

Alexander T. Shlyakhov,
ScD, associate professor;

Yutij B. Grekov,
ScD, associate professor;

Alfiya G. Shlyakhova,
ScD, an associate professor,
Almetyevsk State Oil Institute

Changing Electrophysical Properties of Epitaxial Films PbSnTe Irradiated by Infrared Laser in the Field of Matrix Transparency

Key words: epitaxial films, the conductivity type inversion, the infrared laser radiation, vacancies of metal and chalcogen.

Annotation: The conductivity type inversion processes in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ epitaxial films under continuous CO_2 laser radiation with power density below the recrystallization threshold were investigated. It is supposed that the stable inversion state owes its existence to the formation of neutral bivalent vacancies of metal and chalcogen.

1. Введение

Для создания активных элементов оптических интегральных схем на базе полупроводниковых твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ необходимо изменять концентрацию носителей заряда в эпитаксиальных структурах в широких пределах от 10^{15} см^{-3} для фотодетекторов до 10^{18} см^{-3} для оптических квантовых генераторов. Известно, что в монокристаллах PbSnTe n-типа проводимости воздействие лазерного излучения с длинами волн 0.694 и 1.0 мкм (энергия фотона больше ширины запрещенной зоны, $\hbar\omega > E_g$) при плотности энергии выше порога рекристаллизации приводит к инверсии типа проводимости, а в монокристаллах p-типа проводимости концентрация дырок увеличивается более чем на порядок (1-2).

Однако, к неразрушающим методам преобразования объемных свойств полупроводниковых кристаллов можно отнести лазерное воздействие с энергией кванта излучения меньшей ширины запрещенной зоны полупроводника ($\hbar\omega < E_g$), когда прямая однофотонная генерация свободных носителей отсутствует. Ранее (3-6) было показано, что для различных полупроводниковых соединений при воздействии инфракрасного лазерного излучения в области прозрачности матрицы кристалла ($\hbar\omega < E_g$) атомы примеси и собственные компоненты, диффундируя из включений и междоузлий, заполняют узлы металлической подрешетки, изменяя при этом концентрацию свободных носителей тока и их подвижность.

2. Эксперимент

В настоящей работе воздействию лазерного излучения подвергались эпитаксиальные пленки $p\text{-Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, полученные методом "горячей стенки" на подложке BaF_2 с ориентацией (111). Источник состава $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})_{1.01}\text{Te}_{0.99}$ синтезирован из $\text{Pb}(99.9999)$, $\text{Sn}(99.9999)$ и $\text{Te}(\text{T-B4})$. Перед началом эпитаксии объем с реакционной камерой откачивался до давления $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ Тор. Температура подложки составляла 240°C . Источник нагревался до 550°C , стенка имела температуру на десять градусов выше. Дополнительный источник теллура был введен для изменения концентрации дырок в образцах.

Исследуемые эпитаксиальные слои представляли собой квадраты со стороной 5 мм, толщина пленок $10 \div 40$ мкм. Лазерный «отжиг» эпитаксиальных пленок осуществлялся в вакуумированной камере при комнатной температуре. Для облучения использовался CO_2 -лазер, работающий в непрерывном режиме, длина волны излучения $\lambda = 10,6$ мкм. Температура пленок контролировалась в процессе облучения и не превышала $T \leq 400\text{K}$. Плотность мощности излучения меньше порога рекристаллизации. Время облучения образцов 20 минут для каждой плотности мощности лазерного излучения, которая измеряется прибором ИКТ – 1М. Во всех случаях ширина запрещенной зоны облучаемых пленок $E_g = (0.21 \div 0.22)$ эВ удовлетворяла условию $\hbar\omega < E_g$. Ширина запрещенной определялась по краю поглощения на уровне $\alpha \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$. Исследования электропроводности, постоянной Холла, подвижности носителей заряда указанных образцов проводились в температурном интервале 77-400K. При сканировании температуры, разогрев образцов осуществлялся со скоростями до $10^\circ/\text{мин}$. Измерение температуры образцов измерялось с помощью калиброванной термопары медь-константан.

