

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНИДА СВИНЦА И ИХ ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С.К. Кадышев

*Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, Бишкек*

Проведены исследования электрофизических, оптических свойств и электронного парамагнитного резонанса нелегированного и легированного селенида свинца до и после облучения ИК-лазерным излучением из области прозрачности матрицы ( $\hbar\omega < E_g$ ).

## 1 Введение

Селенид свинца, как и другие халькогениды свинца, кристаллизуется в кубической решетке типа NaCl [1]. Особенностью PbSe является чрезвычайно высокая статическая диэлектрическая проницаемость (порядка  $10^2 \div 10^3$  и выше) и существенная (на порядок и более) разница между статической и высокочастотными диэлектрическими проницаемостями. Запрещенная зона в PbSe довольно узка: 0,18 эВ при низких температурах, с ростом температуры щель увеличивается, достигая приблизительно 0,28 эВ при 300 К [1]. Абсолютные экстремумы электронной и дырочной зон расположены в одной и той же точке  $k$  – пространства – на краю зоны Бриллюэна в направлении (111) (точке L). Изоэнергетические поверхности вблизи экстремумов представляют собой 4 эллипсоида вращения, вытянутые вдоль оси (111). Эффективные массы вблизи краев зон малы, например, поперечная эффективная масса электронов у дна зоны проводимости равна 0,024  $m_0$ , продольная в 10 раз больше.

Как и все полупроводники  $A^{IV}B^{VI}$ , выращенные из расплава и паровой фазы, монокристаллы селенида свинца растут со значительными отклонениями от стехиометрии, причем собственные дефекты, в том числе вакансии, электрически активны: вакансии в подрешетке свинца являются акцепторами, а в подрешетке селена – донорами. Обычные концентрации электронов и дырок, возникающие благодаря отклонению от стехиометрии имеют порядок  $10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Кроме того, вследствие концентрационного переохлаждения в матрице кристалла возникают области обогащенные металлом и халькогеном (электронейтральные включения). При легировании эти области могут представлять собой широкий спектр по химическому составу от моноатомных до четверных соединений [2,3]. Такого рода неоднородности образуют потенциальные барьеры на границе с основной матрицей, которые эффективно рассеивают носителей заряда и служат дополнительными центрами рекомбинации или ловушками.

Традиционно используемый путь решения проблем гомогенизации полупроводниковых кристаллов – длительный (до нескольких месяцев) изотермический отжиг, в результате которого можно изменять концентрацию свободных носителей тока в объеме полупроводниковых пластин, но при этом избавиться от структурных несовершенств практически невозможно.

С развитием лазерной технологии, в последнее время находит широкое применение метод лазерной обработки, который позволяет эффективно управлять свойствами полупроводниковых материалов. В зависимости от соотношения величины кванта лазерного излучения ( $\hbar\omega$ ) и ширины запрещенной зоны полупроводника ( $E_g$ ), можно трансформировать его приповерхностные ( $\hbar\omega > E_g$ ) или объемные свойства ( $\hbar\omega < E_g$ ).

И в том, и в другом случае взаимодействие лазерного излучения (ЛИ) с материалом, помимо рождения новых дефектов, стимулирует процессы миграции и перераспределения уже имеющихся в кристалле точечных собственных дефектов, примесей и их комплексов.

Механизм лазерно-стимулированного образования дефектов при использовании излучения из области собственного поглощения полупроводникового материала сводится к

импульсному нагреву и высокому уровню ионизации, что ускоряет диффузию примесей и структурные изменения даже в твердой фазе. Кроме этого световой импульс порождает импульс давления, который может достигать нескольких кбар и генерировать точечные дефекты уже не только в зоне воздействия. Большие значения напряженности электрического поля в лазерном импульсе приводит к ионизации примесей, а также влияют на процесс миграции атомов как собственных компонент, так и примесей [4].

