

Электрофизические свойства твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$, исследованные методом инфракрасного отражения

М. К. Шаров

Методом анализа спектров инфракрасного отражения определена удельная электропроводность, концентрация, подвижность и время релаксации свободных носителей заряда в зависимости от концентрации йода в твердых растворах $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$. Установлено, что с увеличением содержания йода электропроводность и концентрация электронов растет, а время релаксации и подвижность падает.

Введение

Интерес к узкозонным полупроводникам $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, в частности к PbTe , связан с возможностью их применения в качестве материалов для создания термогенераторов, тензометров, ИК-оптоэлектронных приборов — фоторезисторов, фотодиодов, лазеров.

При низкой концентрации свободных носителей заряда полупроводники $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ обладают способностью существенно менять величину фотопроводимости, в зависимости от мощности излучения в ИК-диапазоне, что позволяет создавать детекторы фоторезистивного типа.

Введение различных примесей в PbTe позволяет управлять электрофизическими свойствами, в частности, концентрацией свободных носителей заряда и типом проводимости. Известно, что галогены проявляют ярко выраженные донорные свойства. При достаточно большом содержании примеси галогенов возможно получение материала с высокой концентрацией электронов, который может служить для изготовления ИК-детекторов, работающих на фотовольтаическом эффекте [1, 2].

Цель настоящей работы — исследование влияния примеси йода на концентрацию, подвижность, время релаксации свободных носителей заряда и удельную электропроводность твердых растворах $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$.

Методика эксперимента

Монокристаллы твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$ ($x = 0,005 - 0,091$) синтезировали по методике, описанной в [3]. Затем слитки распиливали на шайбы и подвергали полировке.

В исследовании использовали ИК-Фурье спектрометр Vertex 70. Все измерения проводили при $T = 300$ К.

При взаимодействии электромагнитных волн со свободными носителями заряда в твердом теле возможно возникновение резонанса при плазменной частоте ω_p [4, 5]:

$$\omega_p^2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty N}{e_0^2 m^*}, \quad (1)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, e_0 — заряд электрона, N и m^* — концентрация и эффективная масса свободных носителей заряда, соответственно.

Подвижность свободных носителей заряда и удельная электропроводность определяются формулами (2) и (3), соответственно:

$$\mu = \frac{e_0 \tau}{m^*}, \quad (2)$$

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon_\infty \omega_p^2 \tau, \quad (3)$$

где τ — время релаксации свободных носителей заряда.

Расчет ω_p и τ проводился по спектрам инфракрасного отражения методом Кухарского и Субашиева [6].

Зонная структура PbTe такова, что абсолютные экстремумы зоны проводимости и валентной зоны расположены на краю зоны Бриллюэна. Законы дисперсии в зонах проводимости и валентной неквадратичны. При этом степень неквадратичности обеих зон близки друг к другу; то есть эффективные массы электронов и дырок при одинаковых уровнях заполнения зон почти идентичны. Следовательно, спектры отражения в области плазменного резонанса для образцов электронного и дырочного типа почти аналогичны [7].

Эффективная масса электронов и дырок при 300 К, найденная из спектров инфракрасного отражения [7], оказалась равной $0,10 m_0$ и почти не зависела от их концентрации.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены характерные спектры ИК-отражения твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$ в области плазменного резонанса. Как видно из рисунка, с увеличением содержания йода плазменный минимум смещается в сторону более коротких волн, что, как следует из формулы (1), свидетельствует об увеличении концентрации свободных носителей заряда. Из рис. 1. видно, что с увеличением концентрации йода спектральная ширина плазменного минимума уменьшается, это свидетельствует об уменьшении времени релаксации.

Измерение термо-ЭДС показало, что все образцы, содержащие йод, имеют *n*-тип проводимости, в то время как нелегированный PbTe обладает *p*-типом проводимости. Таким образом, йод оказывает донорное действие на PbTe.

