

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ И ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В СЕЛЕНИДЕ СВИНЦА И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ЕГО ОСНОВЕ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

С. В. Пляцко, Ю. С. Громовой, С. К. Кадышев, А. А. Климов

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина
(Получена 31 мая 1993 г. Принята к печати 12 июля 1993 г.)

Исследованы электрофизические свойства и электронный парамагнитный резонанс не легированных и легированных марганцем и европием монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.24$). Показано, что лазерное излучение из области прозрачности ($\hbar\omega < E_g$) приводит к изменению концентрации носителей тока и их подвижности, распределению собственных и примесных компонент по узлам решетки. Установлено, что донорный уровень в запрещенной зоне ($E_d = -0.05$ эВ), который проявляется в облученных кристаллах, не зависит от типа введенной примеси, а принадлежит собственным дефектам.

Проблема примесных состояний уже много лет находится в центре внимания исследователей полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$ [1]. Это обусловлено широкими потребностями практического использования данных соединений в качестве ИК оптоэлектронных приборов и термоэлектрогенераторов, а также необычным поведением примесных и собственных дефектов, активно влияющих на эффективность функционирования приборов на их основе.

Наиболее детально в $A^{IV}B^{VI}$ изучено поведение примесей III группы Периодической системы, оказывающих заметное влияние на электрофизические параметры, механизмы рассеяния носителей тока и структуру энергетического спектра. Несмотря на это, механизм легирования, положение примесей и их зарядовое состояние в решетке до настоящего времени относятся в большей степени к области предположений и нуждаются в детальном исследовании.

Целый ряд экспериментов [2, 3] показал, что в процессе легирования из расплава уже в области низкой концентрации примеси $N_i \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ имеется тенденция к образованию крупномасштабных дефектов, содержащих собственную и примесную металлические компоненты, которые проявляются в оптических и электрофизических свойствах кристаллов [3, 4]. Не учитывая эти особенности, можно получить искаженную информацию о природе энергетического спектра примесных состояний.

Ранее [3-6] было показано, что в кристаллах $PbSnTe$, нелегированных и имеющих относительно низкую концентрацию примеси $N_i \approx (1 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при воздействии ИК лазерного излучения в области прозрачности матрицы кристалла ($\hbar\omega < E_g$) атомы примеси и собственной компоненты, диффундируя из включений и междоузлий, заполняют узлы металлической подрешетки, изменяя при этом концентрацию свободных носителей тока и их подвижность.

В данной работе проведены исследования оптических, электрофизических свойств и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.24$), не легированных и легированных марганцем и европием, а также их трансформация под действием ИК лазерного излучения. Использование в качестве примеси переходных и редкоземельных элементов

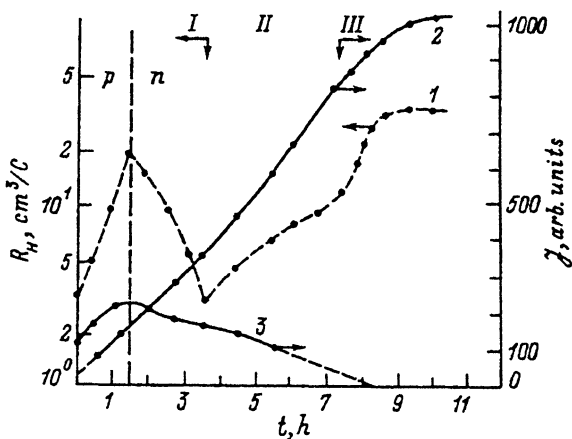


Рис. 1. Зависимость коэффициента Холла R_H при $T=77$ К (1) и интенсивности линии ЭПР J при $T=20$ К (2, 3) от времени облучения в монокристалле $PbSe: Mn$. 2 — Mn^{2+} в узле, 3 — Mn^{2+} в междоузлии. $W=25$ Вт/см².

дает возможность проследить за процессами лазернестимулированной модификации объемных свойств монокристаллов на атомарном уровне и получить информацию о механизме легирования и зарядовом состоянии примеси.

