

ЭПР И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ $\text{PbTe} : \text{Mn}$, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ЭПИТАКСИИ

Пляцко С. В., Громовой Ю. С., Костюнин Г. Е.

На «холодных» подложках ($T_n = 300 \div 400$ К) методом ИК лазерной эпитаксии впервые получены непосредственно из легированного источника пленки $\text{PbTe} : \text{Mn}$. Исследованы структурные, электрофизические свойства и ЭПР тонких пленок $\text{PbTe} : \text{Mn}$. Показано, что в выращенных пленках примесь Mn занимает преимущественно узельное положение и проявляет псевдодонорный характер.

Введение. Интерес к полумагнитным полупроводникам различных групп соединений ($\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$), с одной стороны, обусловлен сильной зависимостью ширины запрещенной зоны от концентрации магнитной компоненты при образовании твердых растворов, а с другой — наличием обменного взаимодействия между магнитными ионами и зонными электронами материала, что вызывает значительное изменение зонной структуры в магнитном поле.

Большая часть работ в этой области посвящена полумагнитным полупроводникам $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}} - \text{HgMnSe}$, HgMnTe , CdMnTe , а также более сложным соединениям этой группы полупроводников [1-4]. К настоящему времени имеется незначительное число работ [5-11], посвященных исследованию монокристаллов соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, содержащих магнитную компоненту. В ряде работ [5, 11] было показано, что введенные в кристалл на уровне примеси магнитные ионы Mn, Eu имеют тенденцию к кластеризации, что затрудняет получение гомогенных, обладающих высокими электрофизическими, фотоэлектрическими, оптическими и структурными параметрами кристаллов.

Не удается решить эту проблему и при выращивании тонких слоев в термодинамически равновесных условиях, когда не реализуется конгруэнтность испарения из-за существенного различия упругости паров испаряемых компонент [18], что в некоторых случаях не позволяет контролируемо вводить магнитную компоненту в эпитаксиальную пленку в процессе выращивания.

В последнее время идет интенсивный поиск способов конгруэнтного испарения полупроводниковых соединений, которые бы дали возможность эпитаксиального выращивания слоев высокого структурного совершенства с составом, соответствующим составу испаряемого материала. К таким методам относится метод лазерного напыления, позволяющий не только реализовать конгруэнтное испарение, но и существенно понизить температуру эпитаксии, что в свою очередь обеспечивает резкие металлургические границы при синтезе гетероструктур, композиционных и легированных сверхрешеток.

В настоящей работе представлены результаты исследования электрофизических, структурных свойств, а также электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) полупроводниковых слоев $\text{PbTe} : \text{Mn}$, выращенных методом квазинепрерывной лазерной эпитаксии, когда длина волны лазерного излучения соответствует области прозрачности напыляемого материала.

Для эпитаксиального выращивания полупроводниковых слоев $\text{PbTe} : \text{Mn}$ нами был использован метод квазинепрерывного лазерного напыления ($\hbar\omega < E_g$), при котором достигаются большая эффективность испарения мишени и высокая эффективная скорость роста пленок на относительно «холодных» гетероподложках ($T_n = 300 \div 450$ К) с различной величиной рассогласования параметров решетки ($\Delta a/a \leq 30\%$).

Напыление производилось на монокристаллические подложки щелочно-галогенидной группы NaCl , KCl , KBr , NaF , LiF . В качестве источника напыления были выбраны монокристаллы $\text{PbTe} : \text{Mn}$ ($N_{\text{Mn}} = 6.22 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) и теллурида свинца стехиометрического состава, выращенные методом Чохральского. Плотность мощности лазерного излучения на источнике-мишени составляла $W \approx 10^4 \div 10^5$ Вт/см 2 . Осаждение слоев проводилось в вакуумной камере с остаточным давлением паров 10^{-6} Тор.

Выращенные слои толщиной $3 \cdot 10^{-3} \div 10$ мкм имели зеркальную поверхность независимо от материала подложки.

Структурное совершенство пленок изучено с использованием электронограмм на просвет и отражение, а также рентгеновского дифракционного отражения. Результаты исследования говорят о том, что пленки PbTe , $\text{PbTe} : \text{Mn}$ обладают высоким структурным совершенством. Кривые рентгеновского дифракционного отражения исследованы для рефлексов 111 и 333. Полуширина пика дифракционного отражения зависела от толщины слоя и для наиболее толстых пленок ($h > 7$ мкм) составляла $\leq 2^\circ$, а также слабо зависела от рассогласования постоянных решеток подложки и пленки. Выращенные пленки имели ориентацию (100).

