

## ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ИОНОВ $Mn^{2+}$ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

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

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252 650, Киев, Украина  
(Получена 28.05.1992. Принята к печати 8.06.1992)

Исследованы поведение примеси  $Mn$  в  $PbSe$  и изменения электрофизических свойств и электронного парамагнитного резонанса монокристаллов  $PbSe : Mn$ , индуцированных лазерным излучением в области прозрачности матрицы  $PbSe$ .

Показано, что примесь  $Mn$  в исходных кристаллах находится в зарядовом состоянии  $Mn^{2+}$  и располагается преимущественно в междоузлиях решетки  $PbSe$ . При взаимодействии  $PbSe$  и  $PbSe : Mn$  с ИК лазерным излучением ( $h\nu < E_g$ ) происходят изменение концентрации носителей тока, увеличение их подвижности и распределение ионов  $Mn^{2+}$  по узлам металлической подрешетки. Определены константы спин-гамильтониана междоузельного и узельного  $Mn$  в решетке  $PbSe$ .

Положение примесей в решетке узкощелевых полупроводниковых соединений представляет научный интерес как с точки зрения природы примесных состояний, которые в этих материалах являются, как правило, глубокими, так и с точки зрения установления механизмов легирования, которые до настоящего времени остаются практически невыясненными. Особый интерес представляет изучение поведения парамагнитных примесей, поскольку по распределению и положению магнитных ионов в решетке будут в значительной степени определяться электронные и магнитные свойства этих кристаллов. Наиболее широко из этой группы соединений, легированных  $Mn$  и  $Eu$ , изучен теллурид свинца [ $1^{-3}$ ]. Было показано, что в  $PbTe$  марганец и европий находятся преимущественно в междоузлиях и включениях, содержащих магнитную компоненту, т. е. при легировании из расплава примесь в матрице распределяется крайне неравномерно.

В результате фотостимулированных процессов, которые происходят в кристалле при воздействии лазерного излучения из области прозрачности матрицы кристалла ( $h\nu < E_g$ ), примесь и собственные компоненты распределяются преимущественно по узлам металлической подрешетки, при этом в широких пределах изменяется концентрация свободных носителей.

Исследования поведения парамагнитных примесей в селениде свинца носят несистематический, фрагментарный характер [ $4^{-5}$ ], а полученные результаты, с нашей точки зрения, не совсем оправданно связываются с введенной примесью. Следует отметить, что подобные результаты получены и в  $PbTe : Mn (Eu)$ , когда неоднородное распределение примеси может приводить к аномальной инверсии коэффициента Холла, возникновению фотоэдс, уменьшению подвижности носителей тока и долговременным релаксациям [ $6, 7$ ].

В настоящей работе представлены результаты исследования электрофизических свойств и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) узкощелевых полупроводников селенида свинца, легированных марганцем, а также фотоиндуцированного преобразования собственных и примесных дефектов при воздействии ИК лазерного излучения.

Монокристаллы  $PbSe : Mn$  были выращены направленной кристаллизацией, легирование марганцем проводилось непосредственно из расплава. Содержание примеси  $N_{im}$  изменялось в пределах  $N_{im} \approx 5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

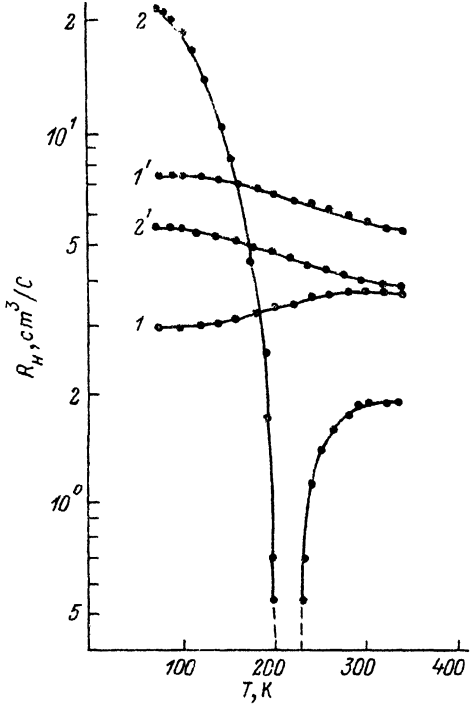


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла в PbSe : Mn. 1, 1' и 2, 2' — два образца, относящиеся к разным группам. 1, 2 — до облучения; 1', 2' — после облучения в течение 2.5 ч и 4.5 ч соответственно при  $W = \text{const}$ .

