

Локализованные состояния в соединении $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6\langle\text{Cr}\rangle$

© П.Н. Горлей, О.Г. Грушка, В.М. Фрасуняк

Черновицкий национальный университет,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 14 мая 2001 г. Принята к печати 23 октября 2001 г.)

Исследовано влияние легирования хромом на энергетический спектр плотности состояний $N(E)$ в запрещенной зоне полупроводникового соединения $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. Несмотря на то, что примесь хрома не оказывает существенного влияния на электрические свойства и положение уровня Ферми, однако увеличивает ширину зонных хвостов и плотность состояний внутри запрещенной зоны E_g . Из сопоставления данных по эффекту поля и спектрального поглощения в области энергий фотонов $h\nu$, меньших E_g , установлен монотонный характер распределения плотности состояний, которая быстро увеличивается вблизи краев зон валентной и проводимости. Полученные спектры обсуждаются в предположении, что с ростом содержания хрома увеличиваются структурное разупорядочение и случайный потенциал, приводящий к повышению $N(E)$. Показано, что локализованные состояния определяют длину экранирования, обуславливают фиксацию уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны и компенсацию зарядов ионов примеси.

Интерес к исследованию полупроводникового соединения $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ обусловлен следующими причинами. Во-первых, $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ является перспективным материалом для создания приборов электронной техники [1], и, во-вторых, по своим кристаллохимическим и физическим свойствам этот материал имеет ряд особенностей, не характерных для традиционных полупроводников типа A^{IV} , $A^{IV}B^{VI}$, $A^{III}B^V$. Основным отличием является присутствие в структуре $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ типа сфалерита высокой концентрации ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) электронейтральных стехиометрических вакансий (СВ), которые обуславливают электрическую неактивность введенных примесей и высокую стойкость параметров кристаллов к воздействию ионизирующих излучений. Как показано в [2], от атомов теллура в сторону СВ направлены sp^3 -гибридные облака, представляющие собой химически инертные неподеленные пары электронов с антипараллельными спинами, что определяет „химическую“ инертность как объема, так и поверхности кристаллов со СВ. Особенностью связей на поверхности объясняется наблюдаемая в работе [3] высокая эффективность коротковолновой фотопроводимости прямозонных кристаллов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ далеко от края фундаментального поглощения. Фотодиоды [4], созданные на основе $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, имеют почти 100%-ю квантовую эффективность вследствие отсутствия рекомбинационных потерь на границе гетероперехода. Отличительной особенностью $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ является также и то, что уровень Ферми, расположенный вблизи середины запрещенной зоны ($E_g = 0.74 \text{ эВ}$ при 300 К), не сдвигается сколько-нибудь значительно при введении примесей. Это обеспечивает $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ биполярную проводимость, подобную собственному полупроводнику в широкой области температур.

Продолжение исследования поведения $3d$ -примесей в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, начатое в [5], позволяет надеяться на более глубокое понимание процессов самокомпенсации примесей в полупроводниках со специфическими дефектами собственной природы — стехиометрическими вакансиями.

Предлагаемая работа посвящена исследованию качественных изменений в спектре локализованных состояний $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, вызванных примесью хрома.

Полупроводник $\text{Hg}_4\text{In}_2\text{Te}_6$ является технологичным материалом благодаря конгруэнтному характеру плавления и сравнительно узкой области гомогенности, что благоприятствует выращиванию из расплава по методу Бриджмена–Стокбаргера слитков с достаточно однородным по длине составом основных компонентов. В то же время встраивание лигатуры в матрицу кристалла носит индивидуальный характер в зависимости от типа примеси.

