

©1994 г.

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ $\text{PbTe}$ И $(\text{PbSn})\text{Te}$

А.М.Яфясов

Институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете,  
198904, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 25 июня 1993 г. Принята к печати 1 ноября 1993 г.)

Экспериментально методом эффекта поля в электролитах исследованы электронные и зонные параметры  $\text{PbTe}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  с  $x = 0.20, 0.25, 0.30$ . Определены значения ширины запрещенной зоны, эффективных масс плотностей электронных и дырочных состояний на поверхности в области пространственного заряда этих материалов. Показано, что в приповерхностном объеме  $\text{PbTe}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  закон дисперсии разрешенных зон может быть удовлетворительно описан в рамках параболической модели.

В последние годы особый интерес к теллуриду свинца  $\text{PbTe}$  обусловлен его использованием в качестве составного компонента при синтезе непрерывных твердых растворов  $(\text{PbSn})\text{Te}$  (COT), которые являются перспективными материалами при создании поверхностно-барьерных фоточувствительных ИК-приемников [1] и многослойных пленочных гетеролазеров [2]. В то же время поверхностные свойства этих бинарных и тройных соединений исследованы мало. В значительной степени это связано с методическими и техническими трудностями применения традиционных электрофизических методик, основанных на формировании с этими материалами качественных структур металл-полупроводник и металл-диэлектрик-полупроводник.

Цель настоящей работы — исследование электронных свойств области пространственного заряда (ОПЗ) на поверхности  $\text{PbTe}$  и COT в зависимости от стехиометрического состава  $x$  компонентов свинца и олова в тройном соединении  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . Для этих исследований был использован метод эффекта поля (ЭП) в электролитах [3,4].

Для исследования бинарных полупроводников  $\text{PbTe}$  были выбраны монокристаллы с собственной проводимостью. Вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики (ВАХ) межфазной границы (МФГ) полупроводник-электролит измерялись при потенциостатическом задании электродного потенциала  $V$ . Анализ данных эффекта поля позволил установить, что типичным для материалов  $\text{PbTe}$  в контакте с

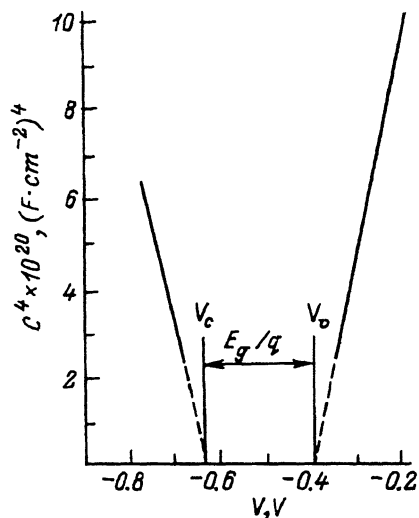


Рис. 1. Анализ вольт-фарадных зависимостей, измеренных в системе *i*-PbTe-электролит, *pH* = 11, *f* = 100 кГц, *dV/dt* = 70 мВ/с.

водным электролитом на основе калиевых солей при *pH* = 11 является *p*-тип проводимости их поверхности в неполяризованном состоянии (плотность тока  $j \rightarrow 0$ ). Оценка величины концентрации свободных носителей заряда по величине емкости в минимуме вольт-фарадной зависимости совпадает с данными независимых холловских измерений при комнатной температуре и с литературными данными [1], приведенными в таблице. Из анализа вольт-фарадных зависимостей при напряжениях *V*, соответствующих сильному вырождению электронного и дырочного газов на поверхности PbTe по методике, предложенной в работе [4], следует, что закон дисперсии разрешенных зон в приповерхностном объеме PbTe является параболическим. При экстерполяции емкости (в координатах  $C^4 - V$ ), измеренной при этих напряжениях, к нулю можно определить ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) PbTe. Из рис. 1 видно, что величина  $E_g$  составила 0.30 эВ, что совпадает с литературными данными [1] (см. таблицу). В пользу параболического закона дисперсии разрешенных зон на поверхности дополнительно свидетельствуют и независимые измерения зависимости минимума емкости от температуры (рис. 2). Оценка  $E_g$  из температурных измерений хорошо совпадает с данными из измерений емкости в условиях