Монокристаллы $Pb_{1-x}Sn_xSe$: (Mn, Eu) были выращены направленной кристаллизацией из расплава. Содержание примеси изменялось в пределах $N_i \approx 5 \cdot 10^{17} \div 2 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Образцы первой группы (независимо от концентрации марганца и европия) обладали дырочным типом проводимости и при 77 К имели концентрацию $P = (2 \div 20) \cdot 10^{18}$ см⁻³, подвижность носителей тока $-\mu = 2 \cdot 10^3 \div 1.2 \cdot 10^4$ см²/В·с. Такие же электрофизические параметры соответствовали нелегированным кристаллам $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Вторая группа легированных образцов характеризовалась аномальной инверсией типа проводимости и низкой подвижностью носителей тока ($\mu = 10^2$ см²/В·с при $T = 77$ К).

ИК облучение кристаллов проводилось при $\hbar\omega < E_g$ (E_g — ширина запрещенной зоны $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при 300 К) и плотности мощности лазерного излучения (W) ниже пороговой, необходимой для плавления кристалла. Температура образцов в процессе облучения была значительно ниже температур, необходимых для термического преобразования дефектов.

На рис. 1 представлена типичная зависимость коэффициента Холла ($T = 77$ К) для монокристаллов $PbSe$, $PbSe: (Mn, Eu)$ от времени облучения (t) при постоянной плотности мощности излучения. При временах облучения $t \leq 5$ ч происходит уменьшение концентрации дырок с последующей инверсией типа проводимости и увеличение концентрации электронов (рис. 1, область I). Затем процесс лазернестимулированного изменения концентрации носителей меняет направление — концентрация электронов падает (рис. 1, области II, III) и при значении концентрации электронов $N = 1.26 \cdot 10^{17}$ см⁻³ ($T = 77$ К) зависимости от времени облучения ($W = 25$ Вт/см²) практически не наблюдается. Подвижность при этом возрастает до $3.86 \cdot 10^4$ см²/В·с и со временем облучения изменяется незначительно.

В кристаллах $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$ зависимость концентрации носителей от времени облучения и от плотности мощности лазерного излучения, как и в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($0 < x \leq 0.23$) [7, 8], имеет явно выраженный монопольный характер и соответствует $P, N(t, W)$ для селенида свинца (рис. 1, область I). С увеличением плотности мощности лазерного излучения скорость