Нелегированный PbTe вообще не обнаруживает плазменного минимума в области длин волн, характерных для твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$. Однако при больших длинах волн, $\lambda = 62,85$ мкм, имеется минимум, который можно интерпретировать как плазменный резонанс, что вполне согласуется с уменьшением концентрации свободных носителей заряда у нелегированного образца.

Расчет теоретического спектра отражения методом Кухарского и Субашиева показал достаточно близкие к эксперименту результаты (рис. 2).

Величина высокочастотной диэлектрической проницаемости оказалась в пределах 32,4–33,5, что хорошо согласуется с литературными данными [8].

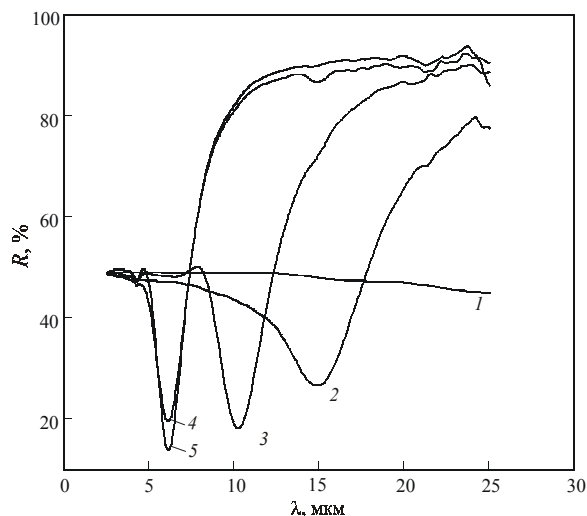


Рис. 1. Спектры инфракрасного отражения в области плазменного резонанса твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$: 1 — PbTe (нелегированный); 2 — $x = 0,005$; 3 — $x = 0,013$; 4 — $x = 0,056$; 5 — $x = 0,091$.

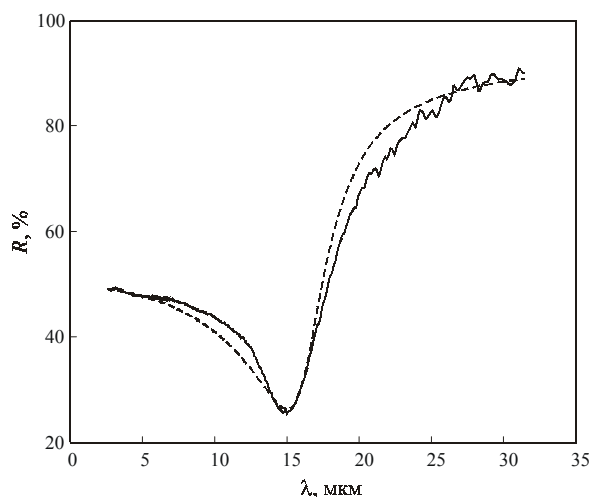


Рис. 2. Спектр ИК-отражения образца $\text{PbTe}_{0,995}\text{I}_{0,005}$. Сплошная линия — эксперимент, пунктир — расчетный спектр методом Кухарского и Субашиева.

Результаты расчета концентрации свободных носителей заряда по формуле (1) представлены на рис. 3. Введение йода в PbTe резко повышает концентрацию электронов. У нелегированного образца концентрация дырок составила $p = 7,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а у твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$, даже при малом значении $x = 0,005$, концентрация свободных носителей почти в 20 раз больше, $n = 1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

При $x > 0,06$ концентрация электронов достигает предела $8,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и далее практически не меняется при введении йода, что может свидетельствовать либо о наступлении предела растворимости йода, либо о явлениях самокомпенсации или пиннинга уровня Ферми, характерных для соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ [9].