Что же касается механизма генерации дефектов при использовании ЛИ из области прозрачности кристалла, то, несмотря на относительно большое количество опубликованных работ по взаимодействию ЛИ с решеткой халькогенидов свинца [5-8], он остается пока не выясненным и требуются комплексные исследования в этой области.

В представленной работе приводятся результаты исследования по лазерно-стимулированному преобразованию объемных дефектов ( $\hbar\omega < E_g$ ) в легированных и нелегированных монокристаллах и твердых растворах селенида свинца.

## 2 Образцы и методы исследования

Кристаллы PbSe и твердые растворы на его основе были выращены методами направленной кристаллизации из расплава и паровой фазы и имели р-тип проводимости с концентрацией  $P_{77} \approx (1 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Легирование образцов проводилось непосредственно при выращивании. Примеси в основном вводились для изменения концентрации носителей тока, но такие примеси, как марганец и европий, выполняли также функции индикаторов локализации примесного центра в решетке.

Облучение образцов проводилось на длине волны излучения  $\text{CO}_2$  – лазера (ИЛГН-704,  $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$ ) при комнатной температуре. Температура кристаллов в процессе облучения не превышала  $T = 485 \text{ К}$ , а плотность мощности ЛИ ( $W$ ) был ниже порога разрушения образцов. Его величина в образце изменялась в пределах  $5 \leq W \leq 35 \text{ Вт/см}^2$  и в процессе облучения контролировалась с помощью твердотельного калориметрического измерителя ИКТ-1Н. Для выяснения закономерностей лазерно-стимулированных процессов, протекающих в кристаллической решетке селенида свинца, проводились исследования электрофизических свойств, оптического отражения и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) кристаллов.

Концентрация носителей тока определялась из измерений эффекта Холла. Измерения эффекта Холла проводились по классической методике [9] и ошибка измерений не превышала 4% при концентрации носителей тока  $P, N < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Для исследования закономерностей зависящих от толщины образца,  $h$  варьировалась в пределах  $0,3 \div 2,0 \text{ мм}$ . При этом образцы подбирались с одинаковой концентрацией дырок и облучались при постоянной плотности мощности ЛИ ( $W$ ) и времени облучения. Для выявления зависимости скорости преобразования ( $\nu$ ) от ( $W$ ) в образце, толщина образцов выбиралась равной 1мм и с одинаковой концентрацией носителей тока. Изготовление образцов и измерения оптических свойств выполнялись по методикам описанной в работе [10], на спектрофотометре ИКС-31. Спектры ЭПР снимались на установке VARIAN – E-12, в диапазоне температур  $4,2 \div 300 \text{ К}$  на частоте  $\nu = 9 \text{ Гц}$ .

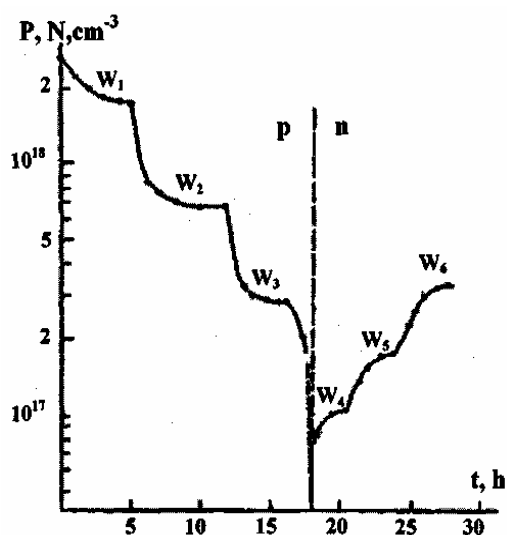


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей тока в PbSe от времени облучения для различных плотностей мощности лазерного излучения:  $W_1 < W_2 < W_3 < W_4 < W_5 < W_6$ .