1. Э л е к т р о н н ы й п а р а м а г н и т н ы й р е з о н а н с

На рис. 1, а представлен спектр ЭПР исходного кристалла, используемого в качестве мишени для напыления слоев $\text{PbTe} : \text{Mn}$. Спектр состоит из шести изотропных линий сверхтонкой структуры (СТС) с полушириной $\Delta H \geq 20$ Э, обусловленных взаимодействием $3d^5$ -электронов Mn^{2+} с собственным ядерным моментом $I = 5/2$ изотопа ^{55}Mn . В работе [12] показано, что полуширина линий ЭПР $\Delta H \geq 20$ Э обусловлена наличием в кристаллах узельных и междоузельных ионов Mn^{2+} . Константы спин-гамильтониана в этом случае характеризуются значениями

$$g = 2.0033 \pm 0.0005, \quad A = (59.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

где A — постоянная СТС.

В напыленных слоях при ориентации магнитного поля H перпендикулярно поверхности пленки, кроме шести значительно более узких линий СТС ($\Delta H \approx \approx 4.5$ Э), вблизи каждой из них проявляются сателлиты (рис. 1, б), обусловленные суперсверхтонким взаимодействием (ССТВ) $3d^5$ -электронов Mn^{2+} с ядерными моментами изотопов ^{125}Te и ^{123}Te ($I = 1/2$) первой координационной сферы с природным содержанием 6.57 и 0.85 % соответственно. Спектр ЭПР пленки $\text{PbTe} : \text{Mn}$ при $T = 20$ К характеризуется следующими константами спин-гамильтониана:

$$g = 1.9923 \pm 0.0005, \quad A = (59.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ a_{\text{Te}} = (15.80 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

где a_{Te} — постоянная ССТВ.

Полученные константы спин-гамильтониана находятся в согласии с константами, полученными для монокристаллов $\text{PbTe} : \text{Mn}$, подвергнутых лазерному облучению [12], а также для монокристаллов $\text{PbTe} : \text{Mn}$ со следами Mn [13].

Следует отметить, что узельный марганец в решетке PbTe , которая имеет структуру NaCl , будет окружен шестью ионами Te первой координационной

сферы. В самом общем случае для магнитного иона в октаэдрическом окружении произойдет расщепление на $(2I+1)^n$ линий, где n — число лигандов, обладающих ядерным спином (в нашем случае оно равно 6). Для лигандов с ядерным спином $I=1/2$ получим $(2I+1)^6=2^6=64$ линии с разной интенсивностью. Однако если лиганды эквивалентны, то тогда в спектре остается всего $(2nI+1)$ линий, что значительно упрощает ситуацию.

Распределение по интенсивности линий суперсверхтонкой структуры (ССТС) будет определяться вероятностью нахождения в ближайшем окружении иона марганца n изотопов теллура (n принимает значения от 0 до 6). С учетом природного распространения изотопов Te эту вероятность можно выразить следующим образом (биномиальное распределение):

$$P_m = C_n^m x^m (1-x)^{n-m}, \quad (1)$$

где x — природное содержание изотопов, m — количество изотопов в координационной сфере, n — количество лигандов в координационной сфере. Проведя суммирование по всем n от 0 до 6 с учетом того, что часть линий будет совпадать, убедимся, что относительные интенсивности линий ССТС будут равны 0.0025 : 0.031 : 0.235 : 1 : 0.235 : 0.031 : 0.0025.

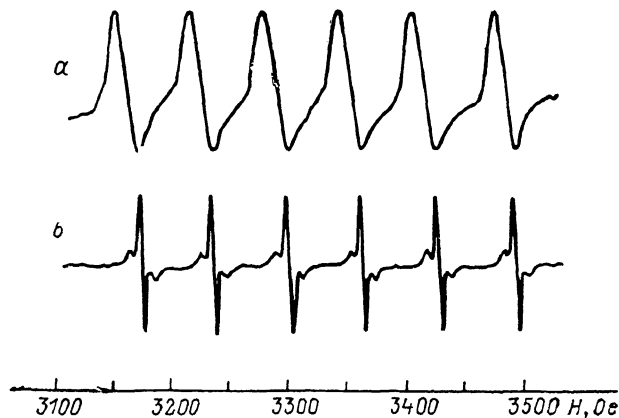


Рис. 1. Спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в $PbTe : Mn$ при $T=20 K$.

a — в монокристалле, который использовался в качестве источника напыления; *b* — в пленке при направлении магнитного поля H перпендикулярно поверхности.