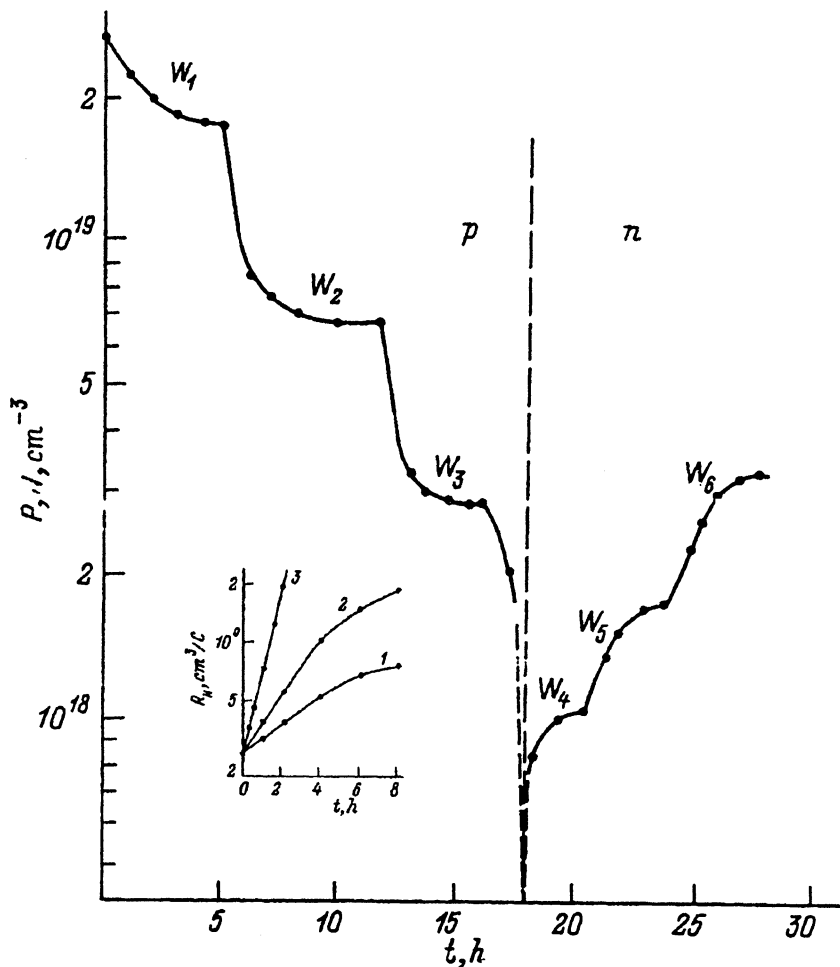


Рис. 2. Зависимость концентрации носителей тока в $\text{Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}$ от времени облучения для разных плотностей мощности лазерного излучения: $W_1 < W_2 < W_3 < W_4 < W_5 < W_6$. На вставке — зависимость коэффициента Холла при $T = 77$ К для $p\text{-Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}$ от времени облучения для одинаковой начальной концентрации свободных носителей тока и трех значений плотности мощности лазерного излучения. $W, \text{Вт}/\text{см}^2$: 1 — 15, 2 — 30, 3 — 50 $\text{Вт}/\text{см}^2$.

лазерностимулированного изменения концентрации носителей тока в PbSnSe , как и в PbSnTe , возрастает (рис. 2), что приводит (для PbSe) к смещению областей I, II, III в сторону уменьшения времени облучения и к более низким значениям концентрации электронов в области насыщения. Для плотности мощности $W \approx 10 \text{ Вт}/\text{см}^2$ переход к областям II и III вообще не наблюдается. Следует также отметить, что время, необходимое для достижения типа проводимости, зависит также от исходной концентрации свободных носителей тока. Аналогичные результаты получены и для второй группы кристаллов, где изменение электрофизических свойств еще более ощутимо.

Лазерностимулированное преобразование электрофизических свойств имеет объемный характер, о чем свидетельствует изменение оптического пропускания в соответствии с изменением концентрации свободных носителей тока.

Температурные зависимости коэффициента Холла $R_H(T)$ селенида свинца для разной длительности облучения при постоянной плотности мощности

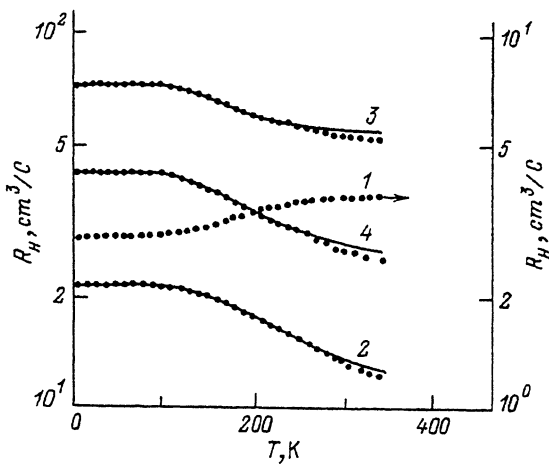


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Холла в образцах до облучения (1) и после облучения (2—4).

Образцы: 1 — p -PbSe : Mn, 2 — n -PbSe : Eu, 3 — n -PbSe : Mn, 4 — n -PbSe.