### 3 Результаты и их обсуждение

В процессе облучения кристаллов PbSe, холловская концентрация дырок уменьшается и происходит инверсия типа проводимости (рис.1). Время достижения инверсии зависит от плотности мощности ЛИ и изначальной концентрации носителей тока. После инверсии типа проводимости подвижность электронов увеличивается и достигает максимальных значений  $R_H, \text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$

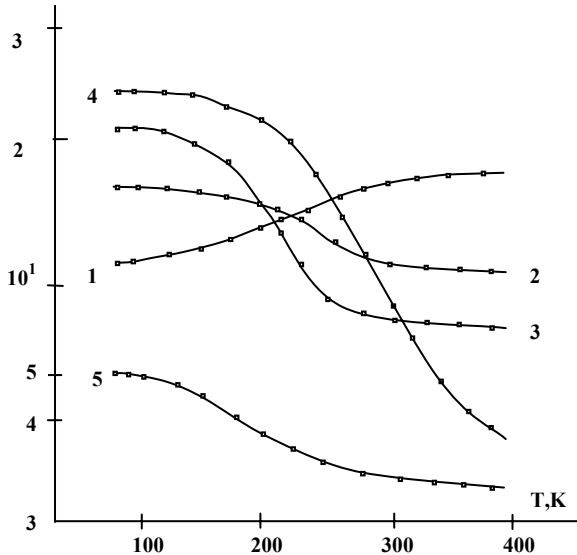


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла в образцах: (1) до облучения; (2-5) после облучения ( $W=25 \text{ Вт/см}^2$ ): 1 – p-PbSe; 2 – p-PbSe; 3,4,5 – n-PbSe

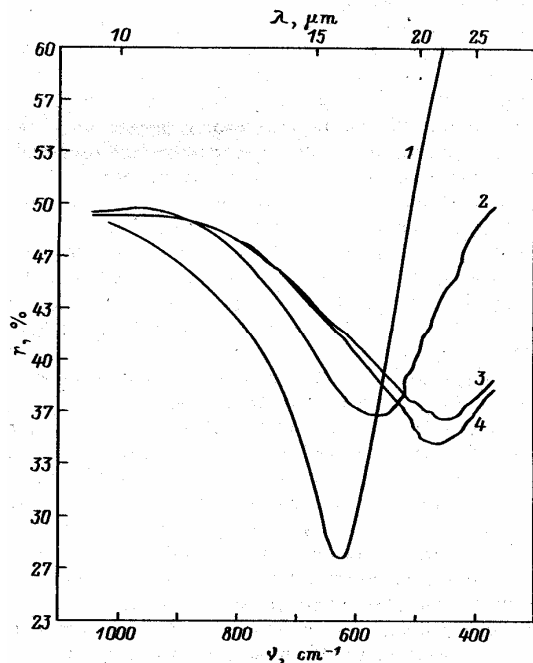


Рис.3. Спектральная зависимость коэффициента отражения  $r(\lambda)$  в кристаллах p-Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se ( $x=0,20$ ) толщиной 1 мм: 1 – до облучения; 2 – облучаемая поверхность, время облучения  $t = 30$  мин.; 3 – облучаемая поверхность,  $t = 130$  мин.; 4 – противоположная поверхность,  $t = 130$  мин.

для данных кристаллов. Температурные зависимости коэффициента Холла PbSe для постоянной плотности мощности и различных времен облучения приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что после инверсии типа проводимости в зависимостях  $R_H(T)$  проявляются участки связанные с ионизацией локальных состояний в запрещенной зоне.