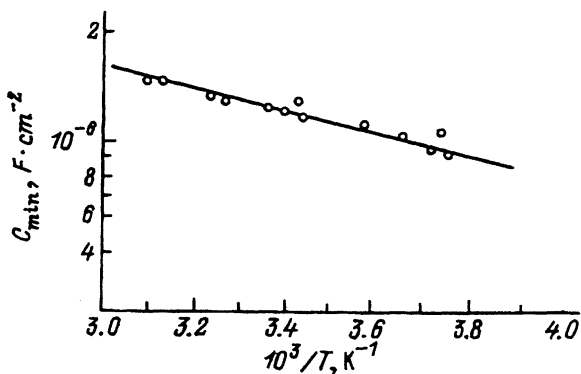


Рис. 2. Температурная зависимость минимума емкости в системе *i*-PbTe-электролит.

Сопоставление результатов исследований РЬТе и (РЬSn)Те с литературными данными [9] при  $T = 300$  К.

| Полупроводник                            | Литературные данные |                          |                       |                       | Результаты эксперимента      |            |                          |              |              |
|--|---------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|------------|--------------------------|--------------|--------------|
|  | $E_g$ , эВ          | $n_i$ , см <sup>-3</sup> | $m_{dn}/m_0$          | $m_{dp}/m_0$          | $E_{sc}$                     | $E_g$ , эВ | $n_i$ , см <sup>-3</sup> | $m_{dn}/m_0$ | $m_{dp}/m_0$ |
| i-PbTe                                   | 0.32                | $1.5 \cdot 10^{16}$      | 0.052                 | 0.053                 | $\frac{412}{385}$            | 0.29       | $2.5 \cdot 10^{16}$      | 0.070        | 0.080        |
| Pb <sub>0.8</sub> Sn <sub>0.2</sub> Te   | 0.21                | $2 \cdot 10^{16}$        | $\frac{0.094}{0.048}$ | $\frac{0.100}{0.050}$ | 450                          | 0.23       | -                        | 0.060        | 0.075        |
| Pb <sub>0.75</sub> Sn <sub>0.25</sub> Te | 0.17                | $5 \cdot 10^{16}$        | -                     | -                     | $\frac{1750}{(80\text{ К})}$ | 0.20       | -                        | 0.070        | 0.080        |
| Pb <sub>0.70</sub> Sn <sub>0.30</sub> Te | 0.15                | $7 \cdot 10^{16}$        | -                     | -                     | -                            | 0.17       | -                        | 0.050        | 0.050        |

вырождения электронного и дырочного газов и с литературными данными [1] (см. таблицу). Измерения емкости в этих условиях позволили оценить значения эффективных масс плотностей электронных и дырочных состояний в приповерхностном объеме PbTe. Из таблицы видно, что на поверхности PbTe, также как и в его объеме, эффективные массы плотностей состояний примерно равны и близки к своим объемным значениям. Этот результат может являться подтверждением корректности моделей, применяемых при расчетах зонной структуры PbTe, основанных на предположении о сферической симметрии изоэнергетических поверхностей [1,5]. Причем характерно, что на поверхности, как и в случае объемных зон, наибольшее отклонение от этой модели при-сущее PbTe (см. таблицу), по сравнению с PbS [6], в ряду материалов PbTe, PbS и PbSe.

Эффект поля в тройных соединениях  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с  $x = 0.20, 0.25$  и  $0.30$  исследовался на образцах  $p$ -СОТ с концентрацией акцепторов  $N_a \sim (2 \div 4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и кристаллографической ориентацией (100). Предварительная обработка поверхности исследуемых образцов включала травление в растворе  $Vg_2$  в HBr, промывку поверхности в бидистилляте и (непосредственно перед экспериментом) электрохимическое анодное травление. Для всех исследуемых образцов со стехиометрическим составом компонентов в диапазоне  $x = (0.2-0.3)$ , потенциал плоских зон в зависимости от рН-раствора описывается соотношением  $V_{fb} = \text{const} + (0.06 \div 0.08)pH$ . При этом в щелочных растворах с использованием комплексообразователей на гидрооксидах Pb, Te можно было реализовать оптимальные условия измерения ЭП в широком диапазоне изменений  $V$ , в котором на вольт-фарадных зависимостях отсутствовала зависимость емкости от частоты тестирующего сигнала в диапазоне частот ( $2 \div 200$ ) кГц и скорости потенциостатического задания  $V$  в ЭП в диапазоне  $dV/dt = (10 \div 100) \text{ мВ/с}$ .

