

Влияние легирования гадолинием на физические свойства $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

© О.Г. Грушка, П.М. Горлей, А.В. Бесценный, З.М. Грушка

Черновицкий государственный университет,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 4 апреля 2000 г. Принята к печати 17 апреля 2000 г.)

Рассмотрены особенности растворимости гадолиния в процессе роста кристалла $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6\langle\text{Gd}\rangle$. Отмечено, что максимально возможная концентрация гадолиния в твердой фазе составляет $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Показано, что с ростом степени легирования возникают деформации и напряжения кристаллической решетки, коррелирующие с концентрацией примеси. Легирование практически не изменяет кинетические параметры и положение уровня Ферми, который расположен вблизи середины запрещенной зоны. Наблюдаемое поглощение света в области энергий фотонов, меньших ширины запрещенной зоны, объясняется наличием в запрещенной зоне хвостов плотности состояний. Особенности спектров поглощения интерпретируются с использованием теории взаимодействия света с неупорядоченным сильно компенсированным полупроводником. Дополнительное бесструктурное поглощение в области прозрачности обусловлено малоугловым рассеянием света на включениях, образованных заряженными примесями.

Наиболее полные сведения о полупроводниках, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ) с незаполненной $4f$ -оболочкой, относятся к Si, Ge и соединениям $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$. Как отмечено в обзоре [1], поведение примесей РЗЭ в полупроводниках характеризуется некоторыми отличительными особенностями, например сочетанием малой растворимости и способности РЗЭ производить "очистку" материала, при которой возможно значительное снижение концентрации фоновых примесей и увеличение подвижности электронов. В таком качестве максимальный эффект получен при использовании примесей гадолиния и иттербия. В этой связи изучение поведения названных примесей в полупроводниках других типов, в частности соединениях со стехиометрическими вакансиями, характеризующихся значительной растворимостью примесей, представляет самостоятельный интерес.

В данной работе приводятся результаты исследования свойств $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, легированного гадолинием. Полупроводник $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ представляет собой химическое соединение в системе $\text{In}_2\text{Te}_3\text{--HgTe}$ с конгруэнтным типом плавления, которое кристаллизуется в дефектной структуре типа сфалерита с большой концентрацией ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) электронейтральных стехиометрических вакансий. Последние обуславливают ряд выгодных для практического применения свойств [2]: высокую устойчивость физических параметров к воздействию ионизирующих излучений, электрическую неактивность примесей и широкие спектральные области фоточувствительности (0.74–3.5 эВ) и прозрачности (2–25 мкм). Предварительные исследования показали интересную способность гадолиния: пропорционально содержанию его в образцах $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ равномерно уменьшать коэффициент пропускания во всей области прозрачности от значения $T = 55\text{--}60\%$, соответствующего нелегированному материалу, не изменяя бесструктурный характер спектров пропускания.

Для исследований использовались слитки $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ с различным содержанием введенной примеси гадолиния ($10^{19}\text{--}10^{20} \text{ см}^{-3}$), выращенные направленной кристалли-

зацией из расплава по методу Бриджмена–Стокбаргера. Слитки разрезались на шайбы, из которых приготавливались экспериментальные образцы. Концентрация примеси N_{Gd} в образцах устанавливалась по результатам измерений статической магнитной восприимчивости. Учитывая общепризнанный факт [1], что атомы РЗЭ в полупроводниках находятся в состоянии Re^{3+} (исключение составляет Eu^{2+}), предполагали, что и в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ гадолиний обладает зарядовым состоянием Gd^{3+} .

Рентгенографические исследования показали, что легирование до уровня предельной растворимости Gd не изменяет структуру и параметр решетки ($6.289 \pm 0.001 \text{ \AA}$), который практически остается таким же, как в нелегированном материале. Однако оказалось заметным изменение высоты и ширины пиков дифрактограмм, полученных на монохроматизированном CuK_α -излучении. При $N_{\text{Gd}} < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ рефлексы под большими углами острые, высокие, с расщепленными дублетами. С ростом степени легирования пики снижаются, уширяются, менее заметным становится расщепление дублетов, которое при $N_{\text{Gd}} \gtrsim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ полностью исчезает. Наблюдаемая трансформация рентгенодифрактограмм свидетельствует о вызываемых примесью деформациях и о возникновении напряженного состояния решетки матрицы.