Измерения эффекта Холла (R_H) и электропроводности осуществлялось методом Ван-дер-Пау (7,8). Индукция магнитного поля в зазоре магнита измерялась с помощью прибора Ш1-8 и составила $B=0,415$ Тл.

3. Результаты эксперимента

Все выращенные плёнки имели р-тип проводимости и зеркальную поверхность. В таблице 1 приведены исходные электрофизические параметры образцов при $T=80\text{K}$ и ширина запрещенной зоны при $T=300\text{K}$.

Таблица 1.

Электрофизические параметры образцов при $T=80\text{K}$
и ширина запрещенной зоны при $T=300\text{K}$

Номер образца	Концентрация дырок, см^{-3}	Электропроводность, $\text{см}^{-1}\text{Ом}^{-1}$	Подвижность, $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	Ширина запрещенной зоны, эВ	Состав, х
1	$1,33 \cdot 10^{17}$	347	$1,62 \cdot 10^4$	0,212	0,186
2	$2,91 \cdot 10^{17}$	518	$1,11 \cdot 10^4$	0,221	0,169
3	$5,83 \cdot 10^{17}$	926	$0,99 \cdot 10^4$	0,217	0,177
4	$1,36 \cdot 10^{18}$	2445	$0,97 \cdot 10^4$	0,213	0,184
5	$7,00 \cdot 10^{18}$	6830	$0,61 \cdot 10^4$	0,215	0,182

На рис. 1 приведены зависимости коэффициента Холла R от температуры в интервале $T=77 \div 400$ К для серии исходных образцов с различной концентрацией дырок.

Зависимость холловской подвижности μ от концентрации дырок при 300 К дана на рис. 2. Функциональные зависимости $R(T)$ и $\mu(T)$ для всех исследованных образцов соответствуют известным экспериментальным данным.

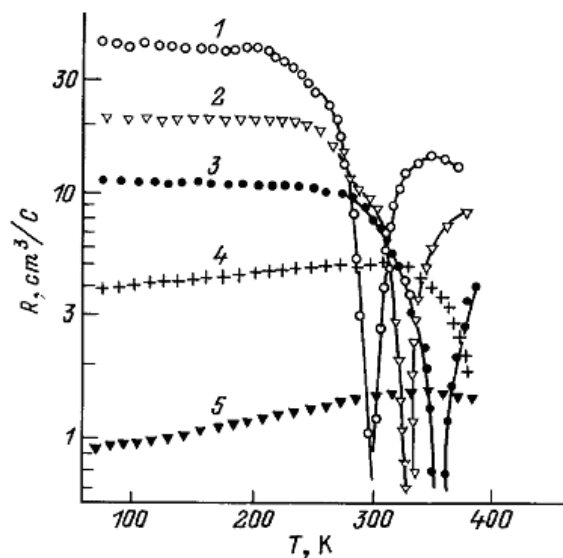


Рис.1. Температурные зависимости коэффициента Холла R эпитаксиальных пленок $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ с концентрацией дырок p , 10^{17} см^{-3} ; 1 - 1,3, 2 - 2,9, 3 - 5,8, 4 - 14, 5 - 70.

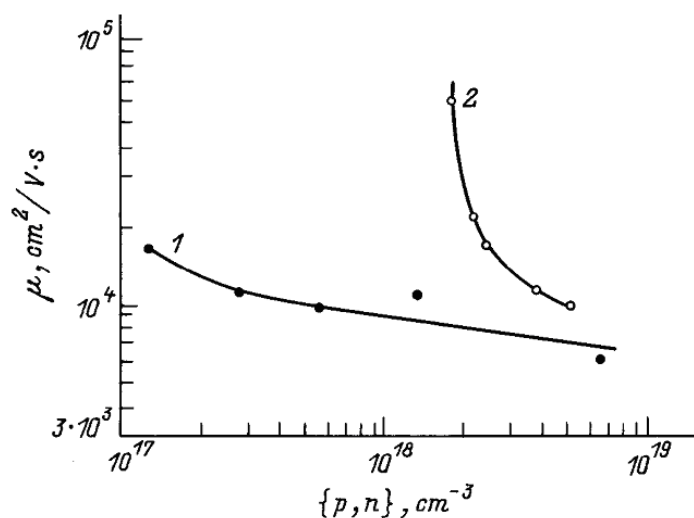


Рис.2. Зависимость подвижности μ носителей заряда от концентрации дырок p до облучения (1) и электронов n после облучения (2).

