

ПРОЯВЛЕНИЕ ДОНОРНОГО ХАРАКТЕРА ПРИМЕСИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{PbTe} : \text{Tl}$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Громовой Ю. С., Коровина Л. А., Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф.,
Дарчук С. Д., Белоконов С. А.

В данной работе исследованы поведение примеси Tl в PbTe и изменение электрофизических, оптических свойств и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) монокристаллов $\text{PbTe} : \text{Tl}$, индуцированного лазерным излучением в области прозрачности матрицы. Нами установлены значения параметров акцепторного уровня (локальной плотности состояний) в зоне легких дырок. Показано, что плотность состояний на уровне и его энергия активации зависят от количества введенной примеси Tl и изменяются под действием ИК лазерного излучения. Наиболее вероятным нам представляется предположение, что данные квазилокальные состояния в валентной зоне связаны с комплексами типа собственных дефект—примесь или с комплексами собственных дефектов, которые можно разрушать лазерным излучением с энергией квантов $\hbar\omega < E_g$, что приводит к изменению плотности состояний на уровне и энергии его активации.

Проблема примесных и дефектных состояний и их трансформации под действием внешних факторов в типичном представителе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ — теллуриде свинца — связана с практическим использованием PbTe и твердых растворов на его основе для средств ИК оптоэлектроники и термоэлектрических устройств.

Вследствие условий технологических процессов в матрице кристаллов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ всегда присутствуют электронейтральные области, обогащенные металлом (Pb) и халькогеном (Te) [1], а введение примесей приводит к возникновению дополнительных структурных нарушений [2].

Ранее в [2-4] показано, что взаимодействие лазерного излучения в области прозрачности матрицы ($\hbar\omega < E_g$) с узкощелевыми полупроводниками $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ позволяет изменять электрические, оптические и структурные свойства нелегированных и специально легированных донорными примесями монокристаллов.

В данной работе исследованы поведение примеси Tl в PbTe , которая в отличие от других элементов III группы проявляет акцепторные свойства [5], и изменение электрофизических, оптических свойств и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) монокристаллов $\text{PbTe} : \text{Tl}$, индуцированных лазерным излучением в области прозрачности матрицы.

Образцы вырезались из пластин $\text{PbTe} : \text{Tl}$, выращенных методом Чохральского. Концентрация примеси определялась химико-спектральным анализом. В области содержаний примеси $N_{\text{Tl}} \leq 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ концентрация свободных дырок оставалась практически неизменной и при $T=4.2 \text{ К}$ соответствовала концентрации дырок в нелегированном PbTe $P_{4,2}=3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При увеличении концентрации примеси до $N_{\text{Tl}}=9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ концентрация дырок возрастала до $P_{4,2}=1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, имея тенденцию к насыщению.

В более ранних работах [6] было показано, что с увеличением концентрации введенного Tl постоянная решетки PbTe d_0 уменьшается, однако эти данные получены для образцов $\text{PbTe} : \text{Tl}$ с $N_{\text{Tl}} > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Мы исследовали образцы с $N_{\text{Tl}} \leq 9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и установили, что в монокристаллах $\text{PbTe} : \text{Tl}$ постоянная решетки не зависит от содержания Tl в указанной области концентрации примеси: $d_0=6.4605 \pm 0.0005 \text{ \AA}$. Вследствие этого можно предположить, что Tl

должен входить в решетку РbТе, замещая Рb, в состоянии Tl^{+2} , так как ионные радиусы Tl^{+1} или Tl^{+3} заметно отличаются от ионного радиуса Rb^{+2} .

Вместе с тем для зарядового состояния Tl^{+2} вследствие наличия неспаренного спина на s -оболочке можно ожидать появление сигнала ЭПР. Однако в диапазоне температур $T=4.2-300$ К (спектрометр Varian E-12) в исходных кристаллах не был зарегистрирован ЭПР. Кроме того, в этом случае становится непонятной роль Tl как акцептора в РbТе. Независимость d_0 от N_{Tl} , отсутствие ЭПР в кристаллах РbТе : Tl и акцепторное действие Tl могут быть связаны с образованием различного рода комплексов, включений, кластеров, содержащих примесь.