лазерного излучения на образце приведены на рис. 3. Зависимость $R_H(T)$ (рис. 3, кривая 1) для PbSe, легированного марганцем и европием, является характерной для p -PbSe и не имеет каких-либо особенностей, связанных с введенной примесью. После лазернотимулированной инверсии типа проводимости на зависимости $R_H(T)$ проявляется участок, связанный с ионизацией уровня E_d , локализованного в запрещенной зоне (кривые 2—4 на рис. 3). Концентрация электронов в этом случае будет определяться выражением

$$n(T) = n_0 + \left(\frac{2m_d}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{3/2}}{3\pi^2} {}^0L_0^{3/2},$$

где 0L_0 — двухпараметрические интегралы Ферми, m_d — эффективная масса плотности состояний в зоне проводимости, n_0 — концентрация электронов при 0 К. Отсчет энергии производится от дна зоны проводимости.

Рассчитанные в данной модели температурные зависимости коэффициента Холла $R_H(T)$ приведены на рис. 3 сплошными линиями. Энергетическое положение уровня в запрещенной зоне изменяется линейно с температурой $E_d(T) = E_d(0) + 1.3 \cdot 10^{-4} \cdot T$ эВ, где $E_d(0) = -0.05$ эВ — энергия активации уровня при $T = 0$ К.

В твердых растворах $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$ в области электронной проводимости E_d на $R_H(T)$ не проявляется, по-видимому, в связи с тем, что данный уровень для $x = 0.07$ находится вблизи дна зоны проводимости ($\Delta E \approx kT$).

Поведение $R_H(T)$ для n -PbSe и n -PbSe : (Mn, Eu) говорит о том, что наблюдаемые особенности не связаны с примесью, а определяются собственными дефектами.

Анализ $R_H(T)$ показал, что с увеличением экспозиционной дозы плотность состояний на уровне E_d в запрещенной зоне уменьшается от $8 \cdot 10^{17}$ до $1.2 \cdot 10^{17}$ см^{-3} .

С нашей точки зрения, это связано с уменьшением концентрации точечных дефектов донорного типа, которые не могут принадлежать вакансиям свинца [9], что подтверждается результатами по ЭПР. Поэтому наиболее вероятным нам представляется связать проявляющийся донорный уровень E_d в запрещенной зоне с вакансиями селена или с атомами свинца в междоузлиях.

Исследование ЭПР в монокристаллах $Pb_{1-x}Sn_xSe$: (Mn, Eu) производилось на установке *VARIAN E-12* в 3 см-ом диапазоне в области температур $20 \div 300$ К.

В кристаллах $PbSe$: Mn, не подвергнутых действию лазерного излучения, наблюдается шесть изотропных линий сверхтонкой структуры (селенид свинца кристаллизуется в кубической решетке типа NaCl, пространственная группа $Fm\bar{3}m—O_h^5$), обусловленных взаимодействием $3d^5$ -электронов Mn^{2+} с собственным ядерным моментом $I = 5/2$ изотопа ^{55}Mn , характерных для уединенных ионов марганца.

В процессе облучения кристаллов интегральная интенсивность одиночных линий ЭПР возрастает более чем на порядок, что соответствует увеличению концентрации уединенных ионов Mn^{2+} . Кроме того, в спектрах ЭПР появляется шесть дополнительных изотропных линий. При этом интенсивность первой шестерки линий сначала незначительно возрастает, а затем практически остается неизменной вплоть до инверсии типа проводимости (рис. 1). В области электронной проводимости интенсивность этих линий ЭПР падает и с увеличением времени облучения на фоне интенсивных линий дополнительной шестерки не наблюдается. Для неизменной плотности мощности излучения с увеличением времени облучения интенсивность дополнительных линий ЭПР, как и концентрация носителей, выходит на насыщение.

Появление дополнительной шестерки изотропных линий, возникающей в процессе облучения кристаллов лазерным излучением, как и в $PbTe$ [4], можно объяснить появлением в матрице кристалла $PbSe$ узельных ионов Mn^{2+} .

Такая же зависимость интенсивности линии ЭПР от полной (экспозиционной) дозы облучения наблюдается и в кристаллах селенида свинца, легированных примесью европия.

Полученные результаты по исследованию фотостимулированных преобразований объемных свойств монокристаллов $PbSe$ свидетельствует о том, что механизм взаимодействия ИК лазерного излучения с матрицей кристалла имеет сложный характер и не связан с тепловыми процессами.

