

Плазменный резонанс в твердых растворах $Pb_{1-x}Ag_xTe$

© М.К. Шаров[†]

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 28 марта 2013 г. Принята к печати 27 июня 2013 г.)

При помощи измерения коэффициента отражения в области плазменного резонанса монокристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Ag_xTe$, где $x = 0.001-0.007$, рассчитана концентрация дырок и удельная электропроводность в зависимости от содержания серебра. Установлено, что плазменный минимум у всех образцов лежит в инфракрасной области и смещается в сторону коротких волн по мере роста содержания серебра. При этом возрастает концентрация дырок и удельная электропроводность.

1. Введение

Полупроводниковые материалы с дырочной и электронной проводимостью на основе $PbTe$ используются для изготовления фотодиодов и термоэлектрических элементов. Серебро в $PbTe$ проявляет акцепторные свойства [1,2]. Легирование им имеет множество технологических преимуществ по сравнению с другими акцепторными примесями, такими как щелочные металлы и таллий [3,4].

Контроль основных характеристик полупроводникового материала, таких как концентрация свободных носителей заряда и удельная электропроводность, может осуществляться зондовыми методами, а также различными бесконтактными методами. Одной из главных проблем при зондовых измерениях является создание омических контактов, недостаточно высокие характеристики которых могут привести к сильному искажению экспериментальных результатов. В такой ситуации хорошим решением являются оптические методы. Они в ряде случаев позволяют исследовать многие электрофизические свойства полупроводниковых материалов.

Цель данной работы заключается в применении явления плазменного резонанса в спектрах отражения для исследования электрофизических свойств твердых растворов $Pb_{1-x}Ag_xTe$ и сопоставление результатов с ранее полученными с помощью зондовых методов [2].

2. Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов для синтеза твердых растворов использовались особо чистые материалы корпорации Sigma-Aldrich: теллур элементарный (99.999%), металлический свинец (99.9995%) и металлическое серебро (99.99%), взятые в соотношениях, отвечающих формуле $Pb_{1-x}Ag_xTe$, где $x = 0.001-0.007$. Верхняя граница содержания серебра выбрана исходя из его растворимости в $PbTe$ при температуре отжига [5].

Сплавление компонентов и выращивание кристаллов проводились в вакуированных кварцевых ампулах методом направленной кристаллизации. После чего образцы отжигались в течение 12 ч при $700^\circ C$ с последующей

закалкой. Поверхность образцов подвергалась тщательной полировке механическими и химическими способами. После полировки шероховатость поверхности не превышала 0.1 мкм.

Контроль элементного состава осуществлялся методом локального рентгеноспектрального микроанализа с помощью приставки INCAx-sight для сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6380LV.

Измерение коэффициента отражения проводилось на инфракрасном спектрометре Фурье Vertex 70 при комнатной температуре.

В модели Кухарского и Субашиева [6] коэффициент отражения R в области плазменного резонанса является сложной функцией плазменной частоты ω_p , высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ , усредненного по энергии времени релаксации свободных носителей заряда τ и длины волны падающего излучения λ :

$$R = \frac{[F(a, b)G^{-1}(a, b) - \epsilon_\infty^{-1/2}]^2 + a^2F^{-2}(a, b)G^{-2}(a, b)}{[F(a, b)G^{-1}(a, b) + \epsilon_\infty^{-1/2}]^2 + a^2F^{-2}(a, b)G^{-2}(a, b)}, \quad (1)$$

$$F(a, b) = \left\{ [a^2(b^2 - 1) + 1]b + [(a^2(b^2 - 1) + 1)^2b^2 + a^2]^{1/2} \right\}^{1/2},$$

$$G(a, b) = [2b(a^2b^2 + 1)]^{1/2},$$

$$a = \omega_p \tau,$$

$$b = \frac{2\pi c}{\lambda \omega_p}.$$

В данном уравнении время релаксации τ считается независимым от энергии. Учет зависимости времени релаксации от энергии приводит к существенному усложнению математического аппарата. В то же время анализ, сделанный авторами данной математической модели, показал, что существенное отличие в спектрах от рассчитанных по уравнению (1) возникает только в случае рассеяния на ионизированных центрах. Однако, как известно из [7], при комнатной температуре рассеяние в $PbTe$ осуществляется преимущественно на акустических фонах.