Такое распределение интенсивностей относится к случаю, когда все ионы Mn расположены в узлах идеальной кристаллической решетки $PbTe$, что, по-видимому, не может быть реализовано в теллуриде свинца из-за низкой термодинамической стабильности полупроводников группы соединений $A^{IV}B^{VI}$, а также из-за протекания реакции обменного взаимодействия с примесями ($PbTe + Mn \rightleftharpoons MnTe + Pb$) при содержании примеси $N_{up} \geq 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [14, 15]. Это приводит к тому, что при выращивании кристаллов из расплава легирующая компонента, в том числе и Mn , распределяется и по узлам металлической подрешетки, и по междоузлиям, а также образует комплексы и кластеры, обогащенные примесью.

Хорошо известно, что такого рода дефекты создают напряжения в кристаллической решетке и могут приводить к уширению резонансных линий. Это может быть одной из причин, не позволившей авторам [12] наблюдать ССТВ ионов Mn , находящихся в междоузлии. Ионы Mn^{2+} в узлах и междоузлиях имеют разные значения g -фактора, но их резонансные линии перекрываются. Поэтому в массивных кристаллах, содержащих достаточно высокие концентрации междоузельного марганца, спектр ЭПР от узельных ионов Mn^{2+} сильно искажается или не наблюдается вообще.

Отношение интенсивностей линий ССТС к линиям СТС в спектрах ЭПР Mn^{2+} может быть произвольным в зависимости от соотношения концентраций ионов марганца Mn^{2+} в узлах подрешетки металла и междоузлиях, но не более 1 : 4 : 1, что соответствует идеальному случаю, когда все ионы Mn^{2+} находятся в уз-

лах металлической подрешетки. Поэтому соотношение интенсивностей линий ССТС и СТС характеризует степень структурного совершенства кристаллов, а также дает информацию о распределении примеси в матрице кристалла.

Условия эксперимента ($T=20$ К) позволили нам достаточно уверенно наблюдать только сателлиты, возникающие при взаимодействии узельного Mn^{2+} с одним изотопом Те первой координационной сферы. При этом соотношение интенсивностей линий $I_{ССТС}/I_{СТС}$ зависело от условий выращивания пленок $RbTe : Mn$. В наиболее совершенных слоях $I_{ССТС}/I_{СТС}$ составляло $1 : 6 : 1$, что близко к случаю идеального распределения примеси в кристалле. При ухудшении структурных свойств это отношение уменьшается.

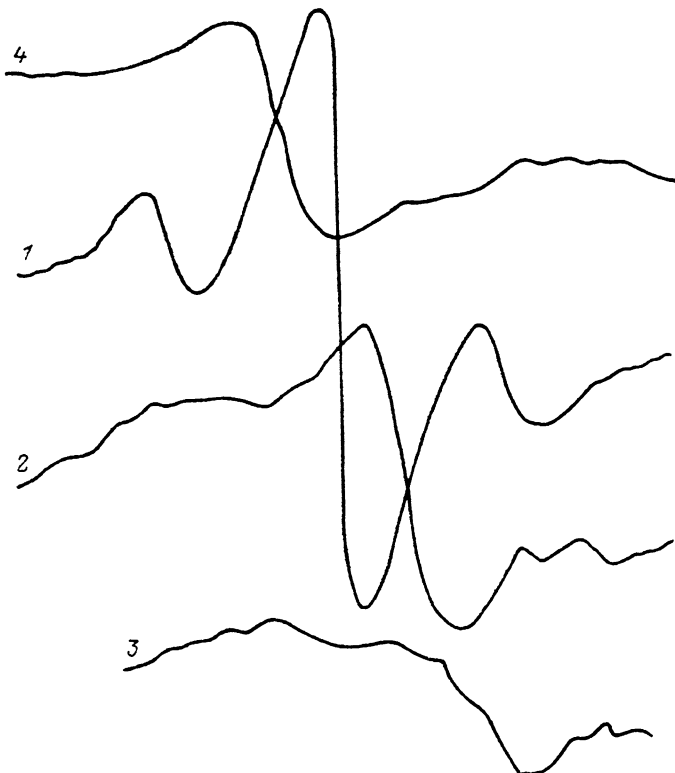


Рис. 2. Фрагмент угловой зависимости спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в пленках $RbTe : Mn$ при $T=20$ К.