В таблице 2. приведены электрофизические характеристики плёнок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, подвергнутых облучению CO_2 -лазером.

Таблица 2.

Электрофизические параметры плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ подвергнутых воздействию излучения CO_2 -лазера

№ образца	До облучения			После облучения		
	Тип проводимости	Концентрация носителей, $см^{-3}$ при 77 К	Подвижность при 77 К, $см^2 В^{-1} с^{-1}$	Тип проводимости	Концентрация носителей, $см^{-3}$ при 77К	Подвижность при 77 К, $см^2 В^{-1} с^{-1}$
1	p	$1,33 \cdot 10^{17}$	16200	n	$1,8 \cdot 10^{18}$	59305
4	p	$1,36 \cdot 10^{18}$	9700	n	$2,5 \cdot 10^{18}$	16170
5	p	$7 \cdot 10^{18}$	6100	n	$3,3 \cdot 10^{18}$	12280

Нужно отметить, что ИК облучение пленок $PbSnTe$, независимо от содержания Te , приводит к уменьшению концентрации свободных дырок и последующей инверсии типа проводимости. Одновременно увеличилась подвижность носителей заряда, например, в пленки №1 подвижность электронов достигла $\approx 5,9 \cdot 10^4 см^2/В \cdot с$

На рис. 3 приведены температурные зависимости коэффициента Холла для пленки с наибольшей концентрацией дырок ($p = 7 \cdot 10^{18} см^{-3}$) после воздействия лазерного излучения различной плотности мощности. С возрастанием плотности мощности излучения концентрация дырок уменьшается (кривые 1-4), при мощности $P_{inv} \approx 30 Вт/см^2$ наблюдается инверсия типа проводимости (рис. 3, кривая .5). Инверсное состояние является стабильным до комнатных температур.

Лазерно стимулированное преобразование электрофизических свойств имеет объемный характер, о чем свидетельствует увеличение оптического пропускания пленки №5 с 2% до 20% по мере возрастания плотности мощности лазерного излучения (и возрастания количества облучений). Этот факт коррелирует с результатами по исследованиям эффекта Холла. Обе закономерности свидетельствуют о получении более совершенной структуре пленок.

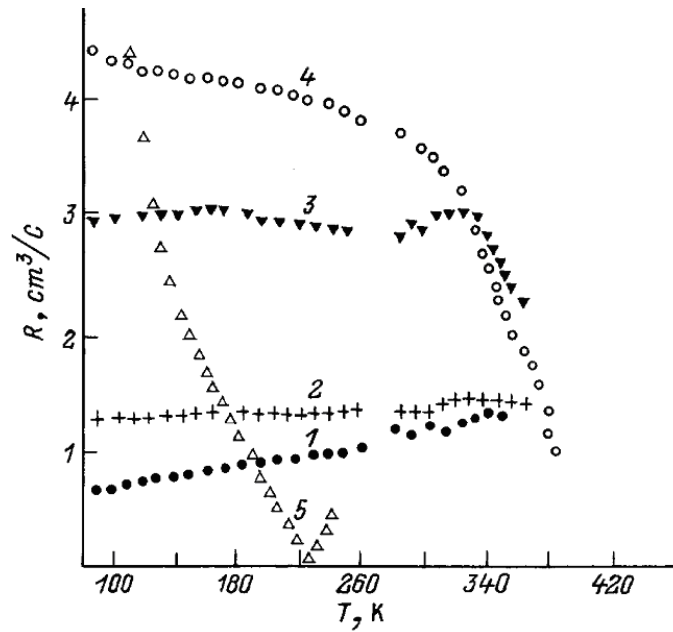


Рис.3. Температурная зависимость коэффициента Холла эпитаксиальной пленки $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ с концентрацией дырок $p=7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. 1-5 соответствуют последовательно возрастающим плотностям мощности излучения.