Из того факта, что наименьшая концентрация примеси оказывалась в образцах, вырезанных из начальных участков слитков, можно судить, что коэффициент распределения примеси Gd в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ $k < 1$. Однако распределение примеси вдоль слитков не удастся описать уравнением Пфанна для направленной кристаллизации из-за немонотонности кривых концентрационных профилей. Периодическая неоднородность в распределении гадолиния проявляется тем сильнее, чем больше концентрация введенной в шихту примеси. Одной из возможных причин наблюдаемого эффекта является накопление примеси вблизи фронта кристаллизации в соответствии с коэффициентом распределения $k < 1$, что может приводить к понижению равновесной температуры кристаллизации. Колебания температуры на границе раздела фаз

вызывают неустойчивый рост кристалла с образованием слоев роста, в которых меняется содержание примеси, вследствие чего возникают примесные неоднородности. Полученная максимальная концентрация N_{Gd} в монокристаллических образцах составляла $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что на 1–2 порядка ниже предельной растворимости других (не РЗЭ) примесей в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, но на порядок выше, чем в полупроводниках, не содержащих стехиометрические вакансии. Редкоземельные ионы, обладающие экранированной f -оболочкой, относительно мало подвержены влиянию кристаллического поля матрицы, и поэтому их малая растворимость определяется в основном размерным фактором. Из-за относительно крупных размеров ионов Gd^{3+} ($r = 0.97 \text{ \AA}$) имеющаяся в расплаве примесь отторгается растущим кристаллом, и происходит ее накопление в хвостовой части слитка. Пересыщенный примесью участок кристалла проявляет повышенную тенденцию к растрескиванию и после извлечения слитка из контейнера легко рассыпается на мелкие кусочки, не пригодные для исследований. Малая растворимость и существенное отклонение в распределении примеси РЗЭ от статистического в полупроводниках различных классов является типичным явлением и в работе [1] объясняется склонностью РЗЭ к образованию сложных комплексов и ассоциатов (особенно с элементами VI группы), образование которых приводит к возникновению напряжений в кристаллической решетке, что согласуется с результатами анализа рентгенодифрактограмм.

Исследования кинетических свойств $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6(\text{Gd})$ (электропроводности, коэффициента Холла, термоэдс) показали, что концентрация носителей заряда ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при 300 К) на 4–6 порядков ниже присутствующей в образцах примеси. Холловская подвижность до уровня легирования менее 10^{19} см^{-3} практически не отличается от подвижности в нелегированном материале ($300\text{--}320 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К) и лишь при большем содержании примеси несколько уменьшается, становясь равной $270 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $N_{\text{Gd}} = 2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, эффекта очистки материала и улучшения параметров не происходит, что, вероятно, связано с преобладанием числа собственных дефектов над примесными. Основными собственными дефектами в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ являются стехиометрические вакансии (СВ), и их концентрация ($2.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) не изменяет порядок величины даже в том случае, если вся примесь Gd , соответствующая предельной растворимости ($2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), внедрится в стехиометрические вакансии. Таким образом, СВ ответственны за дефектность и неупорядоченность структуры. В исследованной области температур (150–400 К) примесной проводимости не возникает, и по своим свойствам $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6(\text{Gd})$ подобен собственному полупроводнику. Как и многие другие примеси металлов (см., например, [3]), гадолиний никак не влияет на положение уровня Ферми, который находится вблизи середины запрещенной зоны, чем и объясняется электрическая неактивность ионов Gd^{3+} в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. Стабилизация уровня Ферми примерно посередине запрещенной зоны может быть вследствие высокой температуры или точной

компенсации. Реализация обоих этих случаев вполне возможна в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ при изменении температуры от 400 до 150 К. Теория [4] объясняет опускание уровня Ферми в неупорядоченных системах глубоко в запрещенную зону возникновением крупномасштабных флуктуаций электростатического потенциала в случае сильного легирования ($N a_{e(h)}^3 \gg 1$, a_e и a_h — боровские радиусы электрона и дырки) и приблизительным равенством концентрации N доноров и акцепторов, случайно распределенных в кристалле. Имеющие место деформации и напряжения в решетке легированного материала могут стать причиной появления крупномасштабных флуктуаций потенциала, однако в случае $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ — не за счет введения в матрицу одинаковых больших количеств донорной и акцепторной примеси, а в результате эффекта самокомпенсации. Этот специфический для полупроводников со стехиометрическими вакансиями эффект, который обусловлен природой материала [5], до сих пор не получил убедительного объяснения и нуждается в изучении.