[†] E-mail: Sharov-MK@mail.ru

Подбор соответствующих переменных и сопоставление расчетного спектра с экспериментальным позволяет определить концентрацию свободных носителей заряда p и удельную электропроводность σ по формулам (2) и (3) соответственно [6]:

$$p = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^* \omega_p^2}{q_0^2}, \quad (2)$$

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \omega_p^2 \tau, \quad (3)$$

где q_0 — заряд электрона, m^* — эффективная масса свободных носителей заряда, ε_0 — электрическая постоянная.

По данным [7], величина высокочастотной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_\infty = 33$. Вопрос об эффективной массе электронов и дырок в PbTe до сих пор остается не до конца решенным. По данным [8], эффективные массы электронов и дырок при одинаковых уровнях заполнения зон почти равны и составляют $0.22m_0$ при 300 К. Спектры отражения в области плазменного резонанса для образцов электронного и дырочного типа аналогичны, поскольку степень неквадратичности в зоне проводимости и валентной зоне почти одинакова.

3. Экспериментальные результаты

В соответствии с данными работы [2], все образцы, использованные в настоящей работе, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$, где $x = 0.001-0.007$, а также нелегированный PbTe имели дырочный тип проводимости. У нелегированных кристаллов PbTe и твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ плазменный минимум в спектрах отражения наблюдается в ИК области (рис. 1). С увеличением содержания

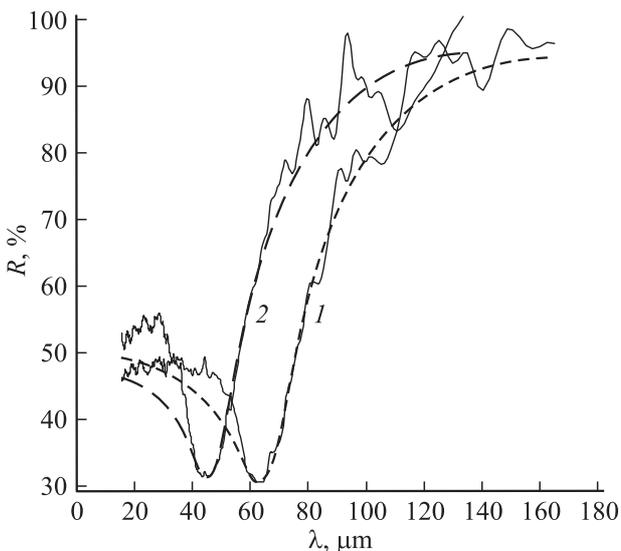


Рис. 1. Коэффициент ИК отражения R в области плазменного резонанса твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$: 1 — нелегированный PbTe, 2 — $x = 0.0057$. Сплошные кривые — эксперимент, пунктир — расчетный спектр методом Кухарского и Субашиева.

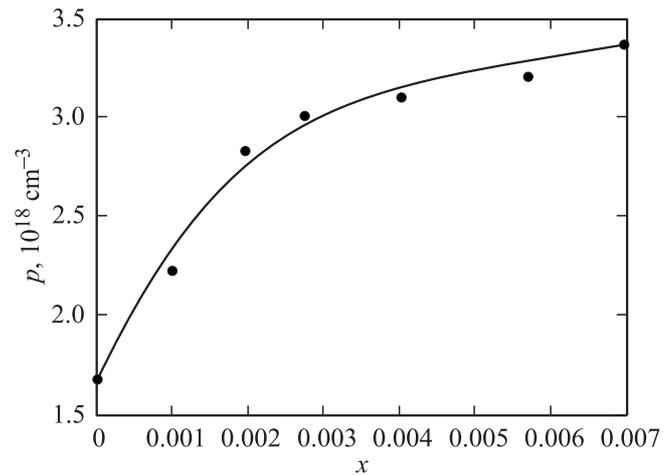


Рис. 2. Зависимость концентрации дырок в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ от содержания серебра x , полученная по спектрам ИК отражения.