Примесь хрома в концентрации $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ вводилась в шихту $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ перед синтезом. Образцы для исследований приготавливались из различных частей выращенного слитка, разрезанного на шайбы. Из данных электрических измерений следует, что слиток, за исключением хвостовой части, по концентрации носителей заряда ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$) и холловской подвижности ($250\text{--}300 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К) практически не отличается от нелегированного кристалла. При исследовании магнитной восприимчивости (МВ) вклада носителей заряда в МВ не обнаружено, поэтому независимую от температуры величину МВ нелегированного кристалла принимали равной решеточной МВ ($\chi_L = -2.75 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{Г}$). Примесная магнитная восприимчивость парамагнитных ионов χ_{Cr} в диамагнитной матрице определялась с помощью выражения $\chi_{\text{Cr}} = \chi - \chi_L$, где χ — измеренная МВ. Полученное распределение χ_{Cr} при 77 К вдоль слитка приведено на рис. 1, где указаны номера образцов, использованных в исследованиях. Температурные зависимости восприимчивости χ_{Cr} для образцов 1–6 из начальной и средней частей слитка подчиняются закону Кюри $\chi_{\text{Cr}} = C/T$, где $C = N_{\text{Cr}}\mu^2/3k$ (N_{Cr} — концентрация примесных ионов, μ — их магнитный момент, k — постоянная Больцмана). При превышении некоторой концентрации хрома наблюдается отклонение от закона Кюри. Для образцов 7 и 8 из конца слитка в области температур 120–300 К МВ описывается законом Кюри–Вейса $\chi_{\text{Cr}} = C/(T - \theta)$ с положительным

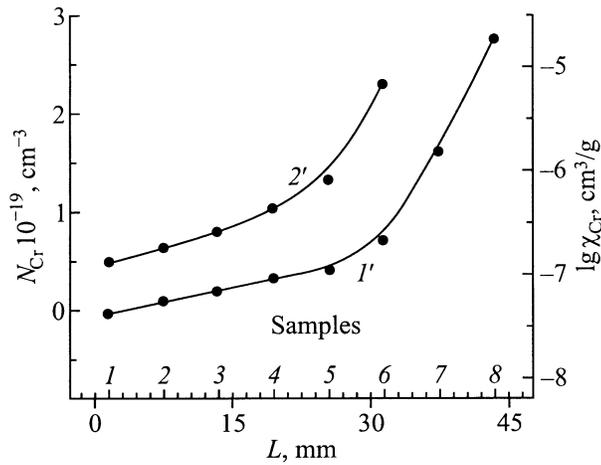


Рис. 1. Распределение примесной парамагнитной восприимчивости χ при 77 К ($1'$) и концентрации N ионов Cr^{+2} ($2'$) вдоль слитка $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. На оси длины L указаны номера образцов, вырезанных из слитка.

значением θ , а при $T < 120$ К зависимости $\chi_{\text{Cr}}^{-1} = f(T)$ стремятся к началу координат. Из характера зависимости парамагнитной восприимчивости χ_{Cr} от длины слитка (рис. 1) следует, что примесь в процессе кристаллизации оттесняется в расплав в соответствии с эффективным коэффициентом распределения, меньшим единицы. В результате наибольшее содержание хрома оказалось в образцах 7 и 8. Известно [6,7], что хром создает в полупроводниках больше зарядовых состояний (до четырех), чем другие примеси переходных атомов. Не исключено, что и в нашем случае примесь хрома может находиться более, чем в одном состоянии. Однако, чтобы оценить концентрацию Cr в образцах N_{Cr} (рис. 1), предполагали, что в области выполнения закона Кюри хром находится в зарядовом состоянии Cr^{+2} .

Из исследований собственного поглощения установлено, что легирование хромом приводит к уменьшению крутизны и соответствующему смещению края поглощения в область более низких энергий. При энергии фотонов $h\nu < E_g = 0.74$ эВ величина коэффициента поглощения α экспоненциально зависит от $h\nu$, подчиняясь правилу Урбаха $\alpha \sim \exp(h\nu/E_0)$, где характерная энергия E_0 растет с увеличением уровня легирования, что свидетельствует об усилении структурного разупорядочения кристаллов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ под влиянием примеси хрома. При $h\nu < 0.67$ эВ зависимость α от $h\nu$ ослабевает, а при $h\nu < 0.62$ эВ становится полой.

