

Миграция точечных дефектов в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ в поле лазерной волны

© С.В. Пляцко[¶]

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 16 июля 2001 г. Принята к печати 28 ноября 2001 г.)

Представлены результаты по лазерно-стимулированному ($\hbar\omega < E_g$) преобразованию дефектов в соединениях $A^{IV}B^{VI}$. Установлено увеличение скорости генерации дефектов в кристалле с ростом концентрации свободных носителей и электрического поля в электромагнитной волне лазерного излучения. Проведен анализ особенностей направленной миграции собственных и примесных дефектов при совместном воздействии лазерного излучения и внешнего электрического поля в модели, предполагающей основным источником дефектов области скопления включений, размер которых значительно меньше длины волны излучения в кристалле. Перемещение и направленная миграция индуцированных дефектов в решетке происходят в результате увлечения активированных атомов свободными носителями тока в поле лазерной волны E_L и внешнего электрического поля E_{ex} . Проведены оценки коэффициентов диффузии и эффективных зарядов увлечения дефектов, индуцированных лазерным излучением.

1. Введение

К неразрушающим методам преобразования объемных свойств полупроводниковых кристаллов можно отнести лазерное воздействие с энергией кванта излучения, меньшей ширины запрещенной зоны полупроводника ($\hbar\omega \lesssim E_g$) [1–3], когда прямая однофотонная генерация свободных носителей отсутствует. В этом случае возможно проявление по крайней мере двух механизмов поглощения — свободными носителями заряда, а также включениями собственных и примесных компонентов дефектов. Поглощение излучения дефектами приводит к разогреву включений и диффузии компонентов включений в матрицу кристалла. Лазерно-стимулированные точечные дефекты являются „чужими“ относительно основной решетки и поэтому вызывают сильное локальное возмущение и отклонение от состояния равновесия. Активированные дефекты эффективно рекомбинируют с генетически не связанными с ними электрически активными вакансиями или занимают устойчивое межузельное положение. Локальные поля упругих напряжений проявляются в изменении энергетического положения существующих уровней точечных дефектов [4].

Доля „отожженных“ равновесных дефектов [3] определяется плотностью мощности лазерного излучения на мишени, временем облучения, длиной волны лазерного излучения, а также природой и концентрацией примесей, что в принципе не противоречит модели лазерно-стимулированных локальных термодиффузионных источников [5–6], но не объясняет направленное перемещение дефектов в решетке [7]. Кроме того, такой механизм при равномерном разогреве включения в условиях стационарного облучения может быть только изотропным источником одиночных атомов в окрестности включения. Поэтому в последних работах предлагается рассматривать миграцию активированных атомов в

электромагнитном поле лазерного излучения, поскольку в этом случае к кристаллу бесконтактно прикладываются сильные электрические поля, что в узкощелевых полупроводниках осуществить особенно трудно иным образом. В этой модели изменение концентрации дефектов со временем при лазерном воздействии необходимо рассматривать с точки зрения представлений о диффузии под действием внешних сил, в качестве которых выступает электрическое поле лазерной волны E_L . Электрическое поле E_L влияет непосредственно на движение активированной частицы, если она заряжена, а также при взаимодействии свободных носителей с частицами, независимо от того заряжена она или является нейтральной. В любом случае необходимым условием перемещения частиц в кристаллической решетке является изменение их кинетической энергии, которое должно быть достаточным для преодоления потенциального барьера и перехода в устойчивое состояние — узел или междоузлие.

Поэтому в эксперименте следует ожидать наблюдения зависимости скорости генерации дефектов от концентрации свободных носителей тока (для постоянной плотности мощности $W = \text{const}$) и от электрического поля лазерной волны E_L для кристаллов с равными концентрациями носителей, а также анизотропии миграции в совместных полях E_L и внешнем постоянном электрическом поле E_{ex} .

2. Эксперимент

Облучение проводилось при комнатной температуре. Температура кристаллов контролировалась и не превышала 473 К. Термический отжиг при таких температурах в абсолютно аналогичных условиях не приводил к изменению объемных свойств исследуемых материалов. Плотность мощности лазерного излучения выбиралась ниже порога регистрируемых разрушений и изменялась

[¶] E-mail: plyatsko@laser.semicond.kiev.ua

в пределах $5 \lesssim W \lesssim 35 \text{ Вт/см}^2$. Нижний предел W соответствует плотности мощности излучения, для которой не наблюдаются изменения в кристалле при достаточно длительных временах взаимодействия лазерного излучения и кристалла. Внешнее электрическое поле, как правило, было постоянным и не превышало величины $E_{\text{ex}} \lesssim 1 \text{ В/см}$. Облучение проводилось на длине волны СО-лазера ($\lambda = 5\text{--}6 \text{ мкм}$) или СО₂-лазера ($\lambda = 10.6 \text{ мкм}$).