Типичный вид зависимостей  $C(V)$  и ВАХ для материалов СОТ на примере  $p$ - $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $N_a = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) в области идеальной поляризуемости представлен на рис. 3. На рисунке видно отсутствие частотной дисперсии емкости в диапазоне  $f = (2 \div 200) \text{ кГц}$ , а также небольшой гистерезис кривых  $C(V)$  при изменении направления  $V$ . Величина гистерезиса не превышает ( $30 \div 40$ ) мВ и не зависит от  $dV/dt$ . ВАХ межфазной границы СОТ-электролит соответствует кривой заряжения. Оценка максимальной интегральной емкости МФГ СОТ-электролит по ВАХ составила величину  $C = 20 \text{ мкФ/см}^2$  и была близка к величине емкости слоя Гельмгольца в системе полупроводник-электролит [7]. Рассмотренные выше закономерности изменения зависимостей  $C(V)$  и ВАХ в системе СОТ-электролит позволяют утверждать, что в выбранном диапазоне  $V$  в ЭП эквивалентная схема МФГ СОТ-электролит может быть представлена эквивалентной схемой последовательно включенных емкости слоя Гельмгольца и емкости ОПЗ полупроводника.

Анализ зависимости  $C(V)$  в рамках такой эквивалентной схемы представлен на рис. 4. Из рисунка видно, что на зависимости  $C(V)$  можно выделить участок, спрямляющийся в координатах Шоттки-Мотта ( $C^{-2}-V$ ), и определить значения потенциала плоских зон  $V_{fb} = -0.94 \text{ В}$  и концентрацию акцепторов в материале, кото-

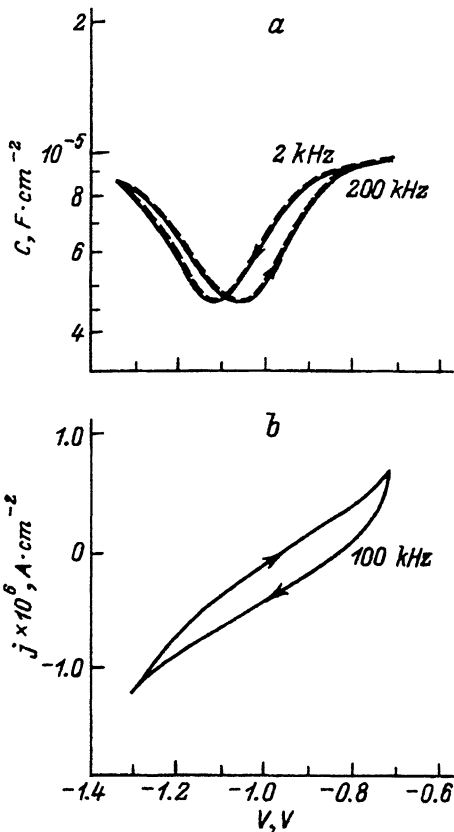


Рис. 3. Вольт-фарадные зависимости (а) и ВАХ (б) системы  $p\text{-Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$  — электролит,  $dV/dt = 100$  мВ/с.

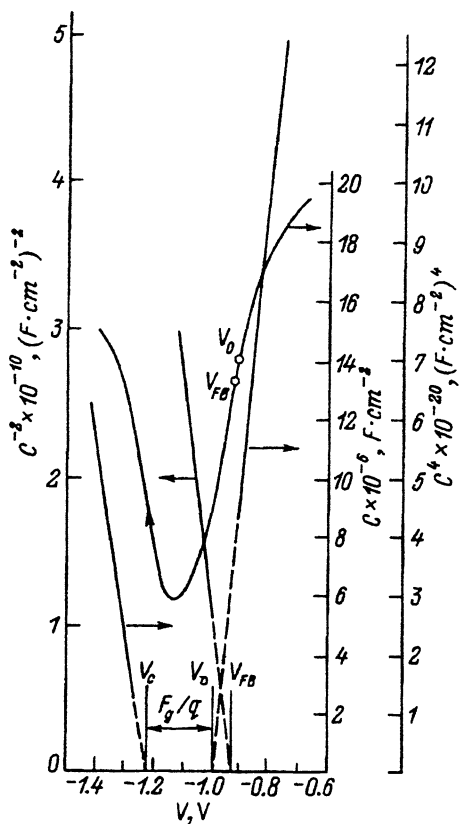


Рис. 4. Анализ вольт-фарадной зависимости при  $f = 2$  кГц, представленной на рис. 3.

