

CZU: 537.311.322

DISTRIBUȚIA IMPURITĂȚII DE Ga ÎN CRISTALELE PbTe CRESCUTE PRIN METODA DE SUBLIMARE ZONALĂ

Nicorici V.^{1*}, Chetruș P.¹, Nicorici A.²

¹Universitatea de Stat din Moldova, str. Alexei Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova

²Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”, AȘM, str. Academiei, 3/3, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova

*e-mail: vnicorici@yahoo.com

În lucrarea dată sunt prezentate rezultatele cercetărilor fenomenelor de transport în calcogenidele de plumb dopate cu Ga ($N_{Ga} = 0,5$ at. %) în procesul de creștere prin metoda sublimării zonale. Eșantioanele studiate spre deosebire de cristalele PbTe nedopate aveau conductibilitate electrică de tip n . Lungimea cristalelor crescute a fost de 5-6 cm, având concentrația electronilor de la $2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (segmentul inițial) până la $6,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (segmentul final). În eșantionul cu $N_{Ga} = 0,5$ at.% concentrația electronilor practic nu depinde de temperatură, ceea ce este legat cu fixarea nivelului Fermi. Cristalele au fost supuse tratamentului termic (la 540°C și la 650°C) cu cercetarea intermediară a proprietăților galvanomagnetice. Tratarea la 540°C duce la micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină cu 2-3 ordine de mărime (până la $1,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) și creșterea mobilității lor până la $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (la 80K). Tratarea la 650°C modifică tipul conductibilității electrice din n - în p -tip și micșorează mobilitatea purtătorilor de sarcină până la $\sim 9000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Cuvintele-cheie: cristalele PbTe cu banda interzisă îngustă, impuritatea de Ga, proprietățile galvanomagnetice, tratarea termică.

The results of the investigations of charge flow phenomena in Ga doped lead chalcogenides ($N_{Ga} = 0.5$ at. %) during the growth process by zone sublimation are presented in the given paper. The studied samples unlike of undoped PbTe crystals had the n -type electrical conductivity. The grown crystal length was of 5-6 cm, at this the electron concentration varied in the limits from $2.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (the initial segment) to $6.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (the final segment). In the sample with $N_{Ga} = 0,5$ at. % the electrons concentration practically does not depend on temperature (i.e. the pinning of the Fermi level is observed). The crystals were subjected to thermal treating (at 540°C and 650°C) with the intermediate investigation of galvano-magnetic properties. The annealing at 540°C decreases the charge carriers concentration by 2-3 orders of magnitude and allows to decrease the electron concentration to $1,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and to increase their mobility to $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (at 80K). The annealing at 650°C changes electrical conductivity type from n - to p -type and decreases the holes mobility (up to $\sim 9000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$).

Keywords: narrow-gap PbTe crystals, impurity of Ga, galvanomagnetic properties, isothermal annealing.

INTRODUCERE

Compușii calcogenici de plumb (PbTe, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) reprezintă materialele de perspectivă pentru optoelectronica din domeniul infraroșu al spectrului [1]. Aceste materiale cu banda interzisă îngustă pot folosite cu succes ca corp de lucru a laserelor, termogeneratoarelor, traductoarelor tenso-metrice, termovizoarelor, detectoarelor sensibile într-un interval destul de larg al spectrului de la lungimile de undă $1 \mu\text{m}$ până la $40 \mu\text{m}$.

Cristalele de PbTe nedopate ca regulă au conductibilitatea de tip- p cu concentrația înaltă a golurilor $p \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [2], ce este legat cu existența defectelor proprii, și anume, vacanțelor de plumb în rețeaua cristalină. Doparea semiconductoarelor de tip $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ cu impuritățile din grupul III al Sistemului Periodic [3] duce la apariția anumitor proprietăți ce survin datorită formării nivelelor impuritate adânci și rezonante ale electronilor. Un efect comun se dovedește a fi stabilizarea potențialului chimic pe nivelele