Для исследований использовались кристаллы соединений $A^{IV}B^{VI}$, которые были выращены методом Чохральского, Бриджмена, направленной кристаллизацией из расплава и паровой фазы. Легирование образцов проводилось непосредственно при выращивании. Примеси Na, Tl, Ga, In вводились для изменения концентрации носителей тока, а парамагнитные примеси переходной (Mn) и редкоземельной (Eu) групп выполняли функцию индикаторов локализации примесного центра в решетке. Концентрация носителей тока и тип проводимости монокристаллов определялись концентрацией введенной примеси и отклонением от стехиометрии: $2 \cdot 10^{16} \lesssim p, n \lesssim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Марганец и европий вводились в кристаллы в малых концентрациях ($N_{\text{imp}} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$), когда линия обменного взаимодействия в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) еще не возникает. При расположении Mn в узле и в междоузлии полуширина линий и g -фактор ионов Mn разные и хорошо установлены [8], что позволяет использовать ЭПР для определения положения ионов в решетке.

Распределение примесей вдоль кристалла определялось из измерений эффекта Холла, а также по зависимостям интегральных интенсивностей линий ЭПР от времени взаимодействия и плотности мощности лазерного излучения, а также от взаимной ориентации E_{ex} и E_L .

3. Результаты эксперимента

Основным механизмом поглощения лазерного излучения в спектральной области 5–10 мкм является поглощение на свободных носителях, поэтому скорость генерации дефектов $\nu = dN/dt$ при реализации только механизма прямого поглощения излучения включениями должна была бы возрасти в кристаллах с низкими значениями концентрации носителей тока. Однако в эксперименте ν возрастает с увеличением концентрации носителей тока p_0 (рис. 1). Исследования лазерно-стимулированных преобразований в кристаллах с разной концентрацией носителей тока показали, что для получения равных значений доли отожженных дефектов $\Phi(t) = [N_0 - N(t)]/N_0$ в кристаллах с меньшей изначальной концентрацией свободных носителей тока лазерный „отжиг“ необходимо проводить при больших значениях плотности мощности W .

Практически для всех исследованных кристаллов существует некий нижний предел по концентрации свобод-

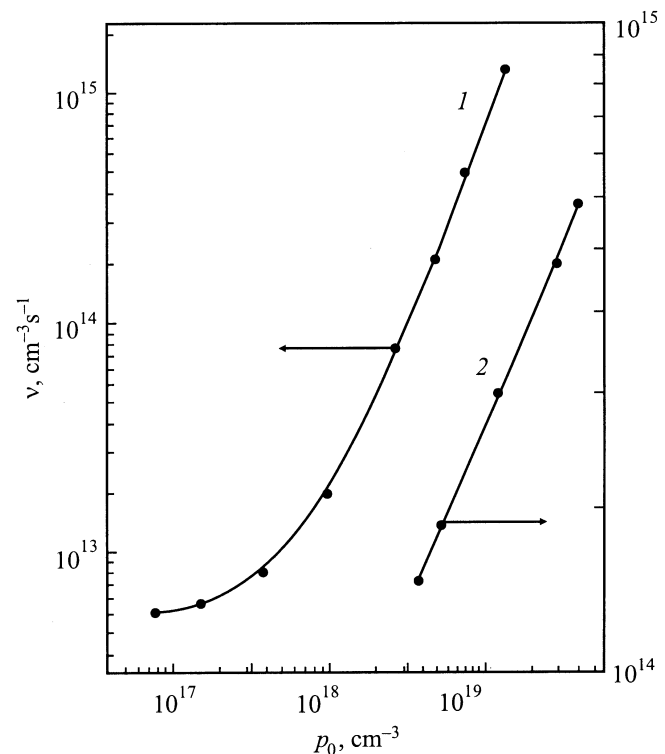


Рис. 1. Зависимости скорости генерации дефектов ν при лазерном облучении кристаллов PbTe (кривая 1) и PbSnSe (кривая 2) от концентрации свободных носителей тока p_0 . Температура измерения $T = 77 \text{ К}$. Плотность мощности лазерного излучения $W, \text{ Вт/см}^2$: 1 — 20, 2 — 7.5.

ных носителей, когда эффект еще проявляется при максимально допустимых плотностях мощности излучения. Так, в кристаллах Si:P и GaAs:Te(Sn) с концентрацией носителей $n \lesssim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и плотности мощности лазерного излучения $W \lesssim 10^2 \text{ Вт/см}^2$ не удалось обнаружить перераспределения точечных собственных и примесных дефектов в кристаллах. Для соединений $A^{IV}B^{VI}$ нижний предел по концентрации установить не удалось, что обусловлено особенностями диаграммы состояния, исходя из которых получить кристаллы с концентрацией носителей тока, близкой к собственной ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$), без специального легирования или температурного отжига, представляется крайне затруднительным. Кроме того, в узкощелевых полупроводниках понижение концентрации носителей тока теряет смысл, поскольку при использованных плотностях мощности лазерного излучения из-за повышения температуры кристалла концентрация отличается от исходной при комнатной температуре и в кристаллах с низкой концентрацией носителей тока будет близка к собственной.