1 — магнитное поле перпендикулярно поверхности пленки, 2 — магнитное поле направлено под углом 30° к поверхности пленки, 3 — магнитное поле направлено под углом 45° к поверхности пленки, 4 — магнитное поле параллельно поверхности пленки.

На рис. 2 представлен фрагмент спектра ЭПР пленки $RbTe : Mn$. При ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости пленки получено наилучшее разрешение линий ССТС (кривая 1). При отклонении магнитного поля от нормали к поверхности пленки интенсивности линий СТС и ССТС падают, полуширина их увеличивается, и уменьшается отношение $I_{ССТС}/I_{СТС}$ (кривая 2). Когда $\varphi=45^\circ$, ССТС практически исчезает, а СТС сильно размывается (кривая 3). При ориентации магнитного поля параллельно поверхности пленки (кривая 4) проявляются только линии СТС с полушириной $\Delta H \approx 15$ Э. Линии ССТС при этом отсутствуют.

Анизотропия спектров ЭПР ионов Mn^{2+} присуща пленкам $RbTe : Mn$, выращенным на различных подложках, и может быть связана с возникновением аксиальной деформации, появляющейся в пленке из-за несоответствия постоянных решеток, а также из-за различных коэффициентов термического расширения пленки $RbTe$ и подложки. По-видимому, из-за наличия деформаций происходит изменение локального кристаллического поля, действующего на парамагнитные атомы, в результате чего происходит уширение и смещение линий ЭПР.

Наименьшее искажение линий ЭПР при этом будет происходить при ориентации магнитного поля H параллельно давлению P , а наибольшее искажение спектра ЭПР будет наблюдаться в случае, когда угол между магнитным полем H и давлением P составляет 45° , т. е. когда деформационные напряжения в пленке относительно H будут распределены хаотично. Энергетические уровни при этом размываются, а резонансные линии уширяются.

2. Электрофизические свойства $PbTe : Mn$

В зависимости от условий выращивания концентрация электронов в слоях изменялась от $n_{77} \approx 1 \cdot 10^{17}$ до $n_{77} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Подвижность электронов в наиболее совершенных слоях $PbTe : Mn$ достигала значений $\mu_{77} \approx (1-4) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$,

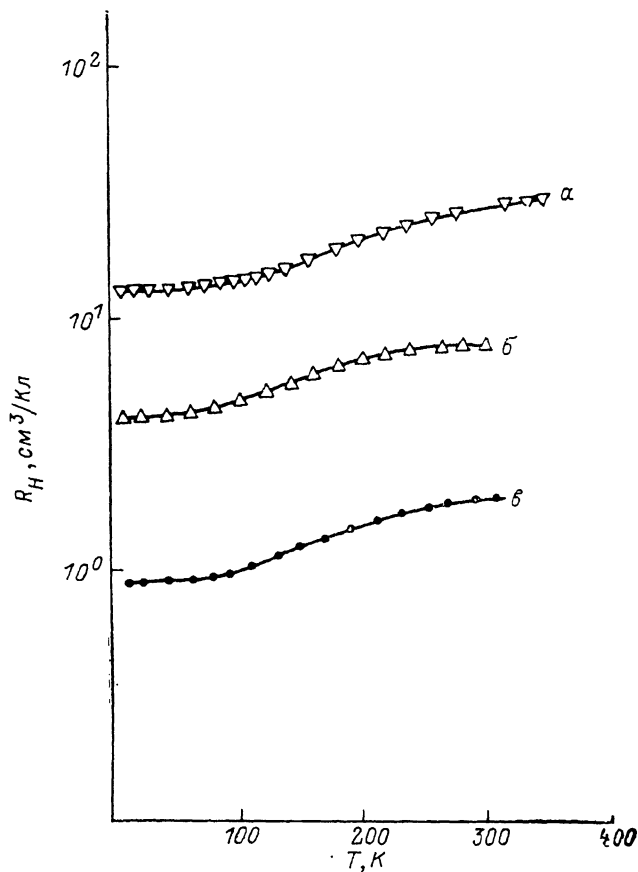


Рис. 3. Температурные зависимости постоянной Холла $R_H(T)$ пленок теллурида свинца.

