

Поведение примеси железа в кристаллах $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

© О.Г. Грушка[†], А.И. Савчук, С.Н. Чупыра, С.В. Биличук

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

(Получена 2 декабря 2014 г. Принята к печати 15 декабря 2014 г.)

На основе результатов оптических и фотоэлектрических измерений установлено, что легирование железом приводит к образованию в кристаллах $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ глубокого уровня $E_c - 0.69$ эВ. При поглощении света примесными центрами Fe^{2+} наблюдаются как электронные переходы примесной уровень–зона проводимости, так и оптические переходы между основным и возбужденным состояниями названного центра (внутрицентровые переходы). Исследования явлений переноса показали, что примесные центры Fe^{2+} проявляют акцепторные свойства.

Соединение $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ кристаллизуется в решетке типа сфалерита со стехиометрическими вакансиями в катионной подрешетке, что обуславливает его повышенную радиационную стойкость [1]. Благодаря высокой фоточувствительности этот полупроводник является перспективным материалом для оптоэлектроники [2,3]. Являясь прямым зонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.74$ эВ, $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ имеет существенные технологические преимущества перед другими материалами для фотоприемников волоконно-оптических линий связи [4].

Поскольку легирование является одним из способов получения материалов с новыми свойствами, изучение состояния и поведения примесей переходных металлов с незаполненной $3d$ -оболочкой, в том числе и Fe, в кристаллах $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ является актуальной проблемой физики и материаловедения полупроводников.

Легирование кристаллов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ железом осуществлялось в процессе выращивания материала методом Бриджмена. Концентрация введенной примеси составляла 10^{19} см^{-3} .

В случае замещения катионов Hg^{2+} и In^{3+} в решетке $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ примесь железа принимает зарядовое состояние Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно. При этом устойчивость новых связей зависит от их энтальпии образования ΔH , которая отрицательна [5]. Чем больше по абсолютной величине энтальпия ΔH , тем прочнее связь. При сравнении величин ΔH для связей Hg–Te, In–Te и Fe–Te (-31.6 , -96.2 и -77.8 кДж/моль) видно, что Hg–Te является самой слабой связью, и выигрыш в энергии возможен при замене ртути на Fe. Поэтому зарядовое состояние Fe^{2+} в $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ более предпочтительно, чем Fe^{3+} . Примесный ион Fe^{2+} имеет радиус 0.75 \AA (П) (П — по Полингу [5]), который заметно меньше замещенного иона Hg^{2+} — 1.1 \AA (П), что приводит к деформации решетки вокруг примесного атома.

Примеси замещения с меньшим атомом образуют дефекты с локальными уровнями в запрещенной зоне. Согласно [6–8], примеси переходных металлов создают в запрещенной зоне состояния, которые проявляются в дополнительном поглощении света как при генерации свободных носителей, так и при внутрицентровых

переходах. В связи с этим проведены исследования спектров фотопроводимости и оптического поглощения в кристаллах $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6(\text{Fe})$.

На рис. 1 приведены спектры фотопроводимости (ФП) нелегированного и легированного железом образцов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ при комнатной температуре. В нелегированном материале длинноволновый край спектра ФП [$I = f(h\nu)$] обусловлен межзонными оптическими переходами. Значение $h\nu_{I=0.5} = 0.74$ эВ для кривой 1 связано с прямыми разрешенными переходами и определяет оптическую ширину запрещенной зоны $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

В спектре ФП легированного железом образца (рис. 1, кривая 2) явно выражен порог в области малых энергий, за которым ФП падает с уменьшением энергии фотона. Дополнительное поглощение вблизи края собственного поглощения вызывают электронные переходы с примесных уровней вблизи края валентной зоны в зону проводимости. При этом энергия поглощаемых фотонов удовлетворяет неравенству $h\nu \geq E_g - E_i$, где E_i — энергия ионизации примеси, $E_g = 0.74$ эВ. Оцененная по ве-