Скорость изменения концентрации лазерно-стимулированных дефектов ν зависит также и от плотности мощности излучения W . На рис. 2, *a, b* представлены зависимости ν от плотности мощности W на образце и от электрического поля E_L лазерного излучения, распро-

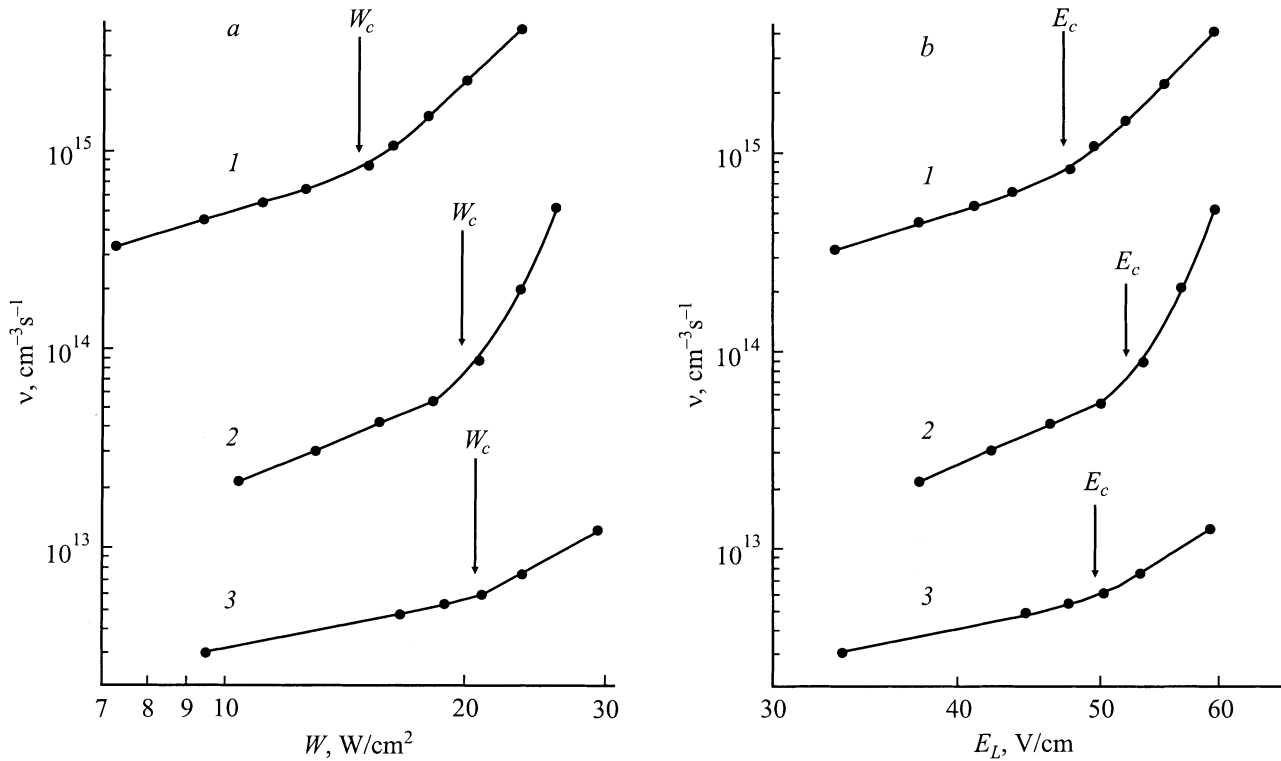


Рис. 2. Зависимости скорости генерации собственных дефектов ν от плотности мощности лазерного излучения на образце W (а) и от электрического поля E_L лазерной волны в кристалле (б). 1 — p -PbSnSe, 2 — p -PbTe, 3 — p -PbSnTe. Изначальная концентрация носителей тока при $T = 77\text{ K}$ p , 10^{18} cm^{-3} : 1 — 20, 2 — 2.8, 3 — 0.51.

страняющегося в кристалле для образцов соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$. Каждая точка на кривой соответствует одной и той же изначальной концентрации носителей тока в образце. Видно, что зависимости $\nu(W, E_L)$ не являются линейными и качественно подобны для кристаллов с разной изначальной концентрацией свободных носителей тока. Однако возникновение второго наклона зависимостей $\nu(W, E_L)$ происходит при разных значениях электрического поля E_c и плотности мощности W_c .

На рис. 3 представлены распределения концентрации электрически активных дефектов вдоль кристалла p -PbSnTe, который находился одновременно в поле лазерной волны E_L и внешнем постоянном электрическом поле E_{ex} . Направление E_{ex} находилось в плоскости поляризации лазерной волны $E_{\text{ex}} \parallel E_L$. Величина E_{ex} незначительна и более чем на порядок ниже максимального значения $E_L \lesssim 70\text{ В}/\text{см}$ в полупроводнике. С течением времени взаимодействия E_{ex} и E_L с кристаллом сначала происходит инверсия типа проводимости, причем за время на порядок меньшее, чем в отсутствие E_{ex} , а затем наблюдается перераспределение собственных дефектов вдоль образца по направлению действия внешнего поля. По истечении 10–14 ч облучения и при $W = \text{const}$ устанавливается распределение концентрации носителей тока, показанное на рис. 3. Концентрация носителей тока в кристалле определяется собственными точечными дефектами, которые в этих полупроводниковых