Сплошные линии — расчет. a, b — пленки $n\text{-PbTe/KCl}$; c — пленка $n\text{-PbTe : Mn/KCl}$.

что значительно выше подвижности носителей в монокристаллах $PbTe : Mn$, выращенных методом Чохральского ($\mu_{77} \leq 1 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и использованных в качестве источника напыления, а также в пленках $PbTe$, имплантированных ионами Mn [8], непосредственно после имплантации.

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициента Холла слоев $n\text{-PbTe : Mn/KCl}$, а также $n\text{-PbTe/KCl}$, выращенных в одних и тех же условиях. Обращает на себя внимание тот факт, что в температурных зависимостях постоянной Холла не проявляются какие-либо особенности, связанные с введением примеси Mn в решетку $PbTe$.

Для интерпретации наших результатов мы предполагаем, что электрические свойства определяются концентрацией вакансий свинца V_{Pb} и теллура V_{Te} ,

концентрацией междоузельного свинца I_{Pb} и теллура I_{Te} . Тогда концентрацию электронов в пленке (с учетом всех дефектов) можно представить в виде

$$n = z_1 [V_{Pb}] + z_2 [V_{Te}] + u [I_{Pb}] + v [I_{Te}]. \quad (2)$$

С учетом того, что каждая вакансия Pb поставляет в зону проводимости 2 дырки, а каждая вакансия Te поставляет в валентную зону 2 электрона [16], $z_1 = -2$, а $z_2 = 2$. Из исследований электрофизических свойств PbTe, имплантированного ионами Mn, установлено, что $u = 1$, а $v = 0$ [9]. В этом случае предполагается, что число дефектных пар анионов и катионов одинаково.

Анализ температурных зависимостей коэффициента Холла пленок PbTe : Mn, а также нелегированных пленок PbTe электронного типа проводимости показывает, что их можно объяснить в рамках модели, согласно которой дефектный уровень (E_{d1}) находится в зоне проводимости. Тогда концентрация электронов в зоне проводимости будет определяться выражением

$$n(T) = n_0 - \frac{N_{d1}}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_{d1} - E_F}{kT}\right)}, \quad (3)$$

где n_0 — концентрация электронов при $T = 0$ К, E_F — уровень Ферми, N_{d1} , E_{d1} — плотность состояний на уровне и энергия активации уровня в зоне проводимости соответственно.

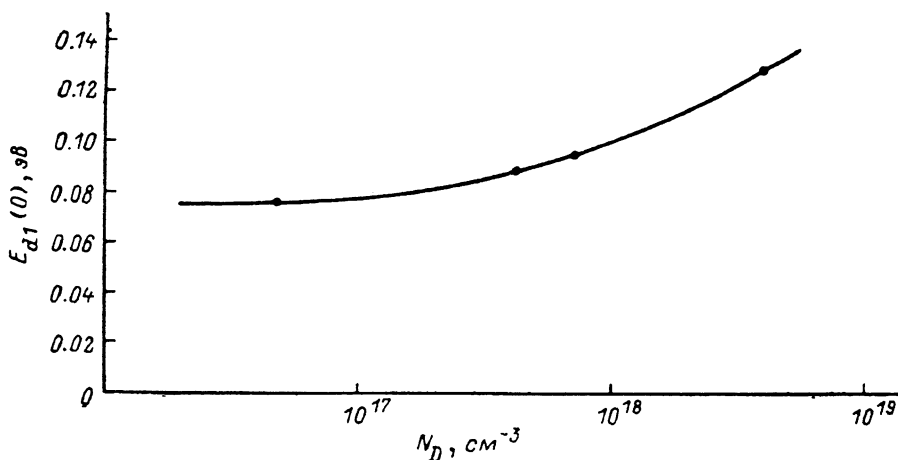


Рис. 4. Энергетическое положение уровня $E_{d1}(0)$ в зависимости от концентрации дефектов N_D .

Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом, когда $E_{d1} = E_{d1}(0) - (5.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} T$, а энергетическое положение $E_{d1}(0)$ определяется концентрацией дефектов (рис. 4).

