

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ СЕРЕБРА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА

О. В. Александров, Ю. И. Горина, Г. А. Калужная,  
К. В. Киселева, С. Н. Прусенков, Буй-Тхи-Ньи <sup>✉</sup>

УДК 621.382

Исследовано влияние примеси Ag в интервале концентраций  $2 \cdot 10^{16}$  —  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> на электрические свойства монокристаллов PbTe. Показано, что Ag нельзя рассматривать как простую акцепторную примесь, а следует предположить существование сложного механизма взаимодействия атомов серебра с вакансионной подсистемой кристаллической решетки PbTe.

Известно, что легирование является одним из путей повышения надежности работы оптоэлектронных приборов на основе узкозонных полупроводников A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>, электрические свойства которых определяются вакансиями на местах Me (p-типа) или халькогена (n-типа). В связи с этим ранее нами были изучены процессы легирования PbTe и Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te примесями n-типа (Bi, In), а затем выращены легированные монокристаллы и эпитаксиальные лазерные структуры на их основе [1,2]. В настоящей работе с целью создания монокристаллов PbTe с устойчивым p-типом проводимости исследовано влияние легирующей примеси Ag на электрические и структурные свойства этого узкозонного полупроводника.

Поведение Ag в PbTe изучалось в работах [3-6]. В [3] объектами исследования были спеченные поликристаллические образцы PbTe с содержанием серебра в интервале от  $0,4 \cdot 10^{19}$  до  $2,8 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. В остальных работах исследовались монокристаллы

<sup>✉</sup> Физический институт, г. Ханой, Вьетнам.

PbTe, полученные методом Бриджмена из расплава, с концентрацией серебра  $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Следует отметить, что в перечисленных работах, кроме /5/, не определялось содержание Ag в исследуемых образцах и количество легирующей примеси в них приравнивалось к ее содержанию в исходной шихте. Согласно цитируемым работам примесь Ag в PbTe является либо акцепторной примесью /3,5,6/, либо ведет себя амфотерным образом в зависимости от типа собственных дефектов материала: проявляет донорные свойства в насыщенном свинцом n-PbTe и акцепторные в насыщенном теллуром p-PbTe /4/. Во всех работах был сделан вывод о том, что число электрически активных носителей в легированном серебром PbTe практически совпадает с числом введенных атомов Ag.

В настоящей работе монокристаллы PbTe, нелегированные и легированные серебром, были получены из газовой фазы при температуре роста 700–800 °C. Введение Ag или AgTe осуществлялось в процессах кристаллизации, длительность каждого из которых составляла 100 часов. Количество серебра, вводившегося в исходную шихту, указано в табл. I. Выращенные объемные кристаллы длиной до 20 мм и диаметром до 12 мм состояли из одного или нескольких монокристаллических блоков. Для повышения надежности результатов все процессы выращивания монокристаллов дублировались.

В отличие от /3,4,6/ в настоящей работе было определено содержание серебра в полученных монокристаллах. Для этого сначала был использован метод локального рентгеноспектрального анализа, чувствительность которого к исследуемому элементу Ag была доведена до 0,1 ат%. Эксперименты, выполненные в шаговом режиме с большим статистическим набором импульсов в каждой исследуемой точке, показали, что количество вошедшего в монокристаллы серебра во всех случаях меньше чувствительности указанного метода. В связи с этим был применен метод количественного спектрального анализа, чувствительность которого к серебру составляла  $5 \cdot 10^{-5}$  ат%, при точности 10–20% от измеряемой величины. Результаты определения этим методом концентрации Ag в монокристаллах PbTe приведены в табл. I. Снижение на несколько порядков уровня концентрации серебра ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  -