Изменение коэффициента Холла этого образца при изменении плотности мощности излучения при температурах 297 и 77 К показано на рис. 4.

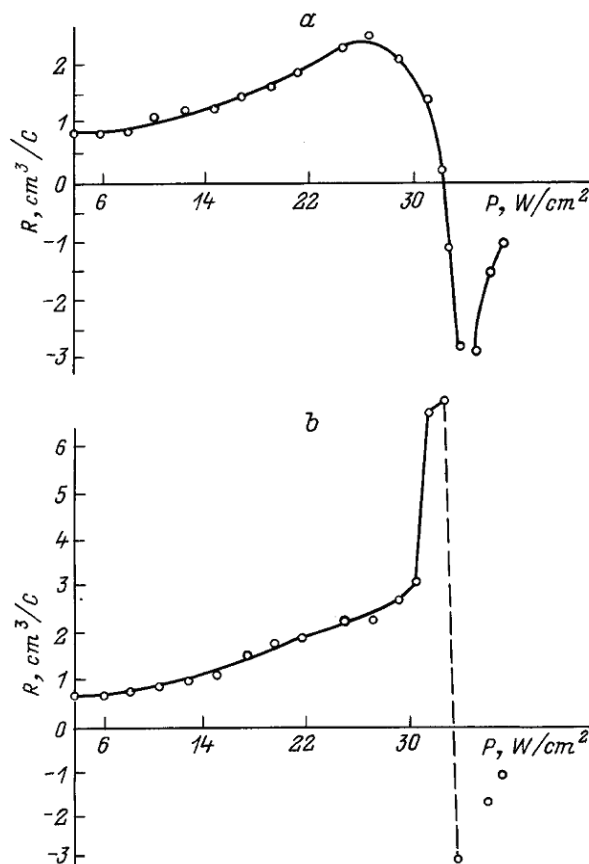


Рис.4. зависимость коэффициента Холла эпитаксиальной пленки $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$ с концентрацией дырок $p=7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ от плотности мощности излучения при 297 (а) и 77К (b).

При мощности излучения $P < P_{inv}$ также возникают инверсные состояния, но они неустойчивы. Релаксационные процессы возвращают образец в состояние с дырочной проводимостью через 240÷260ч, что наблюдается как при комнатных, так и при азотных температурах. Дополнительное облучение позволяет получить стабильные инверсные состояния.

4. Обсуждение результатов

Как отмечалось в работе (9), кристаллы твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, полученные из стехиометрических расплавов, характеризуются значительными концентрациями дефектов — вакансий металла и вакансий халькогена, которые являются электрически активными. Кроме того, вследствие концентрационного переохлаждения кристаллы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ характеризуются наличием областей, обогащенных металлом и теллуром вне зависимости от содержания компонент в расплаве (10,11). По-видимому, при определенных условиях выращивания области, обогащенные металлом и теллуром, могут существовать и в эпитаксиальных пленках, выращенных методом горячей стенки. Диффузия атомов металла из таких областей может приводить к изменению типа проводимости с дырочного на электронный, так как атомы металла, заполняя вакансии в металлической подрешетке, ликвидируют при этом по две дырки от каждой вакансии. В то же время, находясь в междоузлии, ионы металла являются однократно заряженными донорами (12). Такой процесс имеет место при термическом отжиге кристаллов PbTe p -типа проводимости в нейтральной атмосфере при $T = 400^\circ\text{C}$, при котором получена инверсия типа проводимости без использования легирующих примесей и избытка паров металлических компонентов (11).

Как показано в работах (3-6,13,14), эффект от воздействия лазерным излучением при условии $\hbar\omega < E_g$ не связан с термическим отжигом, а обусловлен многофотонным возбуждением межузельных атомов в сильном электромагнитном поле CO_2 -лазера в областях искажения решетки скоплениями атомов и последующей их диффузией из таких областей. Распад микрообластей, обогащенных металлическими компонентами, приводит к изменению типа проводимости образца, при этом возрастает подвижность носителей (рис. 2). В то же время наличие зависимости инверсии типа проводимости от мощности излучения свидетельствует о том, что имеет место совместное действие теплового эффекта и многофотонного возбуждения. При определенном значении мощности достигается температура, которая в сочетании с многофотонным возбуждением приводит к инверсии типа проводимости. В этом случае инверсионное состояние неустойчиво и сопровождается релаксационным процессом, который возвращает образец к дырочному типу проводимости. Концентрация электронов в течение нескольких суток уменьшается, затем после реинверсии типа проводимости возвращается к значению, близкому к исходному. Релаксационные процессы могут быть связаны с возвращением в подрешетку халькогена атомов Te , которые оказались в междоузлии в результате многофотонного возбуждения. При последующих облучениях