Донорный уровень E_{d1} проявляется как в легированных пленках PbTe : Mn, так и в нелегированных пленках PbTe, однако при выращивании пленок PbTe : Mn из легированного марганцем источника, при распылении источника лазерным излучением концентрация электронов в пленке выше, чем в пленке PbTe, выращенной в аналогичных условиях при одинаковой плотности мощности лазерного излучения на источнике. В этом случае, по-видимому, введение Mn в решетку приводит к вытеснению узельного свинца в междоузлие, где свинец находится в зарядовом состоянии Pb^+ и является донором.

Энергетическое положение уровня E_{d1} и его зависимость от концентрации дефектов расходятся со значениями, полученными для донорного уровня Pb^+ в [9]. Такое расхождение может быть обусловлено деформациями несоответствия, так как, по данным рентгеноструктурного анализа, дислокации несоответствия не возникают, а также термическими деформациями из-за сложных температурных зависимостей коэффициентов термического расширения PbTe и подложки [17]. Сравнение результатов, полученных нами на пленках PbTe : Mn и PbTe : Eu [19], свидетельствует о том, что напряжения деформаций ока-

зывают значительно большее влияние на спектры ЭПР Mn^{2+} ($3d^5$ -электроны), чем на спектры Eu^{2+} (более глубокие $4f^7$ -электроны).

Заключение. Использование лазерного ИК излучения для распыления мишени-источника реализует условия конгруэнтного испарения, что дает возможность выращивать на относительно холодных подложках легированные и нелегированные структурно-совершенные пленки PbTe с высокими электрофизическими параметрами. Впервые получены пленки $\text{PbTe} : \text{Mn}$ непосредственно из легированного источника, примесь марганца при этом занимает преимущественно узельное положение и проявляет псевдодонорный характер.

Список литературы

- [1] Harris K. A., Hwang S., Lansari I., Burus R. P., Cook J. W., Schetzine J. E. // *J. Vac. Sci. Techn.* 1987. V. B5. N 3. P. 699—704.
- [2] Furdina J. K. // *J. Vac. Sci. Techn.* 1982. V. 21. N 1. P. 220—228.
- [3] Wrobel J. M., Dubowski J. J. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 55. N 5. P. 446—471.
- [4] Takita K., Uchino T., Masuda K. // *Semicond. Sci. Techn.* 1990. V. 5. N 3S. P. S227—S280.
- [5] Андрианов Д. Г., Белоконь С. А., Лакеевков В. М. и др. // *ФТП.* 1978. Т. 12. В. 11. С. 2224—2227.
- [6] Lettenmayr H., Jantsch W., Palmeshofer L. // *Sol. St. Commun.* 1987. V. 64. N 6. P. 1253—1255.
- [7] Neuwirth J., Jantsch W., Palmeshofer L., Zulehner W. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1986. V. 19. P. 2475—2484.
- [8] Palmeshofer L., Wakolbinger B., Zinner E. // *Nucl. Instr. Meth.* 1983. V. 209-210. P. 725—729.
- [9] Gresslehner K. H., Palmeshofer L. // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. N 9. P. 4735—4738.
- [10] Громовой Ю. С., Мисюра И. В. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. В. 3. С. 290—292.
- [11] Громовой Ю. С., Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф. и др. // *ФТП.* 1989. Т. 23. В. 6. С. 1025—1031.
- [12] Gromovoj Yu. S., Plyatsko S. V., Sizov F. F. // *Mater. Lett.* 1989. V. 8. N 11. P. 495—499.
- [13] Bartkovski M., Northcott D. L., Reddoch A. H. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. N 9. P. 6506—6508.
- [14] Белоконь С. А., Дарчук С. Д., Пляцко С. В. и др. // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1988. Т. 24. В. 10. С. 1618—1622.
- [15] Sizov F. F., Plyatsko S. V. // *J. Cryst. Growth.* 1988. V. 92. P. 571—580.
- [16] Parada J., Pratt G. W. // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 22. P. 180.
- [17] Tomm J. W., Werner L., Genzow D., Karin Herrmann, Shikora D., Griesche J. // *Phys. St. Sol. (a).* 1988. V. 106. P. 509—514.
- [18] Nakamura T. // *Thin Sol. Films.* 1988. V. 161. P. 149—156.
- [19] Громовой Ю. С., Костюнин Г. Е., Пляцко С. В. // *Матер. III Всес. конф. по физике и технологии тонких полупроводниковых пленок. Ивано-Франковск, 1990.*

Институт полупроводников
АН УССР
Киев

Получена 21.09.1990
Принята к печати 31.10.1990