На температурных зависимостях коэффициента Холла $R_H(T)$ в РbТе : Tl (рис. 1) наблюдаются особенности в области $T < 200$ К, проявляющиеся в ряде случаев и в нелегированных кристаллах, а также в кристаллах, легированных другими примесями. Эти особенности можно связать с наличием акцепторного уровня (локальной плотности состояний) в зоне легких дырок подобного уровня ϵ_2 ,

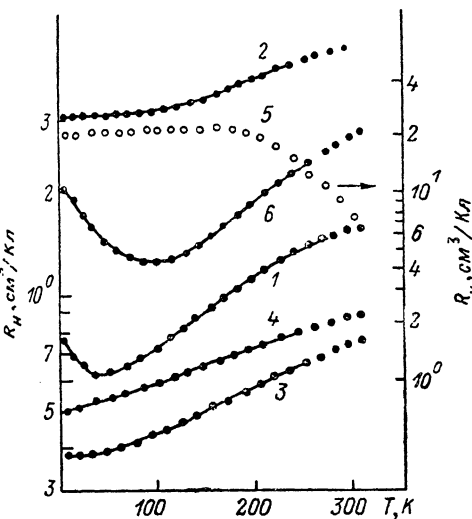


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла для РbТе : Tl.

До облучения, N_{Tl} , $см^{-3}$: 1 — $3 \cdot 10^{18}$, 3 — $9 \cdot 10^{18}$.
Время облучения: 2, 4 — t_1 , 5 — $t_2=2t_1$. 6 — РbТе стехиометрического состава.

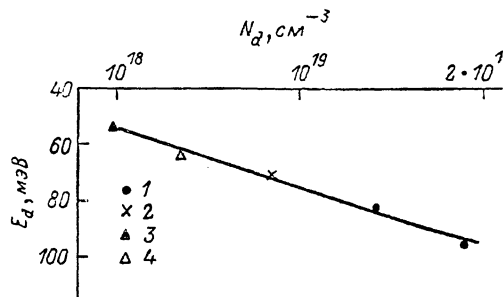


Рис. 2. Зависимость положения уровня локальных состояний в валентной зоне РbТе : Tl от плотности состояний на уровне.

До облучения, N_{Tl} , $см^{-3}$: 1 — $9 \cdot 10^{18}$, 2 — $3 \cdot 10^{18}$.
Время облучения t_1 ; N_{Tl} , $см^{-3}$: 3 — $9 \cdot 10^{18}$, 4 — $3 \cdot 10^{18}$.

наблюдавшегося в работе [7]. Характеристики данного уровня установлены при проведении численных оценок с учетом влияния зоны тяжелых дырок в точке Σ . Предполагалось, что распределение плотности состояний на уровне задается нормальным законом распределения

$$N_d(E) = \frac{N_d}{A \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_d)^2}{\sigma^2}\right), \quad (1)$$

где $\sigma = AkT$ — полуширина уровня, E_d — энергия активации, N_d — плотность состояний на уровне.

Для определения температурного изменения концентрации дырок с учетом наличия локальной плотности состояний использовано выражение

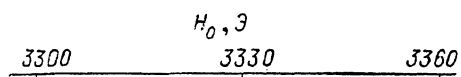
$$P = P_0 - \frac{8\pi}{3k^3} (2m_T kT)^{3/2} L_0^{3/2} (\eta - \Delta, 0) - \frac{N_d}{A \sqrt{2\pi}} \left[\int_{-\eta-5}^{-\eta} \exp\left(-\frac{1}{2\sqrt{A}} \left(z + \frac{E_d}{kT}\right)^2\right) \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp(-z - \eta)}\right) dz - \int_{-\eta}^{-\eta+5} \exp\left(-\frac{1}{2\sqrt{A}} \left(z + \frac{E_d}{kT}\right)^2\right) \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp(z + \eta)}\right) dz \right], \quad (2)$$