часть атомов Те выходит из образца в вакуум и электронный тип проводимости становится стабильным.

На возможность многофотонного возбуждения атомов указывают метастабильные состояния, которые возникают при различных плотностях мощности облучения. Возможно, что стабильное инверсное состояние связано с образованием нейтральных бивакансий и халькогена, которые разрушаются при температурах выше комнатной.

References:

1. Tovstyuk KD, Plyatsko SV, Orletsky VB. etc. *Ukrainian Physical Journal*, 1976, t. 21; 531.
2. Gorin EA, Berezhnaya IA, Generalova DA, Yemelin SN, Janko GI. *Phiz. Tekh. Poluprovodn, Leningrad*, 1982, t. 16; 1687.
3. Plyatsko SV, Gromova YuS, Kadyshchev SK, Klimov AA. Conversion of own and impurity defects in lead selenide and solid solutions thereof by laser radiation: *Phiz. Tekh. Poluprovodn, St. Petersburg*, 1994, t. 28, No. 1; 138-143.
4. Grekov YuB, Shlyakhov AT, Semikolenova NA. Inversion of the conduction type of epitaxial films of PbSnTe solid solutions under the influence of laser irradiation at subthreshold power: *Phiz. Tekh. Poluprovodn, St. Petersburg*, 1997, v.31, № 8: 990-992, (*Semiconductors* 1997, 31 (8): 844-846).
5. Plyatsko SV. Generation of bulk defects in some semiconductors by laser radiation in the transparency region of the crystal: *Phiz. Tekh. Poluprovodn, St. Petersburg*, 2000, v. 34, № 9; 1046-1052 (*Semiconductors* 2000, v.34, №9; 1004-1010)
6. Plyatsko SV. Migration of point defects in $A^{IV}B^{VI}$ compounds in the laser wave field: *Phiz. Tekh. Poluprovodn, St. Petersburg*, 2002, v. 36, № 6, p.666-673, (*Semiconductors* 2002. m.36, №6; 629-636)
7. Kuchis EV. *Galvanomagnetic effects and methods of their research*. Moscow, Radio and communication, 1990; 264.
8. Grekov YB, Shlyakhov AT. Method of measuring the temperature dependency of the electrical parameters of semiconductors: A.S. 1405638 the USSR.
9. Kaidanov VI, Ravich YuI. Deep and resonance states in semiconductors of type $A^{IV}B^{VI}$: *Usp.Phiz.Naur*, 1985, v145, №1; 51-86.
10. Dedegkayev TG, Moshnikov VA, Chesnokova DB, Yaskov DA. Research of inclusions of metallic character in solid solutions of lead telluride-tin telluride, grown from the melt: *Letters in Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1980, t. 6, No. 1; 1030-1033.
11. Breschi A, Camansi V, Fano J. *Cryst. Growth*, 1982, V.58, V2; 399-408
12. H.Heinrich. *Lect. Not. Phys.* 1979, №133; 407-426.
13. Gromovoy YuS, Korovina LA, Plyatsko SV, Sizov FF, Darchuk SD, Belokon SA. The manifestation of donor nature of impurities in single crystals PbTe: Tl on the influence of laser radiation: *Phiz. Tekh. Poluprovodn, Leningrad*, 1990, t. 24, No. 5; 250-253.
14. Plyatsko SV, Rashkovetskyi LV. New acceptor centers of the background impurities in p- Cd ZnTe: *Phiz. Tekh. Poluprovodn, St. Petersburg*, 2013. v.47, №7; 890-898, (*Semiconductors*, 2013, v.47, №7; 899-907)