рая составила  $N_a \sim 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Значение  $N_a$ , определенное из зависимости  $C(V)$ , удовлетворительно согласуется с паспортными данными образца и значениями  $N_a^H$  измеренными Холовским методом ( $N_a^H \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Из сопоставления величин  $V_0$  и  $V_{fb}$ , соответствующих неполяризованному состоянию системы СОР-электролит, следует, что в отсутствии поляризации поверхность СОР обогащена дырками, основными носителями заряда для  $p$ -СОР. Аналогичный результат наблюдается и при исследовании стационарного значения поверхностного барьера в системе диэлектрик-СОР [8].

Анализ зависимости емкости от потенциала на ветвях зависимости  $C(V)$  (рис. 4), проведенный по методике предложенной в работе [4], показал, что при больших значениях  $V$ , соответствующих аккумуляции и инверсии носителей заряда на поверхности СОР, емкостные зависимости хорошо спрямляются в координатах  $C^4 \sim V$ , указывая тем самым на вырождение электронов и дырок в ОПЗ СОР в ЭП, а также на параболический характер закона дисперсии разрешенных зон в ОПЗ СОР. В пользу параболического закона дисперсии зон дополнительно указывает оценка величины  $E_g$ , полученная путем экстерполя-

ции зависимостей  $C(V)$  до пересечения с осью  $C^4 = 0$ , которая дает величину  $E_g = 0.21$  эВ, что находится в хорошем согласии с литературными данными [9] для СОТ с  $x = 0.2$  при  $T = 300$  К. Эффективные массы плотностей электронных и дырочных состояний в соответствующих разрешенных зонах на поверхности, определенные из зависимостей  $C(V)$  представлены в таблице. Из нее видно, что эти величины примерно равны между собой и близки к своим объемным значениям, измеренным в работах [5,9,10].

Результаты анализа ЭП на соединениях СОТ с  $x = 0.25$  и  $0.30$  обобщены в таблице. Из сравнения результатов измерений видно, что основные тенденции в изменении электронных параметров ОПЗ в зависимости от стехиометрического состава компонентов раствора аналогичны предсказанным, а также измеренным в случае объемных материалов СОТ. При этом, однако, следует обратить внимание на то, что закон дисперсии вблизи краев разрешенных зон в ОПЗ этих материалов, также как и в РbТе, является параболическим.

Таким образом в результате проведенных исследований показано, что:

— метод вольт-фарадных зависимостей в ЭП с использованием МФГ полупроводник-электролит является эффективным для исследования параметров зонной структуры в приповерхностном объеме бинарных и тройных соединений на основе халькогенидов свинца;

— параметры зонной структуры в приповерхностном объеме исследованных материалов близки по своим значениям к объемным значениям;

— закон дисперсии разрешенных зон в приповерхностном объеме этих материалов может быть удовлетворительно описан в рамках параболической модели.

### Список литературы

- [1] А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сальков, Ф.Ф. Сизиков. Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники. Современные тенденции, новые материалы, 256. Киев (1984).
- [2] Х. Кейси, М. Пани. Лазеры на гетероструктурах, 115. М. (1981).
- [3] В.Б. Божевольнов, А.М. Яфясов. Вестн. ЛГУ, 4, 18 (1989).
- [4] А.М. Яфясов, В.В. Монахов, О.В. Романов. Вестн. ЛГУ, 4, 104 (1986).
- [5] И.М. Цидильковский. Зонная структура полупроводников, 328. М. (1978).
- [6] В.В. Монахов, А.М. Яфясов, О.В. Романов. ФТП, 20, 954 (1986).
- [7] В.А. Мямлин, Ю.В. Плесков. Электрохимия полупроводников, 338. М. (1965).
- [8] Н.Н. Берченко, А.И. Евстигнеев, В.Ю. Ерохов, А.В. Матвеевко. Зарубежная электронная техника, 3, 3 (1981).
- [9] Narrow-gap semiconductors, 98, 309. Berlin-N.Y.-Tokio: Springer-Verlag (1982).
- [10] S.P. Yordanov. Bulg. J. Phys., 17, 507 (1990).

Редактор Т.А. Полянская