Для выяснения причин такого поведения  $R_H(T)$  и  $R_H(T)$  было проведено исследование спектральной зависимости оптического отражения  $r$  в кристаллах Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se ( $x=0,20$ ) толщиной 1 мм. Спектры отражения  $r(\lambda)$  представлены на рис.3. Минимум спектральной зависимости коэффициента отражения  $r(\lambda)$  соответствует плазменной частоте для данной концентрации носителей тока с эффективной массой  $m_c$ :  $\omega_p = (4\pi e^2 n / m_c \epsilon_\infty)^{1/2}$ . Концентрация дырок, определенная из  $\omega_p$ , удовлетворительно согласуется с данными по эффекту Холла. Спектральная зависимость  $r(\lambda)$  исследовалась для обеих граней образца. До облучения плазменные частоты в этих двух случаях практически совпадали ( $\omega_{p1} = \omega_{p2}$ ). После проведения предварительных измерений  $r(\lambda)$  и коэффициента Холла  $R_H$  одна из граней образца подвергалась воздействию ЛИ ( $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$ ) с определенной плотностью мощности  $W = \text{const}$  в течение некоторого времени  $t$ , после чего снова проводились исследования  $r(\lambda)$  и  $R_H$ . Затем образец опять подвергали облучению в течение некоторого времени и повторяли измерения  $r(\lambda)$  с облученной и необлученной сторон, а также  $R_H$ , и т.д. Плазменный минимум на облучаемой стороне ( $\omega_{p1}$ ) в начале облучения смещается в длинноволновую область (рис.3, кривая 2), а на не облучаемой – его положение ( $\omega_{p2}$ ) не изменяется. В дальнейшем смещение плазменного минимума наблюдается на обеих сторонах, но при этом изменения на не облучаемой стороне происходит с незначительной задержкой во времени. Этот временной интервал начинает сокращаться после достижения области, где спектральное положение  $\omega_{p1}$  изменяется слабо, и со временем  $\omega_{p2}$  достигает положения  $\omega_{p1}$ . В дальнейшем спектральное

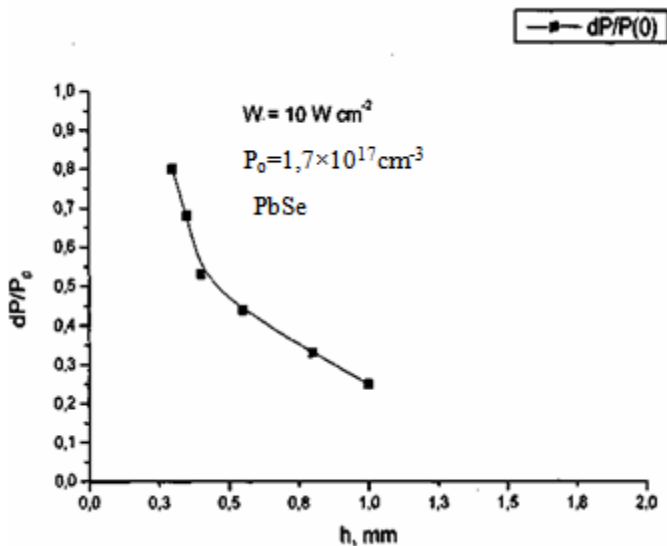


Рис.4. Зависимость доли отожженных дефектов ( $dP/P_0$ ) в монокристаллах PbSe от толщины образца ( $h$ )

для данной плотности мощности изменение  $\omega_p(t)$  происходит медленно. Такой механизм образования и движения дефектов во времени при взаимодействии кристалла с излучением и определяет, по-видимому, относительно большие времена "отжига".

Предложенный механизм образования и движения дефектов подтверждается результатами исследования зависимости скорости преобразования ( $v=dP/dt$ ) и доли "отожженных" дефектов ( $dP/P_0$ ) от толщины образцов ( $h$ ) в нелегированных монокристаллах PbSe стехиометрического состава, с изначальной концентрацией дырок  $P_{77} = 1,17 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (рис.4). Как видно из рис. 4, доля "отожженных" дефектов со временем облучения для образцов различной толщины различны.