где ${}^0L_0^{3/2}(\eta, \beta) = \int_0^{\infty} (-\partial f/\partial z)(z + \beta z^2)^{3/2} dz$ — двухпараметрические интегралы

Ферми, $f = (1 + \exp(z - \eta))^{-1}$ — функция распределения Ферми—Дирака, энергетический зазор между экстремумами валентных зон в точках L и Σ $\Delta kT = 0.155 - 1.7 \cdot 10^{-4} T$ [5], $m_T = 3m_0$ — масса плотности состояний в Σ -зоне, $\eta = E_F/kT$, где E_F — уровень химического потенциала.

Расчитанные в данной модели значения $R_H(T)$ для кристаллов p -PbTe : Tl приведены на рис. 1 сплошными линиями. Принято $R_H = 1/\text{Pec}$.

При согласовании расчетных данных с экспериментальными значениями $R_H(T)$ оказалось, что полуширина уровня $\sigma \sim kT$, энергия активации $E_d(T=0) \approx E_F$, а с ростом температуры уровень смещается к потолку валентной зоны со скоростью $dE_d/dT \approx -2 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Полученные значения параметров наблюдаемых квазилокальных состояний сходны с параметрами уровня ϵ_2 , полученными в работе [7]. Нами установлено, что плотность состояний на нем возрастает от $4 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ при увеличении содержания примеси таллия до $N_{Tl} \sim 9 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, что объясняет акцепторное действие примеси. При этом энергия активации E_d меняется линейно от -40 до -100 мэВ (относительно потолка L -зоны) с увеличением плотности состояний N_d на уровне (рис. 2).



Из выполненного анализа следует, что данный уровень существует и в нелегированных кристаллах, а введение примеси таллия увеличивает плотность состояний и изменяет его энергетическое положение.

Для выяснения природы энергетического уровня и установления природы акцепторного действия примеси Tl исследовано воздействие ИК лазерного излучения в области прозрачности матрицы PbTe : Tl при плотности мощности излучения $W = 20$ Вт/см 2 .

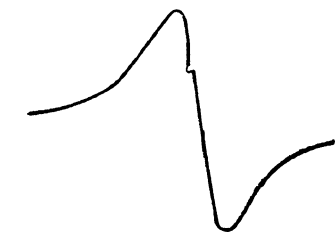


Рис. 3. ЭПР в образце PbTe : Tl, подвергнутом действию ИК лазерного излучения.

$N_{Tl} \approx 9 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Время облучения $t = 5$ ч.

Как и в случае нелегированных кристаллов PbTe, действие лазерного излучения независимо от содержания Tl приводит к уменьшению концентрации свободных дырок и последующей инверсии типа проводимости. Одновременно обратно пропорционально концентрации свободных дырок увеличивалась подвижность носителей тока. В кристаллах n -PbTe : Tl ($N_{Tl} \approx 9 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) подвижность носителей тока достигала $\mu_{77} = 5 \cdot 10^4$ см 2 /В·с, как в наиболее совершенных нелегированных кристаллах PbTe.

Изменение свойств монокристаллов PbTe : Tl носит объемный характер, а не связано с изменениями, происходящими на поверхности. Это подтверждается тем, что оптическое пропускание кристаллов PbTe : Tl после облучения увеличивалось от ~ 2 до 15 %, что коррелирует с результатами по исследованиям эффекта Холла.