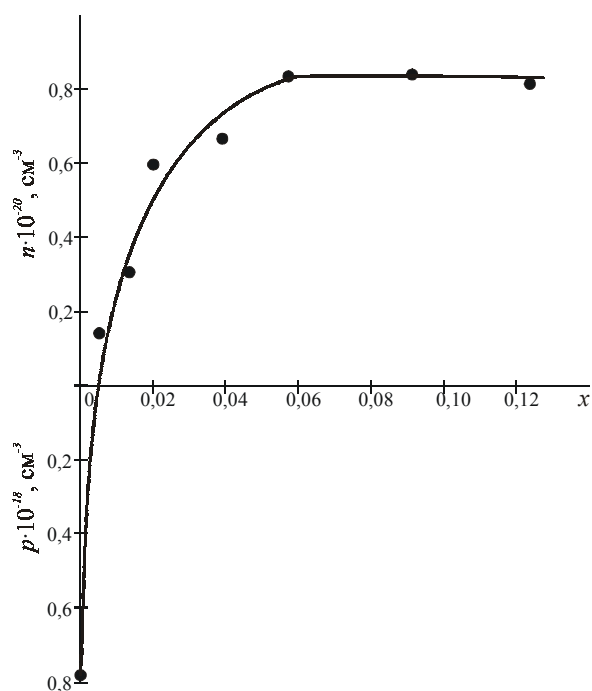


Рис. 3. Концентрация свободных носителей заряда в твердых растворах $PbTe_{1-x}I_x$ в зависимости от содержания йода.

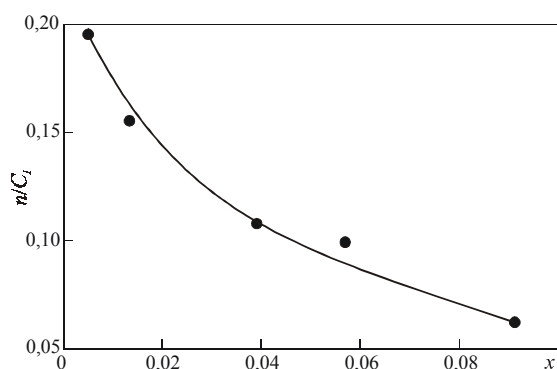


Рис. 4. Отношение концентрации свободных электронов n к концентрации введенной примеси йода C_I в твердых растворах $PbTe_{1-x}I_x$.

Эффективность легирования можно оценить через отношение концентрации свободных электронов n к концентрации введенных донорных атомов йода C_I . Как это уже многократно наблюдалось для различных твердых растворов на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ [9], концентрация свободных электронов оказалась в несколько раз меньше концентрации введенной примеси. Причем с ростом содержания йода это соотношение падает (рис. 4).

Время релаксации свободных носителей заряда убывает по мере роста их концентрации. У нелегированного $PbTe$ оно составляет 10^{-13} с, а у твердых

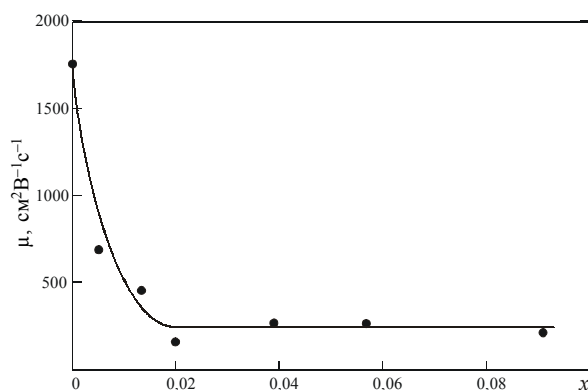


Рис. 5. Подвижность свободных носителей заряда в твердых растворах $PbTe_{1-x}I_x$ в зависимости от содержания йода.