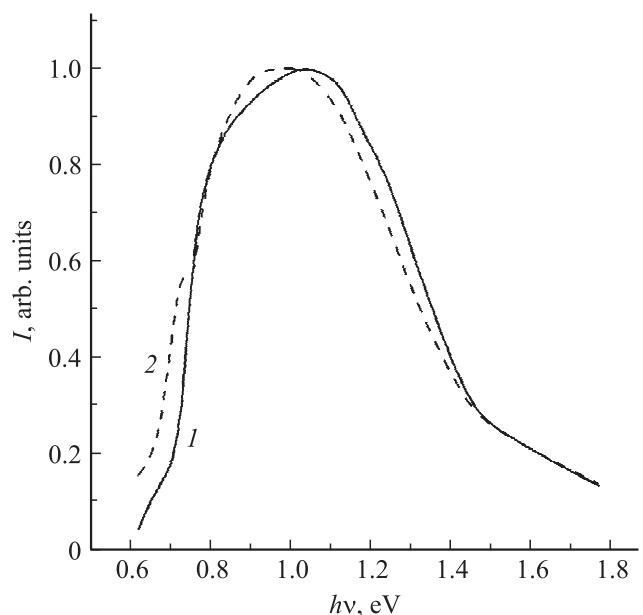


Рис. 1. Спектры фотопроводимости нелегированного (1) и легированного железом (2) образцов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

[†] E-mail: legru@mail.ru

личине смещения края (рис. 1) энергия ионизации примеси $E_i \approx 0.05$ эВ, т.е. примесной уровень расположен приблизительно на 0.05 эВ выше потолка валентной зоны, а примесная фотопроводимость обусловлена электронными переходами из основного состояния иона Fe^{2+} в зону проводимости (c): $Fe^{2+} + hv \leftrightarrow Fe^{3+} + e_c^-$ с изменением зарядового состояния примесного центра. Таким образом, основное состояние иона Fe^{2+} создает глубокий уровень $E_c - (E_g - E_i) = E_c - 0.69$ эВ.

Спектры оптической плотности были исследованы в области энергий фотонов 0.2–0.74 эВ при комнатной температуре. Вначале проанализируем спектры оптической плотности $D = f(hv)$ в области края собственного поглощения (рис. 2). При сравнении спектров $D = f(hv)$ для нелегированного и легированного образцов видно, что легирование кристаллов $Hg_3In_2Te_6$ железом приводит к дополнительному поглощению света и смещению края поглощения в сторону меньших энергий. Так как исследования были проведены на недостаточно тонких образцах, край поглощения не обеспечивал надежного определения ширины запрещенной зоны, однако продолжения прямолинейных участков спектров $D = f(hv)$ сходятся в одной точке при $hv = E_g = 0.74$ эВ. Последнее свидетельствует о том, что легирование железом не изменяет ширину запрещенной зоны материала $Hg_3In_2Te_6$.

На кривой 2 (рис. 2) в спектре $D = f(hv)$ для легированного образца имеется спад в области $hv < 0.68$ эВ, примыкающей к длинноволновому краю поглощения, что указывает на присутствие глубокого уровня (по отношению к зоне проводимости). Так как концентрация ионизированных примесных центров (по данным эффекта Холла) сравнительно невелика $\sim 10^{13} - 10^{14}$ см $^{-3}$, ступенька на спектральных кривых оптической плотности

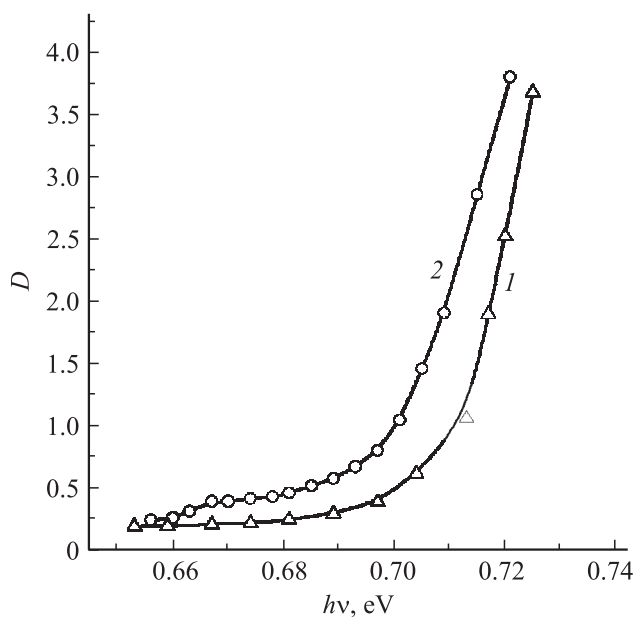


Рис. 2. Спектры оптической плотности D нелегированного (1) и легированного (2) образцов $Hg_3In_2Te_6$.