Известно, что оптическое поглощение чувствительно к состоянию материала. Поэтому были исследованы спектры поглощения света с энергией квантов $h\nu$, меньших ширины запрещенной зоны E_g . В области небольших дефицитов энергии кванта $\Delta = E_g - h\nu$ коэффициент поглощения α хорошо описывается правилом Урбаха

$$\ln[\alpha(h\nu)] \propto -\Delta/\Delta_0,$$

где Δ_0 — характерная энергия, не зависящая от частоты. Прямолинейные участки в урбаховской области (рис. 1), соответствующие образцам с различным содержанием примеси, при их продолжении сходятся в одной фокальной точке. Это свидетельствует о том, что величина E_g не изменяется при легировании. Как коэффициент поглощения, так и характерная энергия Δ_0 (см. вставку на рис. 1) пропорциональны уровню легирования.

Из предложенных в [4,6–8] моделей, посвященных правилу Урбаха, в нашем случае наиболее приемлема модель [4], в которой оптическое поглощение с дефицитом энергии объясняется флуктуациями потенциала, создающими состояния в запрещенной зоне. Теория [4], разработанная для прямозонного полупроводника со случайно распределенными примесями, в котором масса дырки больше массы электрона и уровень Ферми лежит глубоко в запрещенной зоне, вполне может быть применима к объекту исследования, так как $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ является именно таким полупроводником.

Согласно [4], при небольших значениях энергии ε , отсчитываемой в глубь запрещенной зоны, плотность состояний $\rho(\varepsilon)$ спадает по закону

$$\ln[\rho(\varepsilon)/\rho(0)] = -\varepsilon^2/\gamma^2, \quad \gamma = e^2(Nr_0^3)^{1/2}/(\varkappa r_0), \quad (1)$$

где e — заряд электрона, r_0 — радиус экранирования, \varkappa — диэлектрическая проницаемость, N — концентрация примесей.

Для плотности состояний (1) существенны крупномасштабные флуктуации, создающие плавно меняющийся

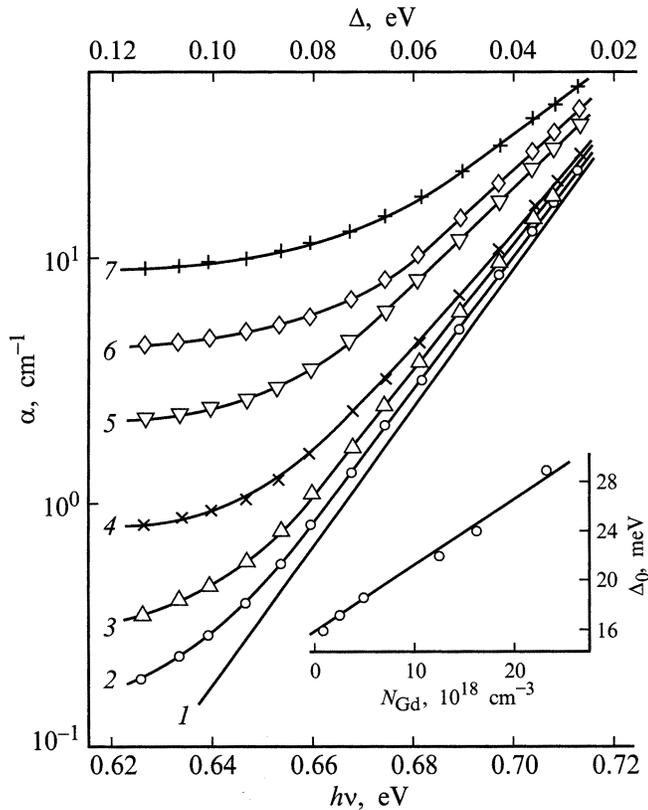


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения образцов $Hg_3In_2Te_6$: нелегированного (1) и легированных гадoliniем при N_{Gd} , 10^{18} cm^{-3} : 2 — 0.55, 3 — 2.8, 4 — 5.0, 5 — 12.6, 6 — 15.8, 7 — 23.0; на вставке — зависимость характерной энергии Δ_0 от концентрации гадoliniя N_{Gd} .