Нелегированные кристаллы $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ в области прозрачности 2–20 мкм (0.62–0.062 эВ) характеризуются коэффициентом пропускания 58–62% и отсутствием как структуры поглощения, так и поглощения, обусловленного свободными носителями. Как видно из рис. 2, присутствие в образцах примеси Cr приводит к снижению прозрачности, коррелирующему с уровнем легирования. При этом электрические параметры остаются относительно неизменными в образцах с коэффициентом

пропускания, превышающим 10%. Снижение прозрачности является следствием повышения плотности состояний дефектов в запрещенной зоне $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. Причиной возникновения таких состояний могут быть возмущения, вносимые ионами хрома в решетку тетраэдрического соединения. При этом следует учесть, что ионы Cr^{+2} и Cr^{+3} склонны к октаэдрическому типу связей. В области обширного поглощения, простирающегося до низких значений $h\nu = 0.062$ эВ, участвуют два типа оптических переходов: между локализованными состояниями с плотностью $N(E)$ и делокализованными состояниями зоны проводимости с плотностью $N(E + h\nu)$ и переходы из делокализованных состояний валентной зоны на локализованные состояния с соответствующими плотностями. Соответственно коэффициент поглощения является суммой двух компонент $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$. В $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ с уровнем Ферми, расположенным вблизи середины запрещенной зоны, вклады обоих типов переходов в коэффициент поглощения сравнимы, т. е. $\alpha_1 \approx \alpha_2$.

Плотность локализованных состояний определяли отдельно для α_1 и α_2 , используя приближение [8]

$$\alpha(h\nu) = (A/h\nu) \int N(E)f(E)N(E+h\nu)[1-f(E+h\nu)]dE, \quad (1)$$

где $\alpha(h\nu)$ — коэффициент поглощения при энергии фотонов $h\nu$, $N(E)$ — плотность начальных состояний с уровнем энергии E , $N(E + h\nu)$ — плотность конечных состояний, $f(E)$ — функция Ферми.

Пользуясь литературными данными [9] для коэффициента $A = 4 \cdot 10^{-38} \text{ см}^5 \cdot \text{эВ}^2$ и условием параболичности зон валентной и проводимости, интегрирование проводили по всем парам начальных и конечных состояний, разделенных энергией $h\nu$.

Полученные распределения суммарной плотности состояний $N(E)$, представленные на рис. 3 сплошными линиями, для всех образцов похожи. При удалении от середины запрещенной зоны вначале незначительное

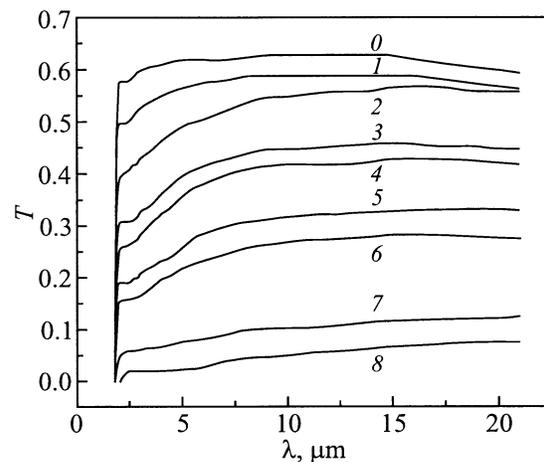


Рис. 2. Спектры пропускания T образцов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ нелегированного (0) и легированных хромом. Нумерация образцов от 1 до 8 соответствует увеличению концентрации хрома.

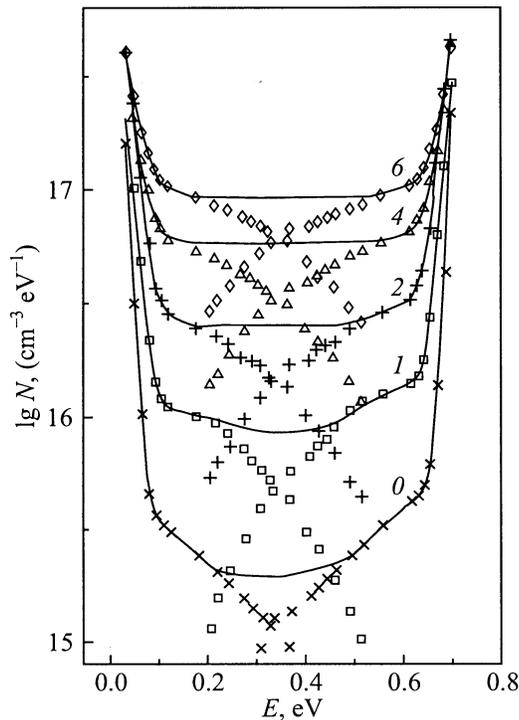


Рис. 3. Энергетические спектры плотности локализованных состояний образцов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ без примеси (0) и с возрастающей концентрацией примеси хрома от (1) до (6). Отсчет энергии ведется от дна зоны проводимости.