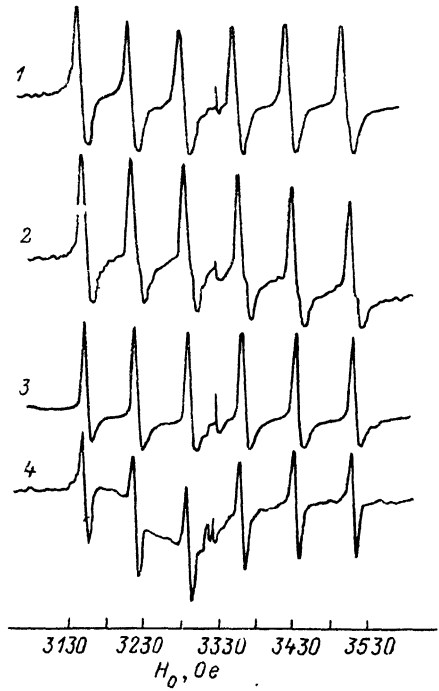


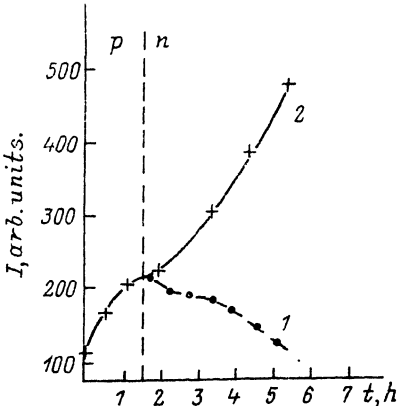
Рис. 2. Спектры ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  в PbSe. 1—3 — объемный кристалл: 1 — до облучения; 2 — после 30 мин облучения; 3 — после 4.5 ч облучения. 4 — пленка PbSe : Mn, выращенная на подложке KCl методом квазинепрерывной эпитаксии.

Количество введенной примеси практически не влияло на концентрацию свободных дырок в кристаллах, которые характеризуются такой же температурной зависимостью коэффициента Холла, как и в нелегированных кристаллах PbSe (рис. 1, кривая 1). Для первой группы кристаллов характерна высокая подвижность носителей тока  $\mu_{77} \approx 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Во второй группе кристаллов PbSe : Mn в отличие от первой коэффициент Холла ведет себя необычно: с повышением температуры может наблюдаться аномальная инверсия типа проводимости из *n*-типа в *p*-тип (рис. 1, кривая 2) или даже двойная инверсия. Для таких образцов характерны низкая подвижность носителей тока ( $\mu_{77} \approx 10^2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) и наличие фотоэдс при азотной температуре, что может быть связано с образованием при легировании марганцем областей, обогащенных примесью, и, как следствие, возникновением макрообластей, обладающих проводимостью различного типа. Наличие таких областей и приводит к аномалиям в температурной зависимости коэффициента Холла, низкой подвижности носителей тока и возникновению фотоэдс, которая обусловлена разделением фотовозбужденных носителей тока встроенным потенциальным барьером.

Следует отметить, что образцы, принадлежащие к первой и второй группам, вырезались из одной и той же пластинки PbSe : Mn, что также свидетельствует о неоднородном распределении примеси Mn.

Для ИК облучения кристаллов PbSe : Mn использовалось лазерное излучение с энергией кванта, меньшей ширины запрещенной зоны,  $\hbar\omega < E_g$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны PbSe,  $\hbar\omega = 0.118 \text{ эВ}$ . В том случае, если  $\hbar\omega > E_g$ ,

Рис. 3. Зависимость интенсивности линий ЭПР /Mn<sup>2+</sup> в PbSe от времени облучения: 1 — линии СТС до облучения; 2 — линии, появившиеся в результате облучения.



например, для твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  ( $0.16 \leq x \leq 0.4$ ), никаких изменений в кристаллах не происходит. Плотность мощности лазерного излучения, направляемого на кристалл, была ниже пороговой плотности мощности, при которой наблюдается разрушение (оплавление) образца. Температура PbSe : Mn в процессе облучения не превышала 150 °С. Термическая обработка в аналогичных условиях и при такой же температуре не приводила к заметным изменениям электрофизических свойств.