Хорошо известно, что в результате концентрационного переохлаждения в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ возникают области, обогащенные собственными компонентами металла и халькогена, а при легировании эти области могут представлять собой широкий спектр по химическому составу от моноатомных до четверных соединений [7, 8]. Такого рода неоднородности образуют с матрицей кристалла потенциальные барьеры, которые интенсивно рассеивают дырки в области низких температур, что проявляется в аномальном поведении подвижности и коэффициента Холла от температуры. Наличие барьеров подтверждается значительными сигналами фотоэдс в отсутствие смещения, красная граница которого определяется типом введенной примеси. Кроме того, в кристалле присутствуют междоузельные атомы в значительной концентрации, которые могут проявлять электроактивный характер.

Лазерное ИК излучение, взаимодействуя с кристаллом, приводит как к диссоциации такого рода областей, так и к диффузии ионов собственных и примесных компонент в поле электромагнитной волны. Причем в начале облучения ($t \leq 4$ ч) преобладает лазерностимулированное заполнение металлческими компонентами электроактивных вакансий свинца, которые являются акцепторами — концентрация дырок падает, а после инверсии типа проводимости концентрация электронов определяется концентрацией вакансий селена.

На втором этапе облучения ($4 \leq t \leq 8$ ч) направление процесса изменяется на противоположное — концентрация электронов начинает уменьшаться, но изменение $N(t)$ со временем облучения происходит медленнее, чем на первом этапе облучения, т. е. преобладающим становится лазерностимулированное

заполнение электроактивных вакансий Se, которые являются двукратно заряженными донорами. И на третьем этапе ($t > 8$ ч) наблюдается резкое уменьшение концентрации электронов, что соответствует выключению из процесса механизма донорного типа (области I, II на рис. 1). Это подтверждают результаты по исследованию ЭПР, которые однозначно говорят о том, что изменение концентрации носителей в области электронной проводимости нельзя связать с изменениями в металлической подрешетке селенида свинца.

Таким образом, в данной работе установлено, что примеси Mn и Eu в монокристаллах PbSe распределяются преимущественно по междоузлиям кристаллической решетки в зарядовых состояниях соответственно Mn^{2+} , Eu^{2+} , практически не влияют на концентрацию носителей тока ($N_i \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и имеют тенденцию, как и собственные компоненты, к образованию включений. Воздействие ИК лазерного излучения ($\hbar\omega < E_g$) приводит к распределению собственных и примесных компонент (без изменения их зарядового состояния) по узлам решетки и к изменению концентрации носителей тока.

Исследования по данной тематике финансируются ГКНТ Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. П. Кайданов, Ю. И. Равич. УФН, 145, 51 (1985).
- [2] S. D. Darchuck, S. V. Panin, S. V. Plyatsko, F. F. Sizov, E. B. Jakimov. J. Phys. Chem. Sol., 51, 1333 (1990).
- [3] F. F. Sizov, S. V. Plyatsko, S. D. Darchuck. Infrared Phys., 27, 242 (1987).
- [4] Yu. S. Gromovoj, S. V. Plyatsko, F. F. Sizov, L. A. Korovina. J. Phys.: Cond. Matter., 2, 10391 (1990).
- [5] Ю. С. Громовой, Л. А. Коровина, С. В. Пляцко, Ф. Ф. Сизов, С. Д. Дарчук, С. А. Белоконь. ФТП, 24, 250 (1990).
- [6] F. F. Sizov, S. V. Pliatsko. J. Crystal Growth, 92, 571 (1988).
- [7] R. Breschi, A. Cammanzi, V. Fano. J. Crystal Growth, 58, 399 (1982).
- [8] Ш. М. Дугужев, В. А. Мошников. Тез. докл. Всесоюз. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М. (1988).
- [9] И. В. Кучеренко, А. Е. Свистов, А. П. Шотов. ФТП, 26, 1108 (1982).

Редактор Л. В. Шаронова