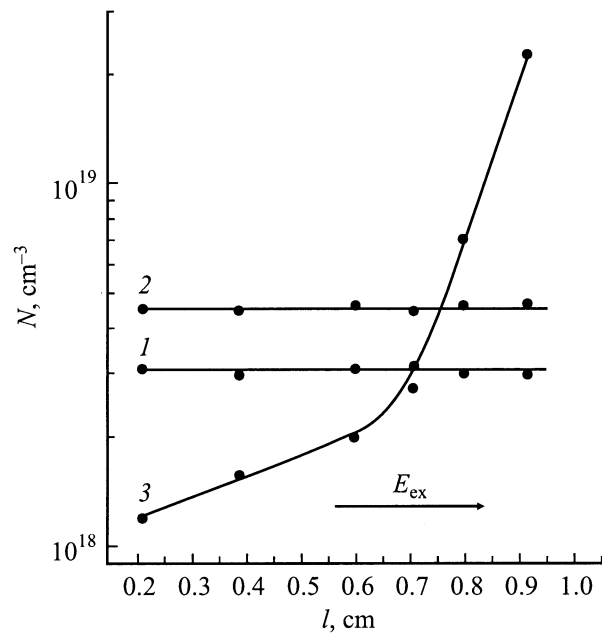


Рис. 3. Распределения концентрации свободных носителей тока в кристалле PbTe в условиях совместного действия лазерного излучения и внешнего постоянного электрического поля. 1 — до лазерного воздействия; 2, 3 — после инверсии типа проводимости. Время облучения t , мин: 2 — 90, 3 — $1.08 \cdot 10^3$.

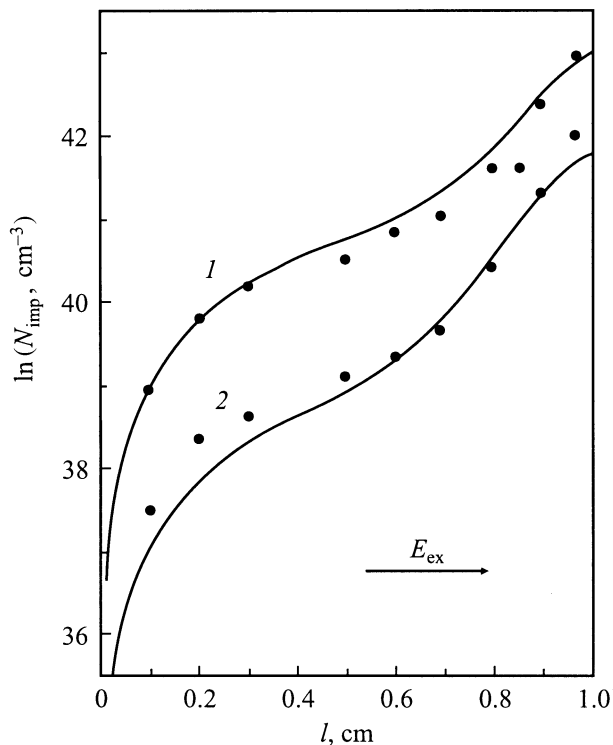


Рис. 4. Распределения примесей Eu и Mn в кристалле PbTe в условиях совместного действия лазерного излучения и внешнего постоянного электрического поля. 1 — PbTe:Eu, 2 — PbTe:Mn. Время облучения t , мин: 1 — 840, 2 — 960.

материалах являются электрически активными, поэтому полученное распределение концентрации носителей тока можно однозначно связать с перераспределением собственных компонентов вдоль кристалла. Распределение можно практически полностью инвертировать при изменении направления внешнего поля E_{ex} в области, близкой ко времени инверсии типа проводимости. Такое же распределение ионов парамагнитных примесей, при облучении в аналогичных условиях, наблюдается в монокристаллах PbTe: Mn(Eu) при исследовании спектров ЭПР ионов Mn и Eu (рис. 4, кривые 1, 2), когда концентрация примеси не определяет концентрации носителей тока. Значительное увеличение концентрации ионов Mn и Eu наблюдается в части образца, которая прилегала к катоду, что коррелирует с изменением концентрации носителей тока вдоль образца (рис. 3). Для распределений на рис. 4 получить зеркальное отображение также возможно, но обратной инверсии типа проводимости не происходит.

Доля „отожженных“ дефектов зависит от взаимной ориентации полей E_{ex} и E_L по закону $\Phi(\theta) = \Phi_0 + \Phi_{max} \cos^2 \theta$, где θ — угол между направлениями E_{ex} и E_L . Величина Φ_0 определяется для $\theta = \pi/2$, а Φ_{max} соответствует доле отожженных дефектов при $\theta = \pi$.

Можно выбрать такое значение плотности мощности W , для которой без приложения внешнего поля E_{ex} обнаружить изменение Φ в пределах ошибки экспери-

мента не удастся, но во внешнем поле изменения Φ очевидны. Анизотропия величины Φ не наблюдается без внешнего электрического поля. Более того, для наблюдения анизотропии Φ поле E_{ex} может быть и переменным, но направленного перемещения ионов в этом случае получить нельзя.