При малых плотностях мощности лазерного излучения ( $W \approx 10$  Вт/см<sup>2</sup>), падающего на образец, с увеличением времени облучения концентрация свободных дырок уменьшается. В образцах первой группы через 2.5 ч облучения происходят инверсия типа проводимости и дальнейший рост концентрации электронов. Время инверсии типа проводимости зависит от плотности мощности лазерного излучения. С увеличением  $W$  время, необходимое для достижения инверсии типа проводимости, уменьшается. Для второй группы кристаллов при такой же плотности мощности лазерного излучения переход в электронный тип проводимости происходит через более длительное время (~4.5 ч). Температурные зависимости коэффициента Холла практически качественно ничем не отличаются от  $R_H(T)$  для образцов  $n$ -типа из первой группы кристаллов (рис. 1, кривые 1' и 2').

Образец	До облучения			После облучения		
	тип проводимости (77° К)	концентрация носителей $10^{17}$ см <sup>-3</sup>	подвижность, $10^2$ см <sup>2</sup> /В·с	тип проводимости (77° К)	концентрация носителей $10^{17}$ см <sup>-3</sup>	подвижность, $10^4$ см <sup>2</sup> /В·с
PbSe	$p$	6.3	65	$n$	7.4	2.2
PbSe : Mn	$p$	65	45	$n$	9.7	2.7
PbSe : Mn	$n-p^*$	20	0.46	$n$	4.9	1.5
PbSe : Mn	$n-p^*$	83	0.21	$n$	13	1.2

Примечание. \* Наблюдается аномальная инверсия типа проводимости.

Подвижность носителей в области электронной проводимости в кристаллах, подверженных ИК лазерному облучению, возрастает и ее величина близка к значению подвижности в наиболее совершенных нелегированных кристаллах PbSe ( $\mu \approx 3.0 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с). Результаты облучения некоторых кристаллов PbSe : Mn приведены в таблице.

Следует отметить, что при одинаковой плотности мощности лазерного излучения на образце фотоиндуцируемые процессы в PbSe идут быстрее, чем в PbTe [2].

Исследование ЭПР монокристаллов PbSe : Mn проводилось на установке VARIAN-E-12 в 3-сантиметровом диапазоне в области температур 20—300 К.

В кристаллах  $\text{PbSe} : \text{Mn}$  с содержанием примеси  $5 \cdot 10^{17} < N_{\text{им}} < 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , не подвергнутых действию лазерного излучения, в спектрах ЭПР наблюдается шесть изотропных линий сверхтонкой структуры (СТС) с полушириной  $\Delta H = 13 \text{ Э}$  (рис. 2, кривая 1), характерных для уединенных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в решетке  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , обусловленных взаимодействием  $3d^5$ -электронов  $\text{Mn}^{2+}$  с собственным ядерным моментом ( $I = 5/2$ ) изотопа  $^{55}\text{Mn}$ . Константы спин-гамильтониана в этом случае характеризуются следующими значениями:  $g = 2.0003 \pm 0.0005$ ,  $A = (65.95 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , где  $A$  — постоянная СТС.

В процессе взаимодействия лазерного излучения с кристаллами  $\text{PbSe} : \text{Mn}$  с течением времени облучения интегральная интенсивность одиночных линий СТС в спектре ЭПР увеличивается (рис. 3). Кроме того, в спектрах ЭПР появляется дополнительно шесть изотропных линий в области более высоких значений магнитного поля (рис. 2, кривая 2). При этом интенсивность каждой из шести линий, которые наблюдаются в необлученных кристаллах, сначала незначительно возрастает, выходит на насыщение, а потом падает (рис. 3, кривая 1); в области электронной проводимости эти линии СТС не наблюдаются (рис. 2, кривая 3). Интенсивность дополнительных шести линий СТС при этом возрастает (рис. 3, кривая 2). Константы спин-гамильтониана для дополнительных шести линий следующие:  $g = 1.9949 \pm 0.0005$ ,  $A = (66.14 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Следует отметить, что полуширина  $\Delta H$  линий СТС при этом значительно уменьшается ( $\Delta H = 8.5 \text{ Э}$ ).