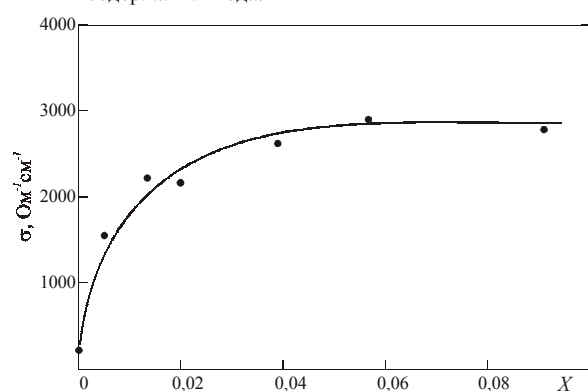


Рис. 6. Удельная электропроводность твердых растворов $PbTe_{1-x}I_x$.

растворов $PbTe_{1-x}I_x$, при $x > 0,02$ время релаксации перестает меняться и равно $1,5 \cdot 10^{-14}$ с.

Подвижность, рассчитанная по формуле (2), представлена на рис. 5. С ростом концентрации введенного йода подвижность падает, достигая минимального значения при $x = 0,02$, далее она не меняется при увеличении его содержания. Интересно отметить, что величина $x = 0,02$ соответствует завершению роста параметра кристаллической решетки твердых растворов $PbTe_{1-x}I_x$ по мере увеличения содержания йода [3].

Удельная электропроводность, рассчитанная по формуле (3), представлена на рис. 6. Электропроводность резко возрастает при введении йода, достигая предела при значении $x = 0,06$. При сопоставлении этого значения с результатами работ [3, 10] видно, что данная концентрация йода примерно соответствует пределу его растворимости в $PbTe$.

Выводы

Расчет электрофизических свойств твердых растворов $PbTe_{1-x}I_x$ из анализа спектров инфра-

красного отражения позволил определить удельную электропроводность, концентрацию, подвижность и время релаксации свободных носителей заряда. При увеличении концентрации йода электропроводность и концентрация электронов растут, достигая при $x = 0,06$ предельных значений $2850 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и $8,3\cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Время релаксации и подвижность падают, достигая при $x = 0,02$ минимального значения, $1,5\cdot 10^{-14} \text{ с}$ и $263 \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, соответственно.

Литература

1. Zogg H., Fach A., Maissen C. et al. Photovoltaic Lead-Chalcogenide on Silicon Infrared Sensor Arrays. *Optical Engineer*, 1994, v. 33, no. 5, p. 1440 – 1449.
2. Захарова И.Б., Зубкова Т.И., Немов С.А., и др. Фоточувствительные поликристаллические пленки компенсированного теллурида свинца $\text{PbTe}_{1-x}\text{Te}_x$. *Физика и техника полупроводников*. 1994, т. 28, вып. 10, с. 1802 – 1807.
3. Угай Я.А., Шаров М.К., Яценко О.Б. Зависимость параметра кристаллической решетки твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$ от содержания йода. *Неорганические материалы*, 2004, т. 40, 8, с. 925 – 927.
4. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1985, 264 с.
5. Зиненко В. И., Сорокин Б.П., Турчин П.П. Основы физики твердого тела. М.: Изд. физ-мат. лит., 2001, 336 с.
6. Кухарский А.А., Субашиев В.К. К вопросу об определении эффективной массы и времени релаксации носителей в полупроводниках по спектрам отражения света. *Физика и техника полупроводников*. 1970, т. 4, № 2, с. 287 – 293.
7. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS . М.: Наука, 1968, 383 с.
8. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца. *Физика и техника полупроводников*. 1997, т. 31. № 2, с. 217 – 220.
9. Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. *Физика и техника полупроводников*. 1994, т. 28, № 3, с. 369 – 393.
10. Шаров М.К., Яценко О.Б., Угай Я.А. Микротвердость и плотность твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{X}_x$ (X — Cl, Br, I). *Неорганические материалы*, 2006, т. 42, 7, с. 800 – 802.

Шаров Михаил Константинович — Воронежский государственный университет, химический факультет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и химии твердого тела.