4. Обсуждение результатов

Все изменения, происходящие в кристаллах при взаимодействии с лазерным излучением, возможны благодаря, во-первых, большой концентрации электрически активных вакансий ($N_V \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$) как в металлической подрешетке, так и в подрешетке халькогенида, и, во-вторых, присутствию в матрице электронейтральных областей (включений), обогащенных собственными, а в случае легирования и примесными компонентами, а также их соединениями. Включения представлены в матрице в различной форме со значительной дисперсией по геометрическим размерам от 100 \AA до 100 мкм [9–11]. Концентрация включений в работах не приводится, однако из полученных результатов оценить ее не представляет особого труда. Так, концентрация включений свинца в PbTe размером $R_{inc} \approx 1300 \text{ \AA}$ составляет $N_{inc} \approx 1.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в которых содержится атомов Pb в пересчете на единицу объема $\sim (1-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В действительности же такое значение концентрации включений в матрице PbTe не соответствует экспериментам по исследованию оптического поглощения в этих же кристаллах, которое на 3–4 порядка ниже расчетного $\alpha_{inc} \approx S_{inc} N_{inc}$ с учетом ослабления излучения включениями размером d . Поэтому реальная концентрация включений размера d в матрице не должна превышать 10^{12} см^{-3} или изменяться в незначительных пределах в сторону увеличения при уменьшении сечения поглощения S_{inc} . Результаты экспериментов по достижению инверсии типа проводимости при лазерном „отжиге“ нелегированных кристаллов соединений $A^{IV}B^{VI}$ с начальной концентрацией свободных дырок $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ достаточно убедительно показывают, что концентрация атомов свинца во включениях должна быть по крайней мере того же порядка, но не ниже. Среднее расстояние d между включениями ($N_{inc} \approx 1/d^3$) при этом составляет $d \approx 10^3 - 10^4 \text{ \AA}$.

В выбранной ранее модели лазерно-стимулированной генерации точечных дефектов предлагается рассматривать в качестве источника одиночных примесных центров — включения собственных или примесных компонентов, которые разогреваются лазерным излучением при непосредственном поглощении излучения включениями, что приводит к возникновению градиента температуры на границе включение–матрица и термодиффузионному массопереносу [5–6]. В области матрицы градиент температуры быстро убывает и поэтому этот механизм можно рассматривать только как источник одиночных активированных атомов в окрестности вклю-

чения. Оценки, произведенные в рамках такой модели, показывают, что температура включений радиусом $10^{-1} \lesssim R \lesssim 1$ мкм по отношению к исходной изменяется в пределах $10^{-4} - 10^{-3}$ К. Если даже учесть, что температура включений зависит от их формы и возрастает для цилиндра и пластины, при определенном разумном соотношении их размеров, соответственно в 7 и 30 раз, то это также не дает оснований ожидать заметного термодиффузионного потока компонентов включения в матрицу. Однако в кристалле включения распределены неравномерно и всегда найдутся области, где на длину волны лазерного излучения λ_L будет приходится много включений: $(R_{\text{inc}} + d) \ll \lambda_L$. Механизм поглощения в этих областях будет иным и возможна ситуация, когда сечение поглощения будет превышать геометрическое в $\sim 10^2$ раз. Электрическое поле во включении E_{inc} при определенных условиях, с учетом поля дипольных моментов, индуцированных внешней волной во включениях, будет равно по порядку величины электрическому полю лазерной волны E_L [12]:

$$E_{\text{inc}} = \frac{E_L}{1 + (\varepsilon - 1)(\delta - \beta V/d^3)}. \quad (1)$$

Здесь δ — фактор деполяризации равный $1/3, 1/2, 1$ соответственно для шара, цилиндра и пластины; β — численный множитель, зависящий от конфигурации включения относительно данного локального поля и по величине близок к $1/3$; $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость включения; V — объем включения; $d \approx N_{\text{inc}}^{-1/3}$ — среднее расстояние между включениями.

Важным является факт, что если в кристалле существуют области, где $\delta \approx \beta V/d^3$, то локальное электрическое поле во включении не будет зависеть от ε . Вероятность существования областей в кристалле, где на длину волны лазерного излучения приходится много включений, как показывают эксперименты по исследованию оптического поглощения и лазерного облучения кристаллов, весьма велика. Для включений, размер которых таков, что длина свободного пробега электрона $l \approx 10^{-6} - 10^{-5}$ см $\gg R_{\text{inc}}$, сечение поглощения составляет [13]

$$\sigma_{\text{inc}} = (64/411)(\mu/\hbar\omega)^2 S_{\text{inc}}. \quad (2)$$

Для металлических включений энергия Ферми μ составляет несколько электронвольт и если для определенности взять $\mu = 5$ эВ, а энергия кванта используемого лазерного излучения $\hbar\omega = 0.117$ или 0.248 эВ, то $\sigma_{\text{inc}}/S_{\text{inc}} \approx 63$ или $3 \cdot 10^2$. Температура включения в этом случае по сравнению с изолированным включением будет значительно выше:

$$\Delta T_{\text{inc}} = \sigma_{\text{inc}} W / 3KR_{\text{inc}}, \quad (3)$$

где W — плотность мощности лазерного излучения; K — удельная теплопроводность полупроводникового кристалла. Оценки показывают, что для $R_{\text{inc}} = 650$ Å

и $W = 25$ Вт/см² температура включения превышает исходную на $\Delta T_{\text{inc}} \approx 2.6$ К. Для получения равного ΔT_{inc} для включений в форме цилиндра и пластины, но одинакового объема, необходимо значительное уменьшение расстояний между включениями. В противном случае условие $\delta \approx \beta V/d^3$ выполняться не будет, и мы вернемся к случаю с изолированными включениями, когда достичь температур, близких к ΔT_{inc} , возможно только для включений, размер которых превышает длину волны лазерного излучения в кристалле в несколько раз. Это только расширяет спектр размера включений, взаимодействующих с лазерным излучением, и является не конкурирующим механизмом, а скорее дополняющим, и предполагает некоторую зависимость от параметров лазерного излучения, предыстории кристаллов и природы включений. Сечение поглощения σ_{inc} и поле E_{inc} могут существенно отличаться для собственных дефектов и примесей в кристалле. Именно это, по-видимому, предопределяет донорный характер лазерно-стимулированных дефектов в соединениях $A^IV B^VI$.