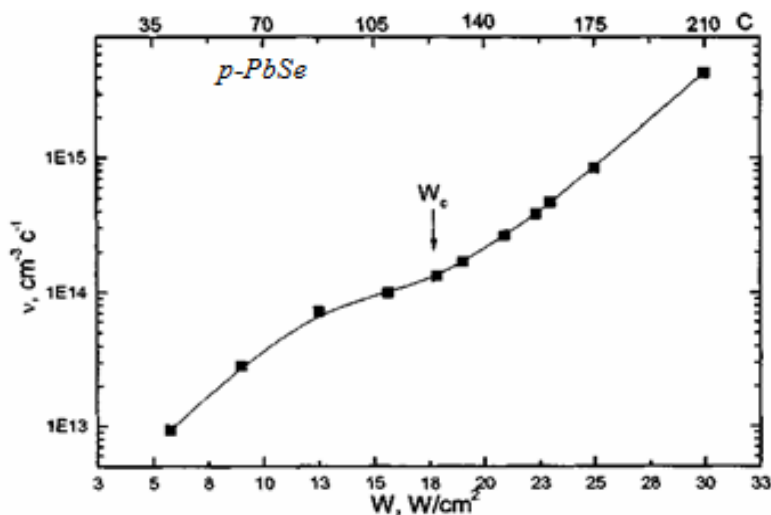


Рис.5. Зависимость скорости изменения концентрации дефектов в монокристаллах p-PbSe с толщиной 1мм от плотности мощности ИК - лазерного излучения в образце. p-PbSe

положение плазменных минимумов практически не изменяется (рис. 3, кривые 3, 4). Концентрация носителей тока, определенная по эффекту Холла при этом также выходит в область слабой зависимости от времени облучения. С увеличением плотности мощности излучения ( $W$ ) спектральное положение плазменного минимума на облучаемой грани опять смещается в длинноволновую область, а концентрация свободных дырок уменьшается.

Полученные результаты говорят о том, что генерация дефектов, в данном случае донорного типа, происходит на облучаемой поверхности, фронт генерации со временем облучения движется в глубь образца и достигает противоположной стороны. После этого

образцов различной толщины различны. При постоянной плотности мощности ЛИ ( $W = 10 \text{ Вт/см}^2$ ) с уменьшением толщины образца резко уменьшается время достижения насыщения  $v = dP/dt$  и резкий рост доли "отожженных" дефектов ( $dP/P_0$ ).

Следует отметить, что с уменьшением  $h$  уменьшается величина временного интервала достижения равенства плазменных частот ( $\omega_{p1} = \omega_{p2}$ ). Скорость изменения концентрации лазерно-стимулированных дефектов зависит также и от энергетических параметров излучения  $W$ .

На рис.5 представлена зависимость  $v$  от плотности мощности  $W$  в образце для нелегированного селенида свинца.

Каждая точка на кривой соответствует одной и той же изначальной концентрации носителей тока в образце ( $p_{77} \approx 1,17 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) и одной и той же толщине образца ( $h = 1 \text{ мм}$ ). Видно, что зависимость  $v(W)$  не является линейной и характеризуется

тримя линейными участками, что отражает участие в лазерно-стимулированной генерации дефектов механизмов различной природы.

Известно, что к собственным дефектам, которые могут уменьшить концентрацию дырок в соединениях  $A^{IV}B^{VI}$ , в первую очередь относятся междоузельный свинец и вакансии халькогена [11,12]. Какой из этих дефектов является преобладающим для реализации электронного типа проводимости, до настоящего времени окончательно не установлено. Однако результаты по исследованию диффузии атомов металла в кристаллах  $n$ -типа проводимости дают основания полагать, что электронная проводимость в значительной мере может быть обусловлена междоузельными атомами металлов [13-15]. Это подтверждается также и результатами по исследованию ЭПР в легированных марганцем кристаллах теллурида и селенида свинца, при воздействии ЛИ [16,17].