В облученных образцах PbTe : Tl возникает одиночная линия ЭПР с g -фактором 2.0036 ± 0.0005 (рис. 3), интенсивность которой растет с увеличением времени взаимодействия с лазерным излучением. Появление ЭПР активных центров в матрице PbTe можно связать с заполнением вакансий свинца таллием в зарядовом состоянии Tl^{+2} . Следует отметить, что в облученных нелегированных кристаллах ЭПР отсутствует. Воздействие ИК лазерного излучения также существенным образом трансформирует и зависимости $R_H(T)$ (рис. 1, кривые 2, 4, 5). Расчеты, выполненные по формуле (2), показывают, что с увеличением времени облучения плотность состояний на уровне уменьшается.

В работе [7], обсуждая природу центров, ответственных за рассматриваемое состояние, авторы высказали несколько предположений. Первое состоит в том,

252

что примесь таллия наряду с глубокой полосой квазилокальных состояний образует второй уровень (E_d), который проявляется в том случае, когда уровень Ферми находится вблизи E_d . Но наличие уровня E_d в нелегированных стехиометрических образцах, а также в образцах, легированных другими примесями (например, Cu), ставит под сомнение данное предположение.

Во второй модели предполагалось, что рассматриваемые состояния могут быть обусловлены самими собственными дефектами донорного типа, концентрация которых возрастает при введении примеси таллия, что аналогично самокомпенсации. Однако в рамках такой модели невозможно объяснить тот экспериментальный факт, что при воздействии лазерного излучения происходят уменьшение плотности состояний на уровне и изменение его энергетического положения при фиксированной концентрации N_{T1} в образце.

Поэтому наиболее вероятным нам представляется третье предположение авторов работы [7]; данные квазилокальные состояния связаны с комплексами типа собственный дефект—примесь или с комплексами собственных дефектов, которые можно разрушать лазерным излучением с энергией квантов $\hbar\omega < E_g$. Это должно приводить к уменьшению N_d , а изменение структуры таких центров, очевидно, приводит к изменению E_d .

Механизм взаимодействия ИК лазерного излучения с матрицей кристалла и процессы, происходящие в кристалле под действием электромагнитной волны лазерного излучения, имеют, по-видимому, сложный характер. Диссоциация включений может быть обусловлена тем, что под действием градиента температур в поле лазерной волны неоднородности диссоциируют с последующей диффузией ионов по узлам и междоузлиям матрицы, что уменьшает плотность состояний на дефектном уровне [8]. Каждая вакансия Pb является дважды ионизированным акцептором, а вакансии Te — дважды ионизированным донором. Диссоциация комплексов, содержащих металлический компонент, и диффузия ионов металла по подрешетке свинца и приводят к компенсации дырочного действия вакансии Pb. При этом концентрация дырок уменьшается, а подвижность носителей возрастает из-за уменьшения рассеяния на вакансиях Pb.

Список литературы

- [1] Breschi R., Camanzi A., Fano V. // *J. Cryst. Growth*. 1982. V. 58. P. 399—408.
- [2] Белоконь С. А., Дарчук С. Д., Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф., Тетерин В. В. // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1988. Т. 24. В. 10. С. 1618—1622.
- [3] Sizov F. F., Plyatsko S. V. // *J. Cryst. Growth*. 1988. V. 92. P. 571—580.
- [4] Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф., Дарчук С. Д. // *ДАН УССР*. 1987. В. 1. С. 56—58.
- [5] Кайданов В. И., Равич В. Н. // *УФН*. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [6] Gille J. P., Schenk M. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1984. V. 84.
- [7] Кайданов В. И., Немов С. А., Мельник Р. В., Зайцев А. М., Жуков О. В. // *ФТП*. 1986. Т. 20. В. 5. С. 859—863.
- [8] Grigor'ev N. N., Kudykina T. A., Plyatsko S. V., Sizov F. F. // *Semicond. Sci. Technol.* 1988. V. 3. N 12. P. 951—956.

Институт полупроводников
АН УССР
Киев

Получена 22.06.1989
Принята к печати 6.09.1989