потенциал. В [4] показано, что коэффициент поглощения в урбаховской области не повторяет плотность состояний (1), а убывает по закону

$$\ln[\alpha(\Delta)/\alpha(0)] = -\beta(\Delta/E_B)^{5/4}/(Na^3)^{1/2}, \quad (2)$$

где β — численный множитель, E_B — энергия ионизации изолированной примеси, a — эффективный борковский радиус. Закон (2) близок к экспериментально наблюдаемому правилу Урбаха

$$\alpha(\Delta) \propto \exp(-\Delta/\Delta_0),$$

так как зависимость $\Delta^{5/4}$ в узком интервале частот практически не отличается от линейной. И действительно, зависимости $\alpha(\Delta)$ (рис. 1) в урбаховской области, построенные в координатах $\ln \alpha$ от $\Delta^{5/4}$, являются линейными в соответствии с формулой (2).

Как видно из рис. 1, при больших дефицитах $\Delta = 0.06-0.11 \text{ эВ}$ — в области сравнительно меньших значений α — кривые $\ln \alpha = f(h\nu)$ более пологие и отличаются от урбаховских. По мере углубления в запрещенную зону становятся существенными мелкомасштабные (по сравнению с r_0) флуктуации, так как с ростом ε размер флуктуаций уменьшается, и основной

вклад в плотность состояний начинают вносить скопления примесей типа атома [4]. В этом случае плотность состояний падает в глубь запрещенной зоны по закону

$$\ln \rho(\varepsilon) \propto -\varepsilon^{1/2} \ln \varepsilon,$$

а коэффициент поглощения в глубоком хвосте зависимости $\rho(\varepsilon)$ воспроизводит плотность состояний и описывается формулой

$$\ln[\alpha(\Delta)/\alpha(0)] = -(\Delta/E_B)^{1/2} \ln[(\Delta/E_B)^2/(Na^3)]. \quad (3)$$

Непрямые участки зависимости $\ln \alpha = f(h\nu)$ в области $\Delta = (0.06-0.11) \text{ эВ}$ на рис. 1 спрямляются при построении их в координатах $\ln \alpha$ от $\Delta^{1/2} \ln \Delta$, как показано на рис. 2, а величины наклонов полученных отрезков прямых $\varepsilon_0 = -d(\Delta^{1/2} \ln \Delta)/d \ln \alpha$ (см. вставку на рис. 2) увеличиваются с ростом концентрации гадoliniя в образцах. Следует отметить, что концентрация N_{Gd} не может быть отождествлена с величиной N в формулах (2) и (3), где N представляет собой суммарную концентрацию доноров и акцепторов. Концентрация последних в $Hg_3In_2Te_6(Gd)$ в условиях самокомпенсации должна зависеть от N_{Gd} , однако может значительно превосходить концентрацию гадoliniя в образцах. В многокомпонентном полупроводнике с большой концентрацией СВ определить величину N не представляется возможным. Тем не менее полученные данные не противоречат законам (2) и (3).