impuritate. Însă proprietățile electrice ale semiconductorului dopat cu diferite elementele din grupul III, se dovedesc a fi diferite. Mai mult decât atât, introducerea uneia și aceleiași impurități din grupul III în diferite substanțe din acest grup nu dau rezultate analogice. Diferența dintre proprietăți depinde de regiunea spectrului energetic unde se află nivelele impuritate. Astfel, indiul în PbTe și alți compuși calcogenici de plumb creează în apropierea marginii benzii de conducție niște stări energetice, potențialul chimic al cărora se stabilizează în această regiune al spectrului energetic și de aceea indiul se consideră ca o impuritate donoare în PbTe. Comportarea impurității donoare de galiu în compușii binari PbTe este studiată cu mult mai puțin, proprietățile cristalelor dopate în procesul de creștere nu întotdeauna corespund cerințelor necesare [4], ceea ce poate fi legat cu distribuția neomogenă a galiului de-a lungul cristalului crescut.

PROCEDURI EXPERIMENTALE

Cristalele PbTe:Ga au fost crescute prin metoda sublimării zonale. Concentrația galiului în lingoul sintetizat constituia 0,5 % at. Mai întâi de-a lungul lingoului, care avea lungimea 5 – 6 cm, în direcția de creștere a cristalului au fost tăiate plachete (grosimea plachetelor ~ 2,5 mm), din care ulterior au fost obținute eșantioane în forma de paralelipiped. Numerotarea cristalelor cercetate 1, 7 și 9 corespund numerelor plachetelor tăiate de-a lungul lingoului. Pentru măsurarea proprietăților galvanomagnetice (efectul Hall și conductibilitatea) a fost folosită metoda cu 4 sonde. Coeficientul Hall și concentrația purtătorilor de sarcină au fost calculate conform expresiilor corespunzătoare

$$R_H = \frac{U_H \cdot d}{I \cdot B}$$

și

$$n = \frac{1}{e R_H},$$

unde U_H – este diferența de potențial Hall, ce apare în cristal la aplicarea cîmpului magnetic cu inducția B și trecerea curentului de-a lungul probei cu intensitatea I , d este grosimea probei în sensul de aplicare al cîmpului magnetic. Toate valorile mărimilor măsurate au fost registrate la instalația, care este conectată la PC prin interfață.

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETĂRI

În intervalul de temperaturi 80-400 K au fost cercetate dependențele concentrației, conductibilității și mobilității purtătorilor de sarcină de temperatură. Toate probele erau de tip-n, ce este legat cu doparea cu impuritatea donoare – galiu. Dependența concentrației purtătorilor de sarcină de temperatura pentru toate trei probe este reprezentată în fig. 1.

Se observă că în cristalele studiate concentrația practic nu depinde de temperatură în tot intervalul de temperaturi cercetat. Se observă, că eșantionul 1, tăiat de la începutul cristalului are concentrația electronilor mai mare, decât în eșantioanele tăiate de la capătul lui. Putem considera, că există distribuția galiului de-a lungul

cristalului, deci în timpul creșterii monocristalelor porțiunile inițiale ale lingoului sunt îmbogațite cu galiu. Aceasta indică, că coeficientul de segregare a galiului în PbTe $k > 1$. Deoarece probele sunt de tip-n, rezultă că anume impuritatea de Ga duce la apariția concentrației înalte a electronilor.

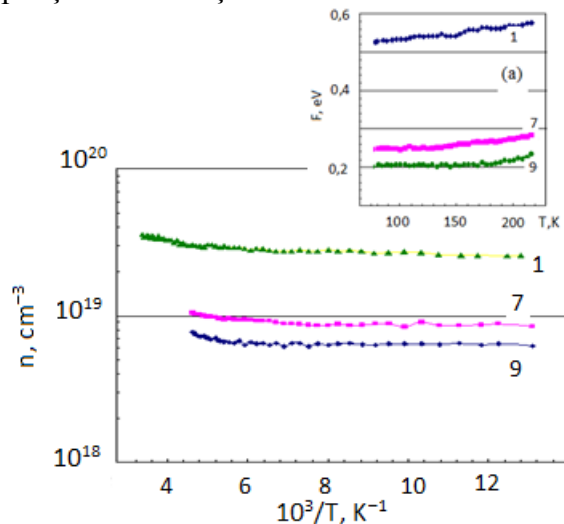


Fig. 1. Dependența concentrației de temperatură, n (80K): 1–2,7·10¹⁹ cm⁻³; 7–8,7·10¹⁸ cm⁻³; 9 – 6,4·10¹⁸ cm⁻³; (a) – poziția nivelului Fermi