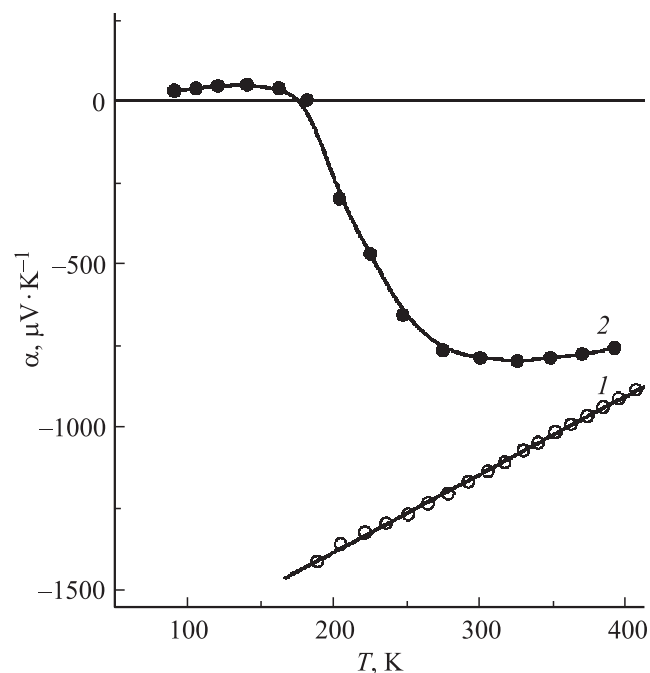


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс кристалла $Hg_3In_2Te_6(Fe)$ до (1) и после (2) отжига.

вблизи края поглощения выражена слабо. Дополнительное поглощение, которое проявляется в той же спектральной области, что и ФП, связано с электронными переходами примесной уровень–зона проводимости.

Обращает на себя внимание тот факт, что, имея примесный уровень вблизи валентной зоны, кристаллы $Hg_3In_2Te_6(Fe)$ обладают электронной проводимостью в широком диапазоне температур, о чем свидетельствуют данные термоэдс (рис. 3, зависимость 1). Это обусловлено большей концентрацией доноров, чем акцепторов. При этом энергия активации примесной проводимости (рис. 4, кривая 1) зависит от степени компенсации примеси.

Чтобы изменить соотношение концентраций доноров и акцепторов и соответственно степень компенсации, образцы $Hg_3In_2Te_6(Fe)$ подвергали термообработке при 460°C в атмосфере гелия. Переход от электронной к дырочной проводимости в результате отжига демонстрирует температурная зависимость термоэдс (рис. 3, кривая 2). Определенная по наклону зависимости $\lg \sigma = f(10^3/T)$ (рис. 4, кривая 2) термическая энергия ионизации примеси в отожженном кристалле составляет (0.05–0.06) эВ, что находится в хорошем согласии с оптической энергией ионизации E_i , оцененной по фотоэлектрическим измерениям.

При исследовании пропускания образцов $Hg_3In_2Te_6$ при комнатной температуре за краем поглощения ($hv < E_g$) обнаружена связанная с присутствием примеси Fe полоса поглощения с широким максимумом при $hv = 0.3 - 0.4$ эВ (рис. 5, кривая 1'). При этом никаких особенностей спектров ФП легированных кристаллов не

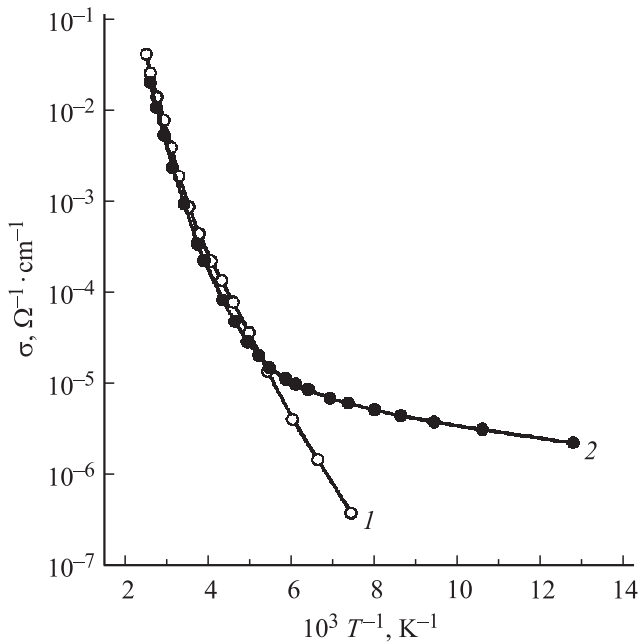


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности кристалла $Hg_3In_2Te_6(Fe)$ до (1) и после (2) отжига.