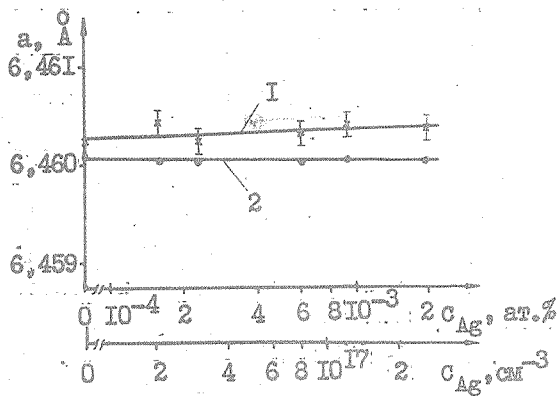
Таблица I

Некоторые параметры ртуте с серебром при 77 К и при 300 К

Содержание Ag, ат. %	тип кристалл	тип проводимости		Удельное сопр., Ом·см		Концентрация носителей заряда, см <sup>-3</sup>		Подвижность носителей зар., см <sup>2</sup> /В·с	
		300 К	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К
0	0	p	n	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{13}$	$3,2 \cdot 10^{18}$	$6,5 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^3$
0,1	$1,55 \cdot 10^{-4}$	n	n	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{17}$	-	$4,8 \cdot 10^4$
0,2	$2,17 \cdot 10^{-4}$	p	p	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{18}$	$2,7 \cdot 10^{18}$	$7,1 \cdot 10^2$	$9,2 \cdot 10^2$
0,3	$4,65 \cdot 10^{-4}$	p	p	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$
0,4	$9,31 \cdot 10^{-4}$	p	p	-	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$2,15 \cdot 10^{18}$	-	$2,9 \cdot 10^3$
0,8	$1,86 \cdot 10^{-3}$	p	-	$4,62 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{18}$	$8,8 \cdot 10^2$	$2,24 \cdot 10^3$
I	$1,86 \cdot 10^{-3}$	p	p	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{18}$	$4,1 \cdot 10^{18}$	$5,5 \cdot 10^2$	$8,3 \cdot 10^3$

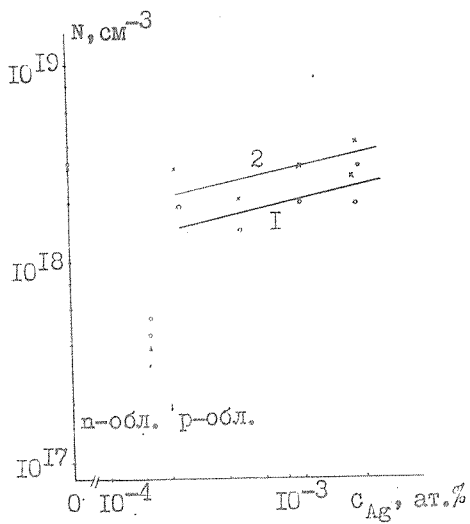
$1,9 \cdot 10^{-3}$  ат%) в монокристаллах PbTe по сравнению с концентрацией этой примеси в исходной шихте (см. табл. I), объясняется малой упругостью паров Ag в газовой фазе во время роста кристаллов.

Параметр  $a$  кубической кристаллической решетки исходных (нелегированных) и легированных серебром монокристаллов PbTe измерялся на поверхностях сколов  $\{100\}$  по стандартной дифрактометрической методике на установке ДРОН-2 с точностью  $\pm 0,0005 \text{ \AA}$ . Уточненное значение параметра  $a$  для каждого исследуемого кристалла определялось двумя способами: по рефлексу (800) и путем экстраполяции величин  $a$ , вычисленных по дифракционными рефлексами (200), (400), (600) и (800), по функции  $0,5 |(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)|$  при  $\theta \rightarrow 90^\circ$ , где  $\theta$  - угол дифракции. Полученные результаты приведены на рис. I.