Este cunoscut, că concentrația purtătorilor de sarcină slab depinde de temperatură, dacă gazul electronic este degenerat. Pentru a analiza acest fapt a fost calculată poziția nivelului Fermi în toate trei probe. Pentru calculele s-a folosit expresia [6]:

$$n = \frac{2(m_n kT)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \eta^{3/2},$$

unde m_n –este masa efectivă a electronilor ($m_n=0,06m_0$); $\eta=F/k_0T$ – nivelul Fermi raportat la temperatura. Este cunoscut, că valoarea pozitivă a nivelului Fermi F ($\eta>0$) indică că gazul electronic este degenerat, ceea ce înseamnă că nivelul Fermi se află în benzile fundamentale. Utilizînd aceasta expresie a fost calculată valoarea energiei nivelului Fermi F în toate trei cristale studiate (fig. 1 (a)), care la temperatura 80 K pentru cristalele 1, 7 și 9 este egală cu 0,54 eV, 0,25 eV și 0,20 eV, corespunzător. Se poate observa, că nivelul Fermi se află adînc ($\eta > 10$) în banda de conducție și cu creșterea temperaturii gradul de degenerare se mărește, ce se explică prin deplasarea slabă a nivelului Fermi în banda de conducție.

Luând în considerație; că gazul electronic este degenerat se poate aștepta ca dependența conductibilității de temperatură să aibă un caracter metalic. Într-adevăr (fig. 2) cu creșterea temperaturii conductibilitatea σ scade.

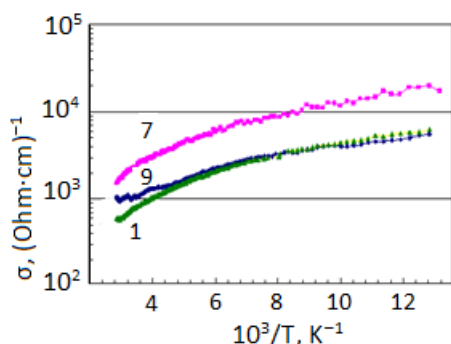


Fig. 2. Dependenta conductibilității de temperatură

Conform teoriei $\sigma = e \cdot n \cdot \mu$, reese că asupra dependenței conductibilității de temperatură influențează sau dependența concentrației n de temperatură sau dependența mobilității μ de temperatură. Deoarece în cristalele cercetate concentrația depinde foarte slab de temperatură, rezultă, că asupra dependenței conductibilității de temperatură în aceste probe influențează dependența mobilității de temperatură. Menționăm, că în toate cristalele cercetate cu creșterea temperaturii conductibilitatea scade slab și forma curbelor este identică. Se observă numai diferența în valorile a conductibilității în probele diferite, ce este legat cu existența distribuției galiului de-a lungul lingoului.

Valoarea mobilității Hall a electronilor a fost calculată reieșind din rezultatele măsurării efectului Hall și a conductibilității $\mu = R_H \cdot \sigma$. În intervalul de temperaturi 80-200 K cu creșterea temperaturii mobilitatea se micșorează (fig. 3) și dependența $\mu(T)$ în coordonatele logaritmice este aproape liniară, ce ne vorbește despre variația mobilității conform legii $\mu \sim T^v$.

Pentru toate probele panta dependențelor mobilității de temperatură este practic aceeași și coeficientul v este egal cu $-1,8$. Este cunoscut, că în cazul împrăstierii purtătorilor de sarcină pe fononii acustici acest coeficient este $v = -1,5$. În cazul dat dependența $\mu(T)$ este mai puternică, ce este legat cu suprapunerea dependenței masei efective de temperatură în cristalele PbTe conform expresiei $m_n \sim T^{5/2}$.