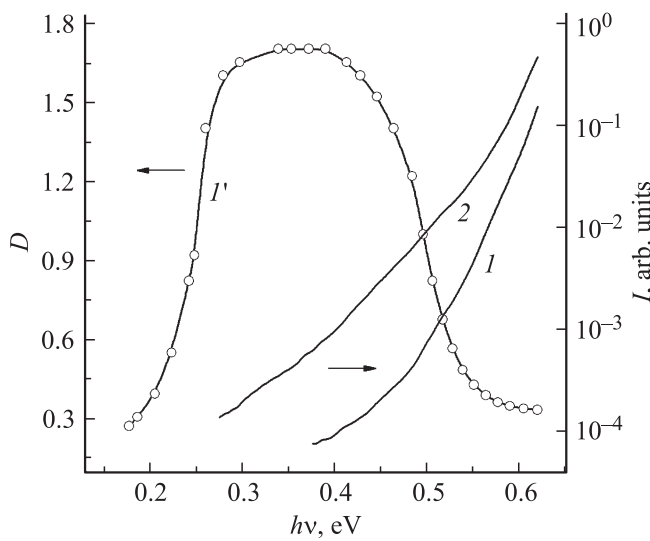


Рис. 5. Спектры оптической плотности D (I') и ФП (I) при комнатной температуре (1) и при 77 К (2) кристалла $Hg_3In_2Te_6(Fe)$.

выявлено ни при комнатной (рис. 5, кривая 1), ни при азотной температуре (рис. 5, кривая 2).

Так как в фотопроводимости могут принимать участие только электронные переходы с переносом заряда, то отсутствие фотопроводимости при наличии $3d$ -примесного поглощения в полупроводниках является свидетельством наличия внутрицентровых переходов, которые сопровождаются поглощением энергии. Эти оптические переходы происходят с основного в возбужденное состояние примесного центра Fe^{2+} (без изменения его зарядового состояния).

Обычно при анализе оптических спектров, обусловленных внутрицентровыми переходами, пользуются модельным представлением [6], согласно которому d -состояние свободного атома с незаполненной $3d$ -оболочкой, занимающего катионный узел в кристаллической решетке тетраэдрических полупроводников, расщепляется на два уровня в запрещенной зоне кристалла: нижний e (основное состояние) и верхний t_2 (возбужденное состояние).

При внутрицентровом оптическом переходе зарядовое состояние не изменяется: $Fe^{2+}(e^3t_2^3) + hv \leftrightarrow Fe^{2+}(e^2t_2^4)$. При поглощении энергии $h\nu$ электронная конфигурация $e^3t_2^3$ (3 электрона на уровне e и 3 электрона на уровне t_2) принимает вид $e^2t_2^4$. При этом энергетическое расстояние между основным и возбужденным состояниями составляет ~ 0.35 эВ.

На основе проведенных исследований установлено, что уровень основного состояния иона Fe^{2+} располагается приблизительно на 0.05 эВ выше потолка валентной зоны. При этом имеют место как оптические переходы с переносом заряда с основного состояния центра в зону проводимости, так и с основного в возбужденное состояние центра Fe^{2+} без изменения его зарядового состояния.

Список литературы

- [1] О.Г. Грушка, В.Т. Маслюк, С.М. Чупыра, О.М. Мыслюк, С.В. Биличук, И.И. Заболоцкий. ФТП, **46** (3), 327 (2012).
- [2] А.И. Малик, Г.Г. Грушка, Н.Р. Тевс. ЖТФ, **60** (6), 146 (1990).
- [3] А.И. Малик, Г.Г. Грушка. ЖТФ, **60** (10), 188 (1990).
- [4] Л.Н. Курбатов. *Оптоэлектроника видимого и инфракрасного диапазонов спектра* (М., МФТИ, 1999).
- [5] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (М., Высш. шк., 1973).
- [6] В.И. Фистуль. *Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями* (М., Металлургия, 1987).
- [7] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. ФТП, **45** (9), 1171 (2011).
- [8] В.Ф. Агемян. ФТТ, **44** (11), 1921 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

The behavior of Fe impurity in $Hg_3In_2Te_6$ crystals

O.G. Grushka, A.I. Savchuk, S.N. Chupyra, S.V. Bilichuk

Fed'kovich National University,
58012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract It is established that the iron doping leads to formation of deep level $E_c - 0.69$ eV in $Hg_3In_2Te_6$ crystals on the base of optical and photoelectrical measurements. When the light is absorbing by Fe^{2+} impurity centers both the electron transitions of impurity level–conduction band and the optical transitions between basic and excited states of mentioned centers (intracenter transitions) are observed. The investigations of transport phenomena point to acceptor properties of Fe^{2+} impurity centers.