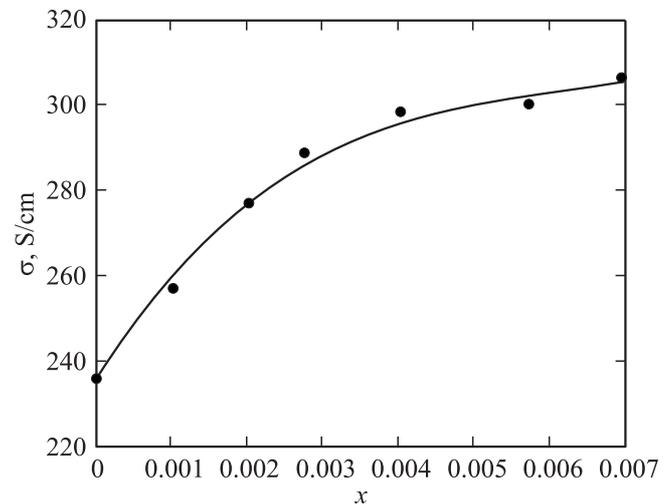


Рис. 3. Удельная электропроводность σ твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ в зависимости от содержания серебра x , полученная из спектров ИК отражения.

серебра плазменный минимум смещается в сторону более коротких волн, что свидетельствует об увеличении концентрации свободных носителей заряда. В то же время смещение плазменного минимума не очень велико, и в целом вид спектров образцов, легированных серебром, схож со спектрами ИК отражения нелегированного PbTe в области плазменного резонанса.

Расчет теоретического спектра отражения методом Кухарского и Субашиева по уравнению (1) показал достаточно близкие к эксперименту кривые (рис. 1).

Результаты расчета концентрации свободных носителей заряда по формуле (2) представлены на рис. 2. Полученная из ИК спектра зависимость концентрации дырок от содержания серебра оказалась весьма близкой к полученной из измерений термоэдс [2], но все же первый метод дал величины в среднем в 1.5 раза большие, чем второй.

Удельная электропроводность, рассчитанная по формуле (3), представлена на рис. 3. Из этого рисунка видно, что по мере роста содержания серебра скорость возрастания удельной электропроводности $d\sigma/dx$ падает. Это связано как с замедлением скорости возрастания концентрации дырок dp/dx (рис. 2), так и с уменьшением времени релаксации по мере роста содержания серебра. Последний фактор можно объяснить тем, что рассеяние дырок в твердых растворах возрастает гораздо быстрее при малых концентрациях примеси, чем при достаточно большом ее содержании.

Сопоставление этих величин с результатами, полученными с помощью 4-зондового метода [2], показало, что оптические измерения дали значения удельной электропроводности примерно в 1.5 раза выше, чем зондовые. Причина этого, возможно, в том, что в зондовых методах помимо контактных явлений большую роль играют дефекты типа трещин, раковин, границ зерен и т.п., а спектр ИК отражения почти не чувствителен к таким дефектам, в нем главную роль играют концентрация свободных носителей заряда и их время релаксации.

4. Заключение

Исследование электрофизических свойств твердых растворов $Pb_{1-x}Ag_xTe$ при помощи измерения коэффициента отражения в области плазменного резонанса является эффективным методом и дает достаточно хорошую корреляцию с зондовыми измерениями [2]. Кроме того, он имеет ряд преимуществ, таких как отсутствие проблемы подбора омических контактов, нечувствительность к различного рода двух- и трехмерным дефектам, высокую точность и воспроизводимость.

Список литературы

- [1] М.К. Житинская, С.В. Колодка, С.А. Немов. ФТП, **24** (2), 292 (1990).
- [2] М.К. Шаров. ФТП, **46** (5), 613 (2012).
- [3] Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, **43** (9), 1195 (2009).
- [4] М.К. Житинская, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТТ, **40** (7), 1206 (1998).
- [5] М.К. Шаров. Неорг. матер., **44** (6), 659 (2008).
- [6] А.А. Кухарский, В.К. Субашиев. ФТП, **4** (2) 287 (1970).
- [7] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца* $PbTe$, $PbSe$, PbS (М., Наука, 1968).
- [8] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор Т.А. Полянская

Plasma resonance of solid solutions $Pb_{1-x}Ag_xTe$

M.K. Sharov

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract Plasma resonance of single crystals of solid solutions $Pb_{1-x}Ag_xTe$, at $x = 0.001-0.007$, is used to measure hole density and electrical conductivity as a function of the silver concentration. It is found that the plasma minimum in all samples is in the infrared region and is shifted to shorter wavelengths with increasing silver concentration. It results in increasing the hole density and electrical conductivity.