увеличение плотности состояний $N(E)$ при приближении к краям зоны резко возрастает. С ростом уровня легирования спектры $N(E)$ перемещаются вверх в соответствии с дополнительно созданной плотностью состояний. Как видно из рис. 3, примесь Cr равномерно увеличивает плотность состояний по всей запрещенной зоне. Отсутствие структуры в энергетических спектрах свидетельствует о квазинепрерывном характере распределения плотности состояний. Такие спектры принято описывать с позиции теории неупорядоченных систем [10], согласно которой появление локальных уровней возможно при наличии флуктуаций потенциала, создаваемых микровключениями из заряженных центров [11]. Имеющая место в нелегированном $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ модуляция энергетических зон, обусловленная присутствием структурных дефектов собственной природы, усиливается за счет дефектов примесной природы, что образует дополнительный потенциал.

Полученные данные показывают наличие в запрещенной зоне двух систем плотности состояний, которым соответствуют непрерывные спектры уровней дефектов двух видов, различающихся своим зарядовым состоянием (донорная и акцепторная). На рис. 3 точками показано разделение распределения $N(E)$ на две компоненты. Такое представление согласуется с моделью Коэна–Фришче–Овшинского [12], в которой перекрытие таких двух систем плотности состояний обеспечивает

самокомпенсацию и закрепляет уровень Ферми вблизи середины запрещенной зоны.

Для получения дополнительной информации о плотности локализованных состояний исследовали эффект поля, который дает сведения о полной плотности состояний, независимо от зарядового состояния.

Все образцы подвергались идентичной механической и химической обработке, позволяющей получать безрельефные поверхности с низкой плотностью поверхностных электронных состояний. Темновая квазиповерхностная проводимость измерялась по методике [12] при комнатной температуре в зависимости от величины поперечного электрического поля, прикладываемого к образцу через тонкую (10–20 мкм) слюдяную пластинку.

Поперечное поле вызывает изгиб зон и смещение локальных уровней в приповерхностной области относительно уровня Ферми, вследствие чего изменение заполнения локализованных состояний влияет на величину квазиповерхностной проводимости.

Полученные изменения квазиповерхностной проводимости ΔG от индуцированного заряда $\pm Q$ являются типичными для собственного полупроводника с хорошо выраженным минимумом вблизи $Q = 0$, разделяющим электронную и дырочную ветви. При этом положение минимума относительно оси абсцисс (Q) не зависит от легирования, однако с увеличением содержания примеси хрома величина ΔG уменьшается, достигая для образцов 7 и 8 значений, сравнимых с ошибкой измерений.

Данные по квазиповерхностной проводимости аппроксимировали теоретической зависимостью [13]

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \frac{L}{d} \left[\frac{b}{1+b} F(-Y_s) + \frac{1}{1+b} F(Y_s) \right], \quad (2)$$

$$F(Y_s) = \int_0^{Y_s} \frac{e^{-Y} - 1}{Y} dY,$$

где G_0 — поверхностная проводимость в отсутствие поперечного поля, $Y = V(x)/kT$ — приведенный потенциал, $Y_s = V_s/kT$ (V_s — потенциал на поверхности), L — длина экранирования, d — толщина образца, b — отношение подвижностей электронов и дырок.

Выражение (2) получено в предположении экспоненциального убывания электростатического потенциала V с расстоянием x от поверхности в глубь полупроводника $V(x) = V_s \exp(-x/L)$ [13]. В этом случае для конечных значений плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ величина заряда, приходящегося на единицу площади, имеет вид

$$Q = \varepsilon \varepsilon_0 \left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T Y_s}{L}, \quad (3)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость, ε_0 — электрическая постоянная, а длина экранирования выражается формулой

$$L = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e N(E_F)}}. \quad (4)$$

