Дефектообразование в решетке PbTe под воздействием лазерной ударной волны

© В.С. Яковина[¶], Д.М. Заячук, Н.Н. Берченко*

Национальный университет "Львовская политехника", 79013 Львов, Украина * Жешувский университет, 35310 Жешув, Польша

(Получена 18 ноября 2002 г. Принята к печати 7 марта 2003 г.)

Исследованы механизм дефектообразования в тонких пленках PbTe на подложке BaF₂ под действием обработки ударной волной и кинетика отжига при комнатной температуре возникающих при этом неравновесных дефектов кристаллической решетки. Оценена относительная роль реакций отжига 1-го и 2-го порядков в процессе установления равновесного состояния дефектов. Проанализированы вклады аннигиляциии пар Френкеля в обеих подрешетках кристаллической матрицы, а также выхода межузельных атомов на стоки в процесс изменения суммарной концентрации неравновесных дефектов на различных этапах их отжига.

1. Введение

Заинтересованность в исследовании взаимодействия лазерного излучения с полупроводниками возникла благодаря возможности модификации, а в перспективе и контролируемого управления свойствами как моноатомных, так и более сложных систем. Одним из проявлений взаимодействия импульса лазерного излучения (ИЛИ) с твердым телом является генерация в последнем мощного импульса сжатия — акустической волны, которая при определенных условиях переходит в ударную [1,2].

Влияние индуцированных лазером ударных волн (ЛУВ) на свойства различных материалов широко исследуется на протяжении последних двух десятилетий [2–8]. Эти исследования стимулируются удобством использования ЛУВ, технологичностью и широкими возможностями изменения их параметров за счет варьирования характеристик ИЛИ.

Ранее на примере исследования твердых растворов HgCdTe было показано, что эффективность процессов дефектообразования в полупроводниках под воздействием ЛУВ тем выше, чем выше в исходном полупроводнике концентрация дефектов [8]. При этом остаточные изменения электрофизических параметров полупроводников оказываются достаточно малыми. Это может быть отражением либо низкой стабильности созданных под действием ЛУВ первичных дефектов, либо низкой эффективностью их создания. Для более полного выяснения этого вопроса в данной работе нами предприняты аналогичные исследования бинарных соединений А^{IV}В^{VI} на примере РbTe. Эти исследования позволяют проследить динамику дефектообразования под действием ЛУВ благодаря меньшим коэффициентам самодиффузии собственных атомов в А^{IV}В^{VI} по сравнению с А^{II}В^{VI} [9] и выявить общие аспекты воздействия ЛУВ для разных типов полупроводников с большой концентрацией собственных точечных дефектов.

2. Исследуемые объекты и методика эксперимента

В данной работе были исследованы образцы РbTe *n*- и *p*-типа проводимости, выращенные методом мгновенного испарения и осаждения на свежесколотые поверхности BaF₂ ориентации (111). Образцы *n*-типа проводимости выращивали из нелегированной шихты, для получения материала *p*-типа проводимости исходную шихту легировали таллием. Концентрация и подвижность свободных носителей заряда при комнатной температуре находились на уровне соответственно $7 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $1 \cdot 10^3$ см²/B · с для образцов *n*-типа проводимости и $3.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³, 150 см²/B · с для образцов *p*-типа проводимости.

Электрофизические параметры исследуемых образцов до и после ударной обработки, а также в процессе отжига при комнатной температуре получали из измерений удельной электропроводности и эффекта Холла в диапазоне магнитных полей 0.1–1.6 Тл.

ЛУВ генерировались при комнатной температуре импульсами излучения лазера на стекле с неодимом ГОС-1001 с LiF-затвором (длина волны излучения 1.06 мкм, длительность импульса 30 нс). Чтобы избежать непосредственного воздействия ИЛИ на исследуемый образец, полупроводник защищали медной фольгой толщиной 100 мкм. При этом все режимы обработки подбирали такими, чтобы обеспечить образование ЛУВ уже в фольге и согласовать ударные импедансы сред во избежание затухания ЛУВ на границах раздела сред, согласно методике, детальнее описанной в [10]. Для данных экспериментов типичное давление во фронте ЛУВ составляло 0.6 ГПа.

[¶] E-mail: yakovyna@polynet.lviv.ua

3. Результаты и обсуждение

Обработка при использованных параметрах ЛУВ пленок исследуемых материалов, независимо от типа их проводимости, приводила к изменению концентрации носителей заряда на величину $\sim 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³. При этом для пленок *n*-типа проводимости концентрация носителей заряда увеличивалась, т.е. отклонение состава пленки от стехиометрического возрастало. В образцах *p*-типа, напротив, концентрация носителей заряда уменьшалась на указанную величину и соответственно уменьшалась степень отклонения их состава от стехиометрии.