Детальный анализ спектров ЭПР показывает, что в исходном кристалле  $\text{Mn}^{2+}$  находится преимущественно в междоузлии, и появление дополнительных шести изотропных линий при облучении можно объяснить появлением в матрице кристалла узельных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , концентрация которых растет с увеличением времени облучения. Отсутствие в спектрах ЭПР суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ), которое наблюдается в монокристаллах  $\text{PbTe} : \text{Mn}$  [2] и обусловлено взаимодействием  $3d^5$ -электронов  $\text{Mn}^{2+}$  с ядерными моментами изотопов  $\text{Se}$  ( $I = 1/2$ ) первой координационной сферы, можно объяснить тем, что ядерный момент изотопа  $\text{Se}$  в 1.5 раза меньше ядерного момента изотопа  $\text{Te}$ . Кроме того, полуширина линий СТВ в  $\text{PbSe} : \text{Mn}$  значительно больше, чем  $\text{PbTe} : \text{Mn}$ , а константа ССТВ  $a_{\text{Se}} < a_{\text{Te}}$ , поэтому ССТВ в  $\text{PbSe} : \text{Mn}$  не разрешается при  $T = 20 \text{ К}$ .

Как уже отмечалось выше, в полупроводниках с низкой термодинамической стабильностью, к которым относятся и соединения  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , из-за высоких температур выращивания ( $T \cong 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) не удается синтезировать кристаллы с однородным распределением примесей и собственных компонент как халькогена, так и металла [6, 8].

Понизить температуру выращивания можно при эпитаксиальном выращивании. Однако с помощью существующих методов эпитаксии нельзя реализовать конгруэнтность испарения, а следовательно, и выращивать легированные слои, особенно в том случае, когда упругости паров испаряемых компонент существенно различаются. Это относится, в частности, к примеси  $\text{Mn}$ .

Применение метода лазерной эпитаксии позволяет реализовать конгруэнтность испарения, а также значительно понизить температуру подложки [2].

На рис. 2 (кривая 4) показан спектр ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в пленке  $\text{PbSe} : \text{Mn}$ , выращенной на подложке  $\text{KCl}$  методом лазерной квазинепрерывной эпитаксии [3] ( $T_s \cong 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ), где в качестве источника-мишени для распыления был использован монокристалл  $\text{PbSe} : \text{Mn}$ , спектр ЭПР которого изображен на этом же рисунке кривой 1. Видно, что эти спектры значительно различаются. Спектр ЭПР пленки соответствует спектру ЭПР монокристалла  $\text{PbSe} : \text{Mn}$  после лазерного облучения и характеризуется такими же константами спин-гамильтониана. Следует отметить, что полуширина линий СТС при этом меньше, чем в массивном монокристалле ( $\Delta H_b > \Delta H_f = 6.2 \text{ Э}$ ), что свидетельствует о более высоком структурном совершенстве пленки.

Таким образом, исследования электрофизических свойств и ЭПР в монокристаллах PbSe : Mn показали, что примесь Mn в основном находится в междоузельном положении в зарядовом состоянии  $Mn^{2+}$ , а также в неактивных комплексах ЭПР. При действии лазерного излучения ( $\hbar\omega < E_g$ ) направленно изменяются концентрация носителей тока и их подвижность вследствие распределения металлических компонент (включая Mn и Pb) преимущественно по узлам решетки, которые компенсируют при этом две дырки от вакансии свинца в валентной зоне.

В слоях, выращенных методом лазерной квазинепрерывной эпитаксии, примесь Mn занимает преимущественно узельное положение в зарядовом состоянии  $Mn^{2+}$  и, так же как в монокристаллах, является псевдодонором.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] J. H. Pifer. Phys. Rev., 157, 272 (1967)
- [2] Yu. C. Gromovoj, S. V. Plyatsko, F. F. Sizov. Mater. Lett., 8, 495 (1989).
- [3] С. В. Пляцко, Ю. С. Громовой, Г. Е. Костюнин. ФТП, 25, 427 (1991).
- [4] И. В. Мисюра, А. П. Бахтинов. УФЖ, 34, 1065 (1989).
- [5] И. В. Мисюра. ФТП, 23, 1475 (1989).
- [6] S. D. Darchuck, G. N. Panin, S. V. Plyatsko, F. F. Sizov, E. B. Yakimov. J. Phys. Chem. Sol., 51, 1333 (1990).
- [7] С. В. Пляцко, Ф. Ф. Сизов, С. Д. Дарчук. Изв. АН СССР. Сер. физ., 53, 444 (1989).
- [8] R. Breshi, A. Samanzi, A. Fano. J. Cryst. Growth., 58, 399 (1982).

Редактор Л. В. Шаронова

---