Таким образом, возникновение градиента температуры на границе включения–матрица является просто неизбежным при облучении кристаллов лазерным излучением ($\hbar\omega \lesssim E_g$). Массоперенос компонентов, составляющих включение, в область кристалла, прилегающую к включению, приводит к локальному возбуждению системы и вызывает значительное отклонение решетки от прежнего состояния равновесия. Новое равновесное состояние достигается перестройкой решетки через релаксацию локальных колебаний атомов, окружающих дефект. Амплитуда атомных смещений определяется релаксационными свойствами решетки, т.е. степенью ионности связи. Такое кратковременное возникновение и исчезновение интенсивных локальных колебаний при введении атомов из включения в практические холодную матрицу значительно увеличивает вероятность не только перемещения дефекта, не требующего тепловой энергии активации, но и возникновение новых точечных дефектов. Концентрация лазерно-стимулированных дефектов в этом случае будет зависеть в первую очередь от плотности мощности и длины волны лазерного излучения. Зависимость же скорости генерации дефектов, т.е. потока компонентов включения, от исходной концентрации носителей тока из этой модели не вытекает, и, более того, она предполагает увеличение скорости генерации при уменьшении концентрации носителей тока. Необходимо отметить, что в данном случае речь идет о концентрации свободных носителей тока, а не о концентрации электрически активных вакансий. Именно для этого в эксперименте были использованы кристаллы, выращенные при одной температуре, а для изменения концентрации носителей тока вводились примеси, концентрация которых не превышала $N_i \lesssim 10^{19}$ см⁻³. Поэтому концентрацию вакансий в кристаллах можно считать одинаковой. Но, с другой стороны, полностью исключить вклад вакансий в лазерно-стимулированные процессы массопереноса нельзя по причине их непо-

средственного участия в релаксации активированных дефектов.

Зависимость ν от концентрации носителей, а также направленную миграцию атомов по кристаллу и проявление зависимости направления и эффективности массопереноса от взаимной ориентации направлений E_{ex} и E_L можно объяснить, если учесть, что при наложении электрического поля, кроме дрейфа ионов в поле, происходит взаимодействие диффундирующих частиц со свободными носителями тока в кристалле, что приводит к эффектам увлечения ионов носителями тока. Проявление двух наклонов в зависимости $\nu(p_0)$ на рис. 1 свидетельствует об изменении механизмов лазерно-стимулированного массопереноса. В области низкой концентрации носителей тока преимущественно наблюдается механизм термодиффузионного выноса вещества из области включения и дрейфа ионов в поле E_L , и поэтому значительных изменений в концентрации дефектов в пределах допустимых значений W не происходит. Это говорит о том, что термодиффузионный механизм и дрейф в поле E_L не являются определяющими в процессе массопереноса, а могут представлять собой только механизм генерации активированных центров (атомов, ионов) в решетке. В то же время активированные состояния представляют собой центры, на которых эффективно рассеиваются свободные носители. Для „нормального“ собственного атома эффективный заряд увлечения Z_{eff} при взаимодействии с внешним полем и свободными носителями тока равен нулю, а для активированного собственного или примесного атома $Z_{eff} \neq 0$. Проявление заметного чисто ионного переноса в электрических полях $E < 70$ В/см вряд ли возможно наблюдать в твердом теле даже для активированных состояний атомов в области температуры кристаллов, близкой к комнатной.

Теоретически эффект увлечения для металлов и полупроводников рассмотрен в работе [14] и получил экспериментальное подтверждение в ряде случаев при изучении диффузии примесей в металлах и полупроводниках [15]. Процесс передачи импульса рассеивающему центру был исследован с учетом влияния кристаллической решетки, что позволило объяснить диффузионные процессы во внешних электрических полях увлечением ионов носителями тока. Эффект увлечения ионов электронами проявляется и в полупроводниках, несмотря на значительное различие (в несколько порядков) в концентрации носителей. Проявление такого эффекта в полупроводниках стало возможным благодаря меньшим (тепловым) скоростям носителей тока, и, следовательно, сечения рассеяния активированных атомов у них могут быть значительными. Особенностью полупроводниковых кристаллов является также и то, что в них возможно проявление увлечения ионов как электронами, так и дырками, что приводит к проявлению миграции во внешнем электрическом поле E_{ex} как против поля, так и по направлению поля соответственно. Кроме того, в полупроводниках дырочного типа проводимости

возможно также и увлечение „нормальных“ узельных ионов, для которых равновесие сил, действующих со стороны поля и носителей тока, будет нарушено. Однако ионы, испытывающие малые колебания относительно равновесного положения, вряд ли смогут принимать участие в миграционных процессах, даже если результирующая сила, действующая на них отлична от нуля.