Разный характер изменения концентрации свободных носителей заряда под воздействием ЛУВ в зависимости от типа проводимости пленки РbTe и, следовательно, разный характер изменения состава приводят и к отличиям в последующем отжиге генерированных под воздействием ЛУВ дефектов кристаллической решетки, обусловливающих наличие свободных носителей заряда. В образцах *п*-типа проводимости при выдержке образца на воздухе при комнатной температуре концентрация электронов релаксирует во времени t, уменьшаясь в направлении исходного значения, но не достигая его. Такой релаксационный процесс показан на рис. 1. В образцах р-типа проводимости релаксация концентрации носителей заряда в обработанных образцах не наблюдается. При этом в образцах как *n*-, так и *p*-типа проводимости подвижность носителей заряда практически не изменялась в процессе ударной обработки.

Естественно связать наблюдаемые изменения концентрации свободных носителей заряда под влиянием ЛУВ с изменением концентрации собственных точечных дефектов кристаллической решетки. Согласно современным представлениям, вакансия металла в PbTe является двухзарядным акцептором, а вакансия в подрешетке халькогена — двукратно ионизованным донором. Межузельный свинец является донором — двух- или однозарядным. Межузельный теллур, наиболее вероятно, электрически нейтрален [11]. Следовательно, возникновение френкелевской пары свинца должно либо оставлять концентрацию свободных носителей заряда в PbTe неизменной, либо приводить к повышению концентрации дырок, что не наблюдается экспериментально. Возникновение френкелевской пары теллура, напротив, должно повышать концентрацию свободных электронов в PbTe, что отвечает характеру изменения концентрации носителей заряда в исследуемых образцах как *n*-, так и *p*-типа проводимости под влиянием ЛУВ.

Кинетика отжига неравновесных дефектов в общем виде описывается соотношением вида [12]

$$\frac{dN}{dt} = -KN^{\alpha},\tag{1}$$

где N — концентрация неравновесных дефектов, t — время, K — постоянная, параметр α называют порядком реакции. Реакция отжига 1-го порядка ($\alpha = 1$) соответствует захвату дефектов различного рода ловушками,



Рис. 1. Изменение во времени неравновесной концентрации свободных электронов в образце *n*-типа проводимости при отжиге на воздухе при 300 К. Точки — эксперимент. *1*, *2*, *3* — расчет по модели реакции 1-го, 2-го порядка и их комбинации соответственно.



Рис. 2. Парциальные вклады реакций отжига 1-го (1) и 2-го (2) порядков в суммарный процесс отжига неравновесных носителей заряда (3) в образце *n*-PbTe при 300 К. Точки — эксперимент.

а реакция 2-го порядка ($\alpha = 2$) описывает прямую рекомбинацию двух типов случайно распределенных дефектов. В первом случае решение уравнения (1) имеет вид

$$N(t) = N_0 \exp(-K_1 t), \qquad (2)$$

а во втором

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K_2 t},$$
(3)

где $N_0 \equiv N(0)$.

На рис. 1 приведены рассчитанные по методу наименьших квадратов кривые, которые отвечают кинетике отжига 1-го и 2-го порядка. Как видим, описать реальный релаксационный процесс концентрации неравновесных дефектов отжигом по какой-то одной реакции невозможно. Согласие расчетной и экспериментальной зависи-

Физика и техника полупроводников, 2003, том 37, вып. 11

мостей N(t) удается существенно улучшить, используя линейную комбинацию кинетики отжига 1-го и 2-го порядка:

$$\frac{N}{N_0} = A_1 \exp(-K_1 t) + \frac{A_2}{1 + K_2 t}.$$
 (4)

Для образца, кинетика отжига генерированных ЛУВ неравновесных дефектов в котором показана на рис. 1, наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных достигается при следующих значениях параметров: $A_1 = 0.058$, $A_2 = 1.02$, $K_1 = 0.127$ сутки⁻¹ и $K_2 = 3.7$ сутки⁻¹ (рис. 2, кривая 3). Кривые 1 и 2 на рис. 2 иллюстрируют парциальные вклады реакций 1-го и 2-го порядков в суммарный отжиг дефектов при найденных значениях параметров отжига.

