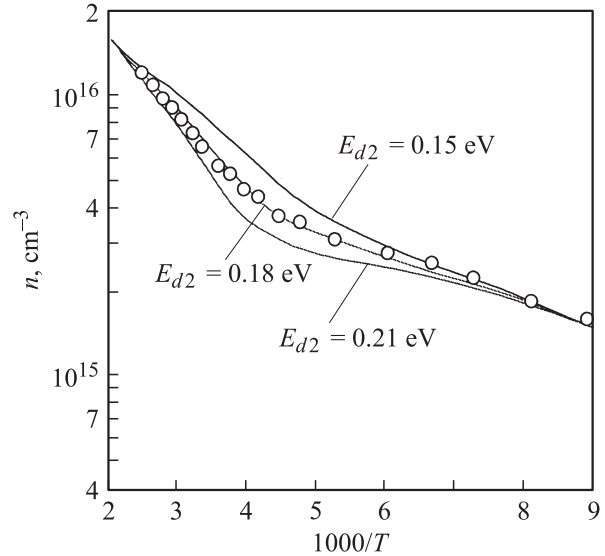


Рис. 3. Сопоставление экспериментальной зависимости концентрации электронов от температуры с рассчитанными значениями n при различной энергии ионизации глубоких доноров.

Энергию ионизации более глубокого донора E_{d2} можно определить по наклону высокотемпературного участка ($T > 250\text{--}260\text{ К}$) на рис. 1, но только примерно, так как вклад мелких доноров здесь остается заметным (рис. 1). Варьируя величину E_{d2} и одновременно N_{d2} , так чтобы получить значение n , совпадающее с экспериментом при самых высоких температурах, можно получить различный ход $n(T)$ в температурной области $T > 120\text{--}130\text{ К}$. Результат таких манипуляций представлен на рис. 3. Как видно, сопоставление результатов расчета $n(T)$ с экспериментальной кривой позволяет довольно точно найти значения энергии ионизации и концентрации более глубоких доноров (в данном случае $E_{d2} = 0.18\text{ эВ}$, $N_{d2} = 1.0 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$).

На рис. 1 сплошной линией показан результат расчета концентрации электронов в зоне проводимости по формуле (4) с использованием значений $\Delta\mu$, найденных из решения уравнения электронейтральности. Как видно, получается отличное согласование результатов расчета с экспериментом (кружки) во всем температурном интервале.

Таким образом, электропроводность исследуемых монокристаллов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ определяется донорами двух типов с энергией ионизации $E_{d1} = 0.063\text{ эВ}$ и $E_{d2} = 0.18\text{ эВ}$. Взаимодействие с заряженными донорами является также доминирующим механизмом рассеяния, определяющим подвижность электронов. Следует подчеркнуть, что их концентрация $10^{15}\text{--}10^{16}\text{ см}^{-3}$ на 5–6 порядков ниже концентрации электрически нейтральных стехиометрических вакансий.

Выяснение природы доноров, определяющих электрические характеристики исследуемых монокристаллов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, не ставилось задачей настоящей работы. Можно все же предположить, что при отжиге моно-

кристаллов двухатомные атомы ртути занимают места в межузлиях, выполняя функцию одно- и двухзарядных доноров соответственно с меньшей и большей энергией ионизации. Не исключено, что атомы ртути вместе с вакансиями образуют комплексы, которые в электрических свойствах материала проявляют себя как примеси донорного типа.

Авторы выражают благодарность В.М. Склярчуку за изготовление образцов для исследования и С.Ю. Паранчичу за предоставленную возможность проведения холловских измерений.

Список литературы

- [1] K. Iizuka. *Elements of Photonics* (N.Y., Wiley, 2002).
- [2] А.И. Малик, Г.Г. Грушка, Н.Р. Тевс. ЖТФ, **60**, 146 (1990).
- [3] А.И. Малик, Г.Г. Грушка. ЖТФ, **60**, 188 (1990).
- [4] В.М. Кошкин, И.Н. Воловичев, Ю.Г. Гуревич, Л.П. Гальчинский, И.М. Раренко. В кн.: *Диэлектрики и полупроводники в детекторах излучения* (Харьков, Ин-т монокристаллов, 2007).
- [5] Г.Г. Грушка, З.М. Грушка, Н.П. Гавалешко. Укр. физ. журн., **30**, 307 (1985).
- [6] Д.Б. Анальина, В.Л. Бакуменко, А.К. Бонаков, Г.Г. Грушка, В.Л. Хейфец. Неорг. матер., **16**, 1534 (1980).
- [7] Л.А. Косяченко, Ю.С. Паранчич, В.Н. Макогоненко, В.М. Склярчук, Е.Ф. Склярчук, И.И. Герман. ЖТФ, **73**, 126 (2003).
- [8] Л.А. Косяченко, И.М. Раренко, Е.Ф. Склярчук, И.И. Герман, Sun Weiguо. ФТП, **40**, 568 (2006).
- [9] Л.А. Косяченко, Ю.С. Паранчич, И.И. Герман, С.Г. Гумиенский. Укр. физ. журн., **51** (1–12), 1048 (2006).
- [10] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор Л.В. Беляков

Impurity conduction of $Hg_3In_2Te_6$ single crystals

L.A. Kosyachenko, I.I. German, I.M. Rarenko,
Z.I. Zakharuk, E.S. Nykonyuk*

Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

* Ukrainian National University
of Water Industry and Nature Management,
33028 Rivne, Ukraine

Abstract n - $Hg_3In_2Te_6$ single crystals of the resistivity $1-2 \Omega \cdot \text{cm}$ used in photodiodes for the wavelength $1.55 \mu\text{m}$ are investigated. It is shown that the conductivity of the material is determined by donors of two types with the ionization energies 0.063 and 0.18 eV, and the mobility of carriers — by charge center scattering. Based upon the electroneutrality equation, the quantitative description of the observed temperature dependence of the electron concentration has been found in the range 100–370 K.