Для оценки эффекта увлечения примесных ионов носителями тока можно воспользоваться значениями сечения рассеяния для „нормальных“ ионов. Эффективный заряд увлечения в этом случае равен

$$Z_{eff} = nl\langle\sigma_n\rangle, \quad (4)$$

где l — длина свободного пробега, $\langle\sigma_n\rangle$ — сечение рассеяния, n — концентрация свободных носителей.

С учетом того что сечение $\langle\sigma_n\rangle$ для нормальных ионов пропорционально $1/\varepsilon_0^2$, ожидать эффективных зарядов увлечения, сравнимых с 1, можно в полупроводниках с малой диэлектрической проницаемостью, большой подвижностью и сравнительно небольшой шириной запрещенной зоны (Ge, Si, InSb, InAs). Реально необходимо учитывать, что сечение поглощения активированных атомов σ_{ac} может значительно превышать σ_n , и тогда в эксперименте увлечение может быть вполне заметным и у полупроводников с большими значениями ε_0 .

Вклад в увлечение могут давать и нейтральные активированные частицы или даже комплексы. Время релаксации при рассеянии медленных электронов на нейтральных атомах не зависит от энергии носителя и температуры, что позволяет связать эффект увлечения с проводимостью. Полный заряд увлечения нейтральных атомов тогда можно определить, пользуясь выражением [14]

$$Z_{n,p} = \frac{20\hbar^3\varepsilon_0}{em_0} \left(\frac{p\langle\tau_i\rangle_p}{k_p^2} - \frac{n\langle\tau_i\rangle_n}{k_n^2} \right), \quad (5)$$

где $k_{n,p} = m_{n,p}/m_0$; p, n — концентрация дырок и электронов; m_0 — масса свободного электрона; $\langle\tau_i\rangle$ — полное время релаксации.

Электроперенос нейтральных атомов примечателен тем, что направление движения будет определяться только увлечением носителями. Большие значения эффективного заряда возможны в полупроводниках с большой диэлектрической проницаемостью. К таким соединениям относятся полупроводники группы $A^{IV}B^{VI}$, у которых $\varepsilon_0 \gtrsim 10^2$ и к тому же из-за низких значений энтальпий образования вакансий $\Delta H_V^{M,X}$ [8,16] они характеризуются и высокой концентрацией собственных точечных электрически активных дефектов $N, P \approx 10^{19}$ см $^{-3}$. Но и в других полупроводниках, включая кремний, германий, соединения $A^{III}B^V$, эффективный заряд увлечения нейтральных частиц может существенно превышать 1.

Определить эффективный заряд увлечения Z_{eff} можно из эксперимента по направленному массопереносу

(рис. 4) ионов марганца и европия, рассматривая массоперенос как вынужденную диффузию в кристалле, равномерно легированном примесью. Распределение примеси в кристалле размером l при достаточно больших временах процесса t можно представить в виде [15]

$$N(x, t) = A(t) \exp(vx/2D) \sin(\pi x/l). \quad (6)$$

Это равенство позволяет найти непосредственно величину коэффициента диффузии D по зависимости $N_{\text{imp}}(l) \equiv N_{\text{Eu, Mn}}(x)$ и определить дрейфовую скорость v , а также эффективные заряды Z_{eff} увлечения. Двум наклонам, которые проявляются на рис. 4, отвечают значения D , отличающиеся в 2 раза и равные соответственно $7.7 \cdot 10^{-7}$ и $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Этот результат может быть следствием участия в миграции дефектов с равным значением энергии активации миграции для соответствующих эффективных зарядов. Оценки эффективных зарядов Z_{eff} [16], полученные для электрического поля, равного внешнему E_{ex} (что в принципе разумно, поскольку именно это поле является „тянущим“), дают соответственно $Z_{1\text{eff}} \approx 1.2$ и $Z_{2\text{eff}} \approx 3.1$. Оценочные значения Z_{eff} очень близки к наблюдаемым и хорошо установленным зарядовым состояниям европия и марганца в соединениях $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$. Сплошные кривые на рис. 4 представляют собой распределения примесей вдоль кристалла, рассчитанные по (6) с учетом двух механизмов миграции примесей в присутствии внешнего постоянного электрического поля.

Подставляя полученные величины эффективных зарядов в (4), получим при концентрации носителей тока $\sim (2-10) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и длине свободного пробега $l = (1-10) \cdot 10^{-7} \text{ см}$ вполне разумные по порядку величины значения $\sigma_{\text{ac}} \approx 10^{-12} \text{ см}^2$.

Участвием в процессах лазерно-стимулированной миграции дефектов в двух зарядовых состояниях можно объяснить также зависимости $\nu(W, E_L)$, представленные на рис. 2 (внешнее поле E_{ex} отсутствует). Значения W_c и E_c для PbSnSe , PbSnTe и PbTe различаются, но незначительно, что отчетливо видно на рис. 2 и может быть связано с отличием в энергии активации миграции дефектов в этих соединениях. Существенное увеличение ν в областях $E > E_c$, $W > W_c$ предполагает также и различие в концентрации активированных центров в двух зарядовых состояниях, которое может достигать 1–2 порядков.