На начальном этапе облучения наблюдается увеличение концентрации междоузельного марганца более чем на порядок и происходит переход к электронному типу проводимости. Линия сверхтонкой структуры Mn в узле только начинает проявляться. Однако инверсия типа проводимости не определяется концентрацией марганца ( $N_{Mn} \leq 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), поскольку она значительно ниже концентрации вакансий металла ( $N_{V(M)} \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) и поэтому не может привести к глубокой компенсации электрически активных вакансий свинца и к изменению типа проводимости. Примесь марганца в данном случае представляет собой индикатор локализации металлической компоненты в решетке и свидетельствует о том, что в результате лазерно-стимулированных преобразований в кристалле происходит значительное увеличение концентрации ионов металла, в том числе и свинца, которые компенсируют акцепторное действие вакансий в металлической подрешетке, независимо от того, в узлах или междоузлиях находятся атомы металлической компоненты, поскольку и в том, и в другом случае проявляется ее донорное действие. На более поздних стадиях облучения, уже в электронной области проводимости, преобладающим становится рост концентрации ионов марганца в узлах и уменьшение в междоузлиях. Этот результат свидетельствует об уменьшении вклада междоузельных дефектов в концентрацию электронов, а также о том, что при лазерном отжиге о преобладающем вкладе в проводимость вакансий халькогена можно говорить только при концентрациях носителей тока  $n \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует исчезновению сверхтонкой структуры междоузельного марганца.

Диссоциация включений или уменьшение концентрации атомов в обогащенных областях кристалла способствует гомогенизации благодаря заполнению вакансий и уменьшению влияния структурных нарушений решетки на электрофизические свойства.

Свойства кристаллов PbSe остаются стабильными во времени, если действие ЛИ прекратить в области  $t > t_s$ , где зависимость  $P, N(t)$  стремится к насыщению. Если же облучение прекратить на участке  $P, N(t)$  в интервале  $0 \leq t \leq t_s/2$  (см. рис.1), то тогда наблюдается частичная релаксация генерированных дефектов (рис.6, кривая 1). Времена релаксации достигают нескольких суток, после чего свойства кристалла стабилизируются. Эффект релаксации выражен тем ярче, чем выше плотность мощности излучения (при  $t = \text{const}$ ). Такой характер релаксационных процессов возникает в результате возвращения ионизированных междоузельных атомов в область включений.

Если остановить лазерно-стимулированный процесс генерации дефектов в интервале времени  $t_s/2 \leq$

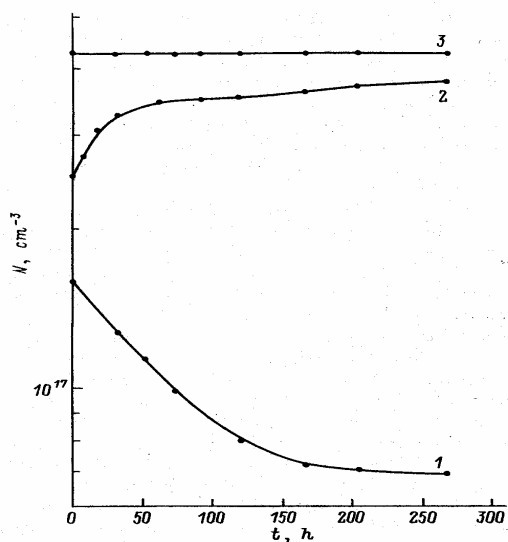


Рис. 6. Временная зависимость релаксации генерированных дефектов в селениде свинца

$t \leq t_s$ , то на протяжении некоторого времени ( $\leq 10$ ч) наблюдается эффект последствия - концентрация дефектов продолжает расти, но никогда не достигает уровня, соответствующего  $t_s$  (рис. 6, кривая 2). Только в результате дополнительного облучения с той же плотностью мощности  $W$  можно достичь  $P, N$ .

В первом случае концентрация возникающих одиночных атомов превышает концентрацию центров захвата (вакансии и междоузлия в окрестности макродефекта), что наблюдается на начальном этапе облучения, и поэтому после прекращения воздействия излучения, не аннигилировавшие атомы возвращаются во включение. Время релаксации определяется плотностью мощности излучения  $W$  и временем взаимодействия  $t$ . Чем больше плотность мощности  $W$  и меньше время  $t$ , тем выше концентрация активированных электрически активных атомов находится в непосредственной близости к источнику и тем меньше время релаксации. Поэтому более всего эффект релаксации проявляется в кристаллах PbSe, предварительно термически отожженных, с концентрацией носителей тока  $\leq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , когда значительная часть вакансий свинца заполнена.