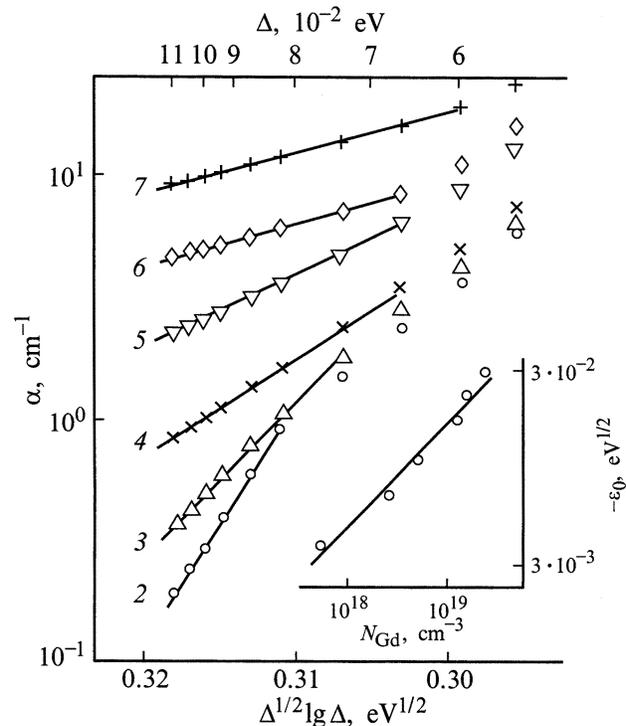


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения α от $\Delta^{1/2} \lg \Delta$ для тех же образцов, что на рис. 1; на вставке — зависимость $\varepsilon_0 = -d(\Delta^{1/2} \ln \Delta)/d \ln \alpha$ от концентрации гадoliniя N_{Gd} . Обозначения кривых 2–7 те же, что и на рис. 1.

В области прозрачности $0.62 \gtrsim h\nu > 0.05$ эВ коэффициент поглощения увеличивается с ростом уровня легирования, при этом остается не зависящим от длины волны λ . В этом случае спектры $\alpha(\lambda) = \text{const}$ не обнаруживают поглощения света свободными носителями. Наблюдаемое уменьшение прозрачности, обусловленное дополнительным поглощением, удается объяснить, если предположить наличие известного механизма малоуглового рассеяния света на неоднородностях, образованных скоплениями заряженных примесей [9]. Такие своеобразные микродефекты могут быть окружены областями упругих напряжений и областями экранирующего пространственного заряда. Если имеются включения с отличной от матрицы концентрацией электронов, то интенсивность рассеяния не зависит от длины волны и пропорциональна произведению $C(\Delta\epsilon)^2$ (C — концентрация включений, $\Delta\epsilon$ — разница диэлектрических проницаемостей включений и матрицы). В случае $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ концентрация таких включений прямым образом связана с содержанием гадолиния в образцах, а рассеяние света на включениях приводит к уменьшению коэффициента пропускания.

Таким образом, при увеличении уровня легирования взаимодействием примеси гадолиния с собственными дефектами кристаллической структуры $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ приводит к росту флуктуаций потенциала и вследствие этого — к увеличению ширины хвостов плотности состояний в запрещенной зоне. Фиксация же уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны обусловлена симметричным характером гофрировки краев разрешенных зон.

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Л.Ф. Захаренков. ФТП, **24**, 610 (1990).
- [2] G.G. Grushka, A.P. Bakhtinov, Z.M. Grushka. J. Advanced Mater., **4** (1), 36 (1997).
- [3] О.Г. Грушка, З.М. Грушка, В.М. Фрасуняк, В.С. Герасименко. ФТП, **33**, 1416 (1999).
- [4] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [5] И.А. Драпкин, Б.Я. Мойжес. ФТП, **15**, 625 (1981).
- [6] Б.Л. Гельмонт, В.И. Перель, И.Н. Ясневич. ФТТ, **25**, 727 (1983).
- [7] Э.З. Имамов, Б.Р. Мамуткулов. ФТП, **15**, 1800 (1981).
- [8] Ю.А. Астров, Л.М. Порцель. ФТП, **17**, 1342 (1983).
- [9] В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, Б.В. Зубков. ФТТ, **23**, 117 (1981).

Редактор Т.А. Полянская

The effect of gadolinium doping on physical properties of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

O.G. Grushka, P.M. Gorley, A.V. Bestseny, Z.M. Grushka

Chernovtsy State University,
58012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The technological aspects of gadolinium solubility during growth of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ crystals have been considered. The maximum gadolinium concentration in the solid phase is $2.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. It is shown that Gd impurities cause deformations and internal stresses of the crystal lattice that correlates with the doping concentration. Gadolinium interstitials in $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ do not affect the kinetic properties and the Fermi level position, which is located in the proximity of the medial line of the energy gap. Light absorption observed in the range of the photon energies less than the energy gap is caused by the availability of the tails of the density of states within the energy gap. The peculiarities of the absorption spectra are interpreted in the framework of a theory created for strongly compensated semiconductors. The additional structureless absorption in the optical transparency range is explained by the small-angle light scattering on inclusions formed by charged impurities.