Как видно из рис. 2, на начальных стадиях основной вклад в отжиг вносит экспоненциальная составляющая кинетики отжига (рис. 2, кривая *I*), связанная с выходом межузельных атомов на стоки, роль которых, в частности, может играть поверхность пленки и граница раздела пленка-подложка. На последующих этапах отжига заметной становится реакция 2-го порядка, т. е. взаимная рекомбинация точечных дефектов.

Рекомбинация френкелевской пары свинца в свете сказанного, скорее всего, оставляет результирующую концентрацию свободных носителей без изменений, иначе она должна приводить к увеличению концентрации свободных электронов, что не соответствует экспериментально обнаруженным закономерностям. реакция 2-го порядка, т. е. взаимная рекомбинация точечных дефектов. Рекомбинация френкелевской пары теллура, напротив, приводит к уменьшению концентрации доноров и, соответственно, концентрации свободных электронов.

Процессы, обусловливающие изменение концентрации свободных носителей заряда на поздних этапах отжига, по-видимому, связаны с выходом на поверхность пленки межузельного свинца, что эквивалентно уменьшению концентрации донорных центров в объеме. Выход на поверхность межузельного теллура, который, без сомнения, также должен иметь место, не изменяет концентрацию электрически активных центров в объеме пленки. Кроме того, коэффициент самодиффузии теллура на несколько порядков меньше такового у свинца (8 · 10⁻¹⁹ см²/с против 2 · 10⁻¹⁵ см²/с при комнатной температуре [9]), что вообще делает миграцию дефектов в подрешетке теллура при таких условиях маловероятной.

4. Заключение

Под влиянием индуцированных лазером ударных волн в теллуриде свинца возникают френкелевские пары как в подрешетке металла, так и в подрешетке халькогена. Из-за специфики электрической активности точечных дефектов в PbTe это приводит к тому, что концентрация свободных носителей заряда в пленках *n*-типа проводимости возрастает, а в пленках *p*-типа уменьшается. Процесс уменьшения избыточной концентрации свободных электронов со временем определяется аннигиляцией френкелевских пар теллура, которая доминирует на начальных этапах отжига при комнатной температуре, и выходом межузельного свинца на стоки, который становится доминирующим процессом на более поздних этапах отжига термодинамически неравновесных дефектов.

Список литературы

- В.А. Янушкевич. Физика и химия обраб. матер., № 5, 9 (1975).
- [2] Л.И. Иванов, Н.А. Литвинова, В.А. Янушкевич. Квант. электрон., 4, 204 (1977).
- [3] P. Peyre, P. Merrien, H.P. Lieurade, R. Fabbro. Surf. Eng., 11, 47 (1995).
- [4] М.В. Сильников, А.И. Михайлин, А.В. Петров, Ю.И. Мещеряков, В.А. Ермолаев, Н.С. Кочетова, С.М. Ушеренко. Письма ЖТФ, 26 (16), 77 (2000).
- [5] Y.K. Zhang, C.L. Hu, L. Cai, J.C. Yang, X.R. Zhang. Appl. Phys. A, 72, 113 (2001).
- [6] V.A. Gnatyuk, A.I. Vlasenko, P.O. Mozol', O.S. Gorodnychenko. Semicond. Sci. Technol., 13, 1298 (1998).
- [7] А. Байдуллаева, А.И. Власенко, Б.Л. Горковенко, А.В. Ломовцев, П.Е. Мозоль. ФТП, 34, 443 (2000).
- [8] N.N. Berchenko, V.S. Yakovyna, Yu.N. Nikiforov, I.S. Virt. Proc. SPIE, 4355, 200 (2001).
- [9] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS (М., Наука, 1968).
- [10] Y. Nikiforov, V. Yakovyna, N. Berchenko. Mater. Sci. Eng. A, 288, 173 (2000).
- [11] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Укр. физ. журн., 36, 1692 (1991).
- [12] Ж. Бургуэн, М. Ланно. Точечные дефекты в полупроводниках: экспериментальные аспекты (М., Мир, 1985).

Редактор Л.В. Шаронова

Lattice defects formation caused by laser shock wave in PbTe

V.S. Yakovyna, D.M. Zayachuk, N.N. Berchenko*

L'vov Polytechnic National University, 79013 L'vov, Ukraine * Rzeszow University, 35310 Rzeszow, Poland

Abstract The mechanism of defect formation in PbTe on BaF_2 layers by shock wave treatment alongside with emerging nonequilibrium native points defects annealing kinetics at room temperature are investigated. Relative contributions of the first and the second order annealings into total annealing process is estimated. The contribution of both metal and chalcogen Frenkel pairs annihilation as well as that due to migration of interstitials to sinks into the total nonequilibrium defect density varies throughout the annealing stages.