Во втором случае для данной плотности мощности во время "отжига" включение "истощается" и одиночные атомы уже не поступают в решетку, что происходит по времени раньше окончания процесса миграции активированных неравновесных атомов. Тогда изменения в системе точечных дефектов будут происходить с течением времени, и после прекращения воздействия ЛИ до тех пор, пока все активированные атомы не займут устойчивые положения в решетке.

#### 4 Заключение

Приведенные экспериментальные результаты позволяют сделать заключение о том, что в случае лазерного воздействия с энергией кванта излучения, меньшей ширины запрещенной зоны селенида свинца, когда прямая однофотонная генерация отсутствует, 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. 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.

#### Литература

1. Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS (М., Наука, 1968).
2. R. Breshi, A. Camanzi, V. Fano J. Cryst. Growth, 58, 399 (1982).
3. Ш.М. Дугужев, В.А. Мошников Тезисы докладов Всесоюзной конференции по физико – химическим основам легирования полупроводниковых материалов ( М., 1988).
4. А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов (М., Наука, 1974), 267 с.
5. F.F. Sizov, S.V. Plyatsko and S.D. Darchuk. Infrared Phys., 27, 4, p. 349-352 (1987).
6. N.N. Grigor'ev, T.A. Kudykina, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov. Infrared Phys., 28, 5, p.307-310 (1988).
7. S.V. Plyatsko, F.F. Sizov, and S.D. Darchuk. Materials Letters, 6, 4, p.116 -118 (1988).

8. Ю.Б. Греков, Н.А. Семиколенова, Т.А. Шляхов. ФТП, 31, 8, с.990-992 (1997)
9. Е.В. Кучис. Методы исследования эффекта Холла. (М.: Сов. радио, 1974), 250 с.
10. Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. (М.: Наука, 1977), 368 с.
11. М. Fujimoto, J Sato. Japan J. Appl. Phys. 5, 128, (1966).
12. А.В. Новоселова, В.П. Зломанов, А.М. Гаськов, О.И. Тананаева. Вестник МГУ, Химия, 21, 107, (1980).
13. G.W. Pratt. J.Nonmet., 1, 103 (1973)
14. Н. Heinrich. Lect. Not. Phys., 133, 407 (1979).
15. Т.В. Саунина, Д.Б. Чеснокова, Д.А. Яськов. ФТП, 17, 985 (1983).
16. С.В. Пляцко, Ю.С. Громовой, С.К. Кадышев, А.А. Климов. ФТП, 28, 138 (1994).
17. Yu. S. Gromovoj, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov. J. Phys. Condens. Matter., 2, 10391 (1990).

### **ҚОРҒАСЫН СЕЛЕНИДІНІҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ИҚ-ЛАЗЕР СӘУЛЕЛЕРІНІҢ ӘСЕРІНЕН ӨЗГЕРІСТЕРІ**

**С.К. Кадышев**

ИҚ-лазер сәулелерінің әсеріне дейін және одан соң ( $\hbar\omega < E_g$ ) мөлдір матрица аумағында легирленбеген және легирленген қорғасын селенидінің электрфизикалық, оптикалық қасиеттері және электронды парамагнитті резонансы зерттелді.

### **PHYSICAL PROPERTIES OF THE LEAD SELENIDE AND THEIR TRANSFORMATION AFTER IR LASER EMISSION TREATMENT**

**S.K. Kadyshev**

Electrical and optical properties and electron spin resonance of the undoped and doped lead selenide before and after IR laser emission treatment in the matrix transparency region ( $\hbar\omega < E_g$ ) have been studied.