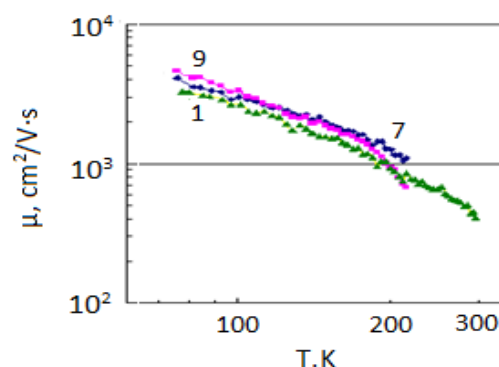


Fig. 3. Dependenta mobilității purtătorilor de sarcină de temperatură

După măsurări cristalele obținute din placheta 7 au fost supuse unei tratări termice cu scopul micșorării concentrației electronilor. Tratarea termică a fost efectuată timp de o sută de ore la temperatura de 540 °C, apoi cristalele au fost măsurate și supuse tratării ulterioare în timp de 120 de ore la temperatura de 650 °C. Tratarea termică a fost efectuată în atmosfera de hidrogen. După tratarea termică la 650 °C pe suprafața cristalelor s-au format niște adâncituri în forma de piramide-figurile de corodare, ce a fost observat la cercetările metalografice. Rezultă, că în timpul tratării termice a avut loc corodarea termică, care predomină în punctele, unde au existat niște dislocații sau altele defecte. Forma piramidală a acestor figuri formate la suprafața probei sub acțiunea temperaturii demonstrează că cristalele sunt tăiate în direcția cristalografică [110]. Menționăm, că cristalele PbTe au structura cristalină cubică de tip NaCl.

Înainte de măsurare probele au fost prelucrate mecanic și chimic în același mod ca și la pregătirea probelor pentru măsurători inițiale. S-a stabilit, că în urma tratării termice la 650 °C cristalele PbTe:Ga și-au schimbat tipul de conductibilitate din n-tip în p-tip. Aceasta poate fi legat atât cu evaporarea galiului, cât și plumbului în timpul tratării termice, ce depinde de presiunea vaporilor saturați a acestor substanțe. Evaporarea atomilor de Pb este mai puțin posibilă, deoarece presiunea vaporilor saturați a s-a micșorat, ce corespunde presupunerii noastre despre comportarea atomilor de galiu în rețeaua cristalină în timpul tratării.

În domeniul de temperaturi joase în dependența concentrației purtătorilor de plumbului este cu mult mai mare decât cea de

Ga. De aceea considerăm, că pînă la tratarea termică galiul se află între nodurile rețelei cristaline și fiind electric activ eliberează cîte 3 electroni-donori. La tratarea termică atomul de galiu intră în nodul rețelei cristaline, ocupînd locul vacant de Pb și în rezultat se micșorează activitatea lui donoare. Din fig. 4, unde sunt prezentate dependențele concentrației de temperatură se observă, că în urma primii tratări termice concentrația brusc sarcină de temperatură există o regiune liniară, ce are un caracter activant. A fost evaluată energia de activare în aceasta regiunea și obținută mărimea 40 meV, iar în regiunea temperaturilor ridicate energia de activare este aproximativ 0,15 eV, ce indică trecerea la conductibilitatea intrinsecă. Tratarea la temperatura 650⁰C practic nu schimbă concentrația purtătorilor de sarcină, însă dispare domeniul cu creșterea concentrației la temperaturi joase. Pentru cristalele tratate termic la 650⁰C energia de activare calculată are valori mari și este egală cu 0,34 eV. Se poate considera, că la tratarea termică la temperatura înaltă atomii de galiu întrînd în rețeaua cristalină a compusului binar PbTe formează un aliaj nou ternar Pb_{1-x}Ga_xTe, ce are banda interzisă mai lată, decît PbTe.

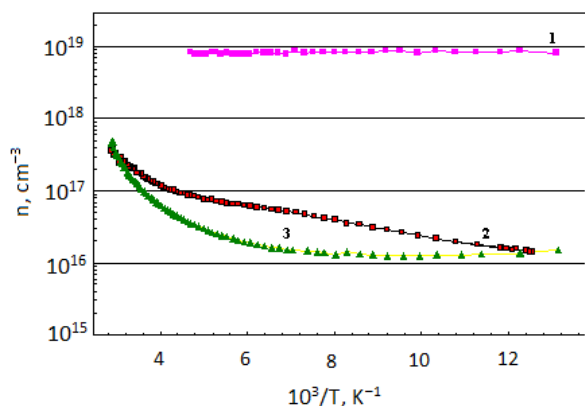


Fig. 4. Dependenta concentrației purtătorilor de sarcină de temperatură în eșantionul 7: 1 – înainte de tratare; 2 – după tratarea la T= 540⁰C; 3 – după tratarea la T= 550⁰C.