N_{sam}	N_F^{opt} , $\text{см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$	N_F^{FE} , $\text{см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$	L , см
0	$2.1 \cdot 10^{15}$	$8.6 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
1	$9.4 \cdot 10^{15}$	$2.5 \cdot 10^{15}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$
2	$2.8 \cdot 10^{16}$	$7.4 \cdot 10^{15}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$
4	$6.5 \cdot 10^{16}$	$1.7 \cdot 10^{16}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$
6	$1.2 \cdot 10^{17}$	$3.1 \cdot 10^{16}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$

Используя экспериментальные данные $\Delta G/G_0$ и Q , по формулам (2) и (3) определяли значения поверхностного потенциала Y_s и длины экранирования L , а по формуле (4) — плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Полученные значения L и N_F^{fe} по эффекту поля приведены в таблице, из которой следует, что с ростом уровня легирования в образцах под номерами от 1 до 6 длина экранирования убывает и соответственно увеличивается плотность состояний на уровне Ферми. Следовательно, локализованные состояния определяют длину экранирования и квазиповерхностную проводимость. Как следует из таблицы, эффект поля дал значения N_F^{fe} , заметно меньшие величин N_F^{opt} , полученных по данным оптического поглощения. Последние могут быть завышенными по той причине, что при определении $N(E)$ считали, что все уменьшение прозрачности обусловлено внутризонными оптическими переходами с участием локализованных состояний. При этом не учитывали вклад рассеяния света неоднородностями, образованными при взаимодействии дефектов собственной и примесной природы. Если образуются микровключения с отличной от матрицы концентрацией электронов, то интенсивность рассеяния не зависит от длины волны, но пропорциональна концентрации включений и квадрату разницы диэлектрических проницаемостей включений и матрицы. Определение последних величин не представляется возможным. Однако полученный характер изменения энергетических спектров плотности состояний дает представление о вкладе локализованных состояний в процессы оптического поглощения, в экранирование и объясняет самокомпенсацию заряженных дефектов.

Список литературы

- [1] G.G. Grushka, A.P. Bakhtinov, Z.M. Grushka. *J. Adv. Mater.*, **4**(1), 36 (1997).
- [2] Л.С. Палатник, В.М. Кошкин, Ю.Ф. Комник. *Химическая связь в полупроводниках и твердых телах* (Минск, Наука и техника, 1965) с. 301.
- [3] Д.Б. Ананьина, В.Л. Бакуменко, Л.Н. Курбатов. *ФТП*, **10**, 2373 (1976).
- [4] А.И. Малик, Г.Г. Грушка. *ЖТФ*, **60**, 188 (1990).
- [5] О.Г. Грушка, З.М. Грушка, В.М. Фрасуняк. *ФТП*, **33**, 1416 (1999).
- [6] В.И. Фистуль. *Амфотерные примеси в полупроводниках* (М., Металлургия, 1992).
- [7] В.Ф. Мастеров. *ФТП*, **18**, 3 (1984).
- [8] Х. Фришце. *Аморфный кремний и родственные материалы* (М., Мир, 1991).

- [9] Л.А. Балагуров, Э.М. Омеляновский, Т.Н. Пинскер. *ФТП*, **19**, 48 (1985).
- [10] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайнер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).
- [11] E.Rosencher, R. Coppard. *J. Appl. Phys.*, **55**, 971 (1984).
- [12] А. Меден, М. Шо. *Физика и применение аморфных полупроводников* (М., Мир, 1991).
- [13] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1.

Редактор Л.В. Беляков

Localized states in $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6\langle\text{Cr}\rangle$ compound

P.M. Gorley, O.G. Grushka, V.M. Frasyunyak

Chernovtsy National University,
58012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The effect of Cr doping on the energy spectrum of the density states $N(E)$ in the energy gap of a $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ semiconductor compound has been investigated. As is known, the Cr impurity does not influence essentially on the electrical properties and the Fermi level position but it increases the width of the band tails and the density of localized states inside the energy gap E_g . Comparison of data obtained on the field effect with those on the light absorption within the range of photon energies $h\nu$ smaller than E_g , makes it possible to find the continuous distribution of the state density which is rapidly increases near the edges of the valence and conduction bands. The spectra of $N(E)$ obtained are being discussed on assumption that Cr content increases the structure disorder and the random potential, which produce larger $N(E)$. It is shown that localized states depend on the screening extension and fix Fermi level about the center of the energy gap as well as provide the compensation of impurity ion charges.