И последнее, на что хотелось бы обратить внимание, это возможность обратной инверсии типа проводимости при изменении направления внешнего поля E_{ex} . Если стоять на позиции, что к дефектам донорного типа в соединениях $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ относятся вакансии халькогена и межузельный свинец, то получается, что ответственным за инверсию типа проводимости является свинец в междоузлии, причем в активированном состоянии [3], а вакансии свинца еще не все заполнены. Невозможность инверсии типа проводимости в кристаллах после получения распределения, представленного на рис. 3, напротив, свидетельствует в пользу того, что все вакансии

свинца уже заполнены, но концентрация межузельного свинца остается все же значительной. Из исследований ЭПР в облученных кристаллах, не легированных или легированных не ЭПР-активными примесями, следует, что зарядовое состояние межузельного свинца — Pb^{+1} , но, судя по интенсивности линии, концентрация таких центров значительно ниже концентрации носителей тока в образце, обусловленной вакансиями халькогена.

5. Заключение

Представленные в работе экспериментальные результаты убедительно показали, что в полупроводниковых кристаллах соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ при стационарном облучении лазерным излучением ($\hbar\omega < E_g$) с плотностью мощности ниже порога теплового разрушения возникают точечные дефекты собственных и примесных компонентов донорного действия. Скорость генерации и доля „отожженных“ дефектов определяется концентрацией свободных носителей тока, полями: электрическим E_L (поле лазерной волны) и E_{ex} (внешнее постоянное поле), а также их конфигурацией. В узкощелевых соединениях $\text{PbSnTe}(\text{Se})$ лазерно-стимулированные дефекты находятся в двух зарядовых состояниях с разной концентрацией и энергией активации миграции.

Источником лазерно-стимулированных точечных дефектов в образце являются области скопления субмикронных включений размерами $R_{\text{inc}} + d \ll \lambda_L$ и с плотностью, достаточной для получения локального электрического поля включения, близкого к E_L . Перемещение и направленная миграция индуцированных дефектов в решетке происходят в результате возникновения в кристалле активированных состояний атомов и их увлечения свободными носителями тока в поле лазерной волны E_L и при совместном действии E_L и внешнего электрического поля E_{ex} .

Список литературы

- [1] С.В. Пляцко, Ю.С. Громовой, Ф.Ф. Сизов. Квант. электрон. (Киев), **29**, 93 (1985).
- [2] С.В. Пляцко, В.П. Кладько. ФТП, **31** (10), 1206 (1997).
- [3] С.В. Пляцко. ФТП, **34** (9), 1046 (2000).
- [4] Ю.С. Громовой, Л.А. Коровина, С.В. Пляцко, Ф.Ф. Сизов, С.Д. Дарчук, С.А. Белоконь. ФТП, **24** (2), 250 (1990).
- [5] N.N. Grigor'ev, T.A. Kudykina, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov. Semicond. Sci. Technol., **3**, 951 (1988).
- [6] N.N. Grigor'ev, T.A. Kudykina, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov. Infr. Phys., **28**, 307 (1988).
- [7] Yu.S. Gromovoj, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov. Mater. Lett., **8**, 495 (1989).
- [8] Yu.S. Gromovoj, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov. J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 10 391 (1990).
- [9] S.D. Darchuk, G.N. Panin, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov, E.B. Yakimov. J. Phys. Chem. Sol. **51**, 1333 (1990).
- [10] С.Д. Дарчук, Т. Дитл, Л.А. Коровина, С. Колесник, М. Савицкий, Ф.Ф. Сизов. ФТП, **32**, 786 (1998).

- [11] R. Breshi, A. Camanzi, V. Fano. *J. Cryst. Growth*, **58**, 399 (1982).
- [12] A. Wocaun, J.G. Bergman, J.P. Heritage, A.M. Hass, P.F. Liao, D.H. Olson. *Phys. Rev. B*, **24** (2), 849 (1981).
- [13] А.А. Бендицкий, Л.В. Видута, В.И. Конов, С.М. Пименов, А.М. Прохоров, П.М. Томчук, Р.Д. Федорович, Н.И. Чаплиев, В.А. Яковлев. Препринт 291, ИОФ АН СССР (М., 1987).
- [14] В.Б. Фикс. *Ионная проводимость в металлах и полупроводниках* (М., Наука, 1969).
- [15] Б.И. Болтакс. *Диффузия в полупроводниках* (М., Физматгиз, 1961).
- [16] Дж.П. Старк. *Диффузия в твердом теле* (М., Энергия, 1980).

Редактор Т.А. Полянская

Migration of point defects in $A^{IV}B^{VI}$ compounds in the laser wave field

S.V. Plyatsko

Institute of Physics of Semiconductors,
National Academy of Sciences of the Ukraine,
03028 Kiev, the Ukraine.

Abstract Stimulated by laser irradiation ($\hbar\omega < E_g$) transformation of defects in $A^{IV}B^{VI}$ compounds have been studied. The rate of generation of defects rises with the free carrier density and the electric field in wave of laser radiation. Preferential migration of both as-grown and impurity defects is considered. The main sources of defects are regarded as clusters of interstitials, of which the size is far less than the radiation wave length. Migration of induced defects in the lattice occurs due to drag of stimulated atoms by free carriers in the field of a laser wave E_L and under the external electric field E_{ex} , the diffusion coefficient and the drag effective charges being estimated.