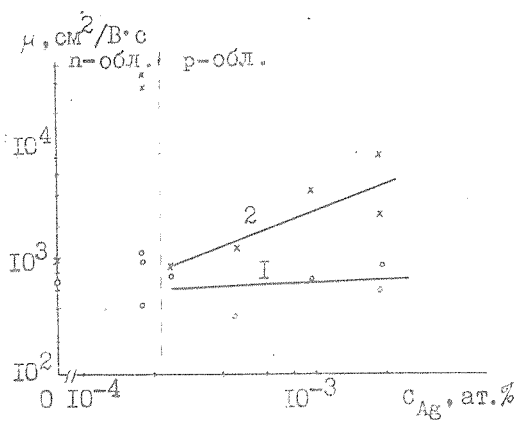


Р и с. I. Зависимости параметра кристаллической решетки  $a$  от содержания Ag в кристаллах PbTe определенные по рефлексу (800) и путем экстраполяции  $\theta \rightarrow 90^\circ$  (кривые I и 2 соответственно)

Электрические свойства кристаллов исследовались методом Холла при 300 и 77 К. Зависимости рассчитанных величин концентрации носителей и их подвижности от содержания серебра в кристаллах представлены на рис. 2 и 3 соответственно.



Р и с. 2. Зависимости холловской концентрации носителей от содержания Ag в кристаллах BiTe при 300 К (1) и 77 К (2)



Р и с. 3. Зависимости подвижности носителей от содержания Ag в кристаллах BiTe при 300 К (1) и 77 К (2)

Как видно из приведенных в табл. I и на рис. 2,3 экспериментальных результатов, при содержании серебра  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  кристаллы  $\text{PbTe}$  имеют устойчивый n-тип проводимости с концентрацией доноров  $(3-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  вне зависимости от типа проводимости выращенных в тех же условиях нелегированных кристаллов  $\text{PbTe}$ . Следует отметить, что в этом легированном материале концентрация носителей на порядок ниже, а подвижность на полтора порядка выше по сравнению с такими же характеристиками исходного (нелегированного) материала. Все кристаллы с большим содержанием  $\text{Ag}$  имеют p-тип проводимости; при увеличении концентрации  $\text{Ag}$  от  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  концентрация дырок и подвижность при температуре 77 К возрастают от  $2 \cdot 10^{18}$  до  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и от  $1 \cdot 10^3$  до  $8 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  соответственно.

Указанные изменения электрических свойств  $\text{PbTe}$  с  $\text{Ag}$  не сопровождаются (в пределах точности эксперимента) изменением параметра кристаллической решетки во всем исследованном интервале легирования (см. рис. I), что является следствием низкого уровня легирования ( $2 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), а также близостью ионных радиусов  $\text{Ag}^+$  (1,13 Å) и  $\text{Pb}^{2+}$  (1,26 Å).

Таким образом, в настоящей работе установлено, что уровень изменения концентрации носителей заряда — дырок в легированном серебром теллуриде свинца, по крайней мере, на порядок превышает уровень изменения концентрации самой легирующей примеси. В этом случае примесь  $\text{Ag}$  нельзя рассматривать как простую акцепторную примесь, и для объяснения полученных экспериментальных результатов следует предположить существование более сложного механизма взаимодействия атомов серебра с вакансионной подсистемой кристаллической решетки  $\text{PbTe}$ . Образование n-типа проводимости при низком уровне легирования можно интерпретировать скорее как результат изменения степени компенсации материала на уровне неконтролируемых примесей, а не как результат донорного действия серебра.

Поступила в редакцию  
3 марта 1981 г.

## Л и т е р а т у р а

1. О. В. Александров и др., изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 14, № 7, 1277 (1978).
2. Ю. И. Горина и др., ФТТ, 13, вып. 2, 305 (1979).
3. Т. Л. Ковальчик, Ю. П. Маслаковец, УТФ, 26, вып. II, 2417 (1956).
4. A. J. Strauss, Journ. Electron. Mater., 2, N 4, 553 (1973).
5. V. Fano, G. Mignoni, B. Pergolari, Mater. Chemistry, 4, 507 (1979).
6. L. D. Borisova, S. K. Dimitrova, Phys. Stat. Sol., 61, N 1, K25 (1980).