Dependenta conductibilității de temperatură este reprezentată în fig. 5. de unde observăm că și valorile conductibilității nu numai au scăzut în urma tratării termice, dar puțin s-a schimbat și forma curbelor, și anume a apărut regiune cu creșterea conductibilității.

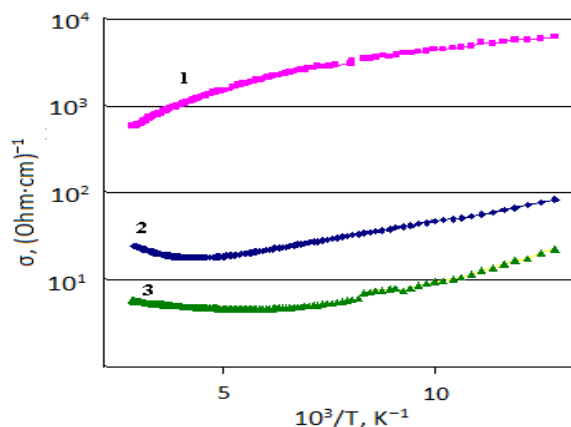


Fig. 5. Dependenta conductibilității de temperatură în eșantionul 7: 1 – înainte de tratare; 2 – după tratarea la T= 540⁰C; 3 – după tratarea la T= 550⁰C.

Dacă concentrația în urma a două tratări practic nu se schimbă, conductibilitatea după fiecare tratare termică se micșorează cu aproximativ 3 ordine de mărime. Cea mai mare valoare a mobilității, care constituie ~ 3·10⁴ cm²/V·s (80 K) a fost obținută după tratare la temperatura de 540⁰C. Apoi, tratarea la temperatura 650⁰C duce la micșorarea mobilității pînă la 9200 cm²/V·s (80 K), ce de asemenea poate fi explicată prin apariția unui aliaj nou.

CONCLUZII

- Eșantioanele de Pb:Ga au conductibilitate de *n*-tip, ce confirmă caracterul donor al impurității de Ga.
- După creșterea cristalelor prin metoda sublimării zonale se observă distribuția galiului de-a lungul lingoului, concentrațiile electronilor la porțiunile inițiale este mai mare decît la cele finale aproape cu un ordin de mărime, ce indică că coeficientul de segregare $k > 1$.
- Se poate considera, că pînă la tratarea termică galiul se află între nodurile rețelei cristaline și fiind electric activ eliberează cîte 3 electroni-donori. La tratarea termică atomul de galiu intră în nodul rețelei, ocupînd locul vacant de Pb și în rezultat se micșorează activitatea lui donoare.
- Tratarea la temperatura de 540⁰C permite de a micșora concentrația electronilor pînă la 1,4·10¹⁶ cm⁻³ și de a mări mobilitatea pînă la ~ 3·10⁴ cm²/V·s la temperatura de 80 K.

BIBLIOGRAFIE

1. Кайданов В.И., Равич Ю.И. УФН, 145 (1), 1985, с. 51-86.
2. Равич Ю.И., Немов С.А. ФТП, 36 (1), 2002, с. 3-23.
3. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. УФН, 172 (8), 2002, с. 875-906.
4. Мустафаев Н.Б., Багиева Г.З., Ахмедова Г.А., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш. ФТП, 43 (2), 2009, с.149-151.
5. Долженко Д.Е., Демин В.Н., Иванчик И.И., Хохлов Д.Р. ФТП, 34 (10), 2000, с. 1194-1196.
6. Аскеров Б. Кинетические эффекты в полупроводниках. Ленинград: Наука, 1970, 304 с.

Prezentat la redacție la 8 mai 2015