

К ВОПРОСУ О ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИИ В КРИСТАЛЛАХ InSe, GaSe И Cd_{1-x}Hg_xTe

Ю.Г. НУРУЛЛАЕВ

*Бакинский Государственный Университет им. М.А. Расулзаде
370148, г. Баку, ул. 3. Халилова, 23*

Рассмотрены возможные механизмы дефектообразования в кристаллах InSe, GaSe и Cd_{1-x}Hg_xTe.

На основе анализа экспериментальных результатов и теоретических соображений показано, что дефекты при рассмотрении можно разделить на следующие типы: собственные структурные и неконтролируемые примесные, введенные специальным легированием, радиационные.

Накопленный к настоящему времени большой экспериментальный материал [1-3] однозначно свидетельствует о наличии различных типов собственных точечных и макроскопических дефектов в InSe, GaSe и Cd_{1-x}Hg_xTe (КРТ), о возможности создания в них различных дефектов путем легирования, термической обработки и радиационного облучения, а также об определяющей роли дефектов в электронных свойствах этих материалов. Однако до сих пор нет ясности в вопросе о механизме образования в них как собственных, так и специально введенных дефектов.

Полученные нами, а также имеющиеся в мировой научной литературе сведения по электронным свойствам кристаллов InSe, GaSe и КРТ позволяют выдвинуть некоторые соображения о механизмах образования дефектов в кристаллах соединений A³B⁶ и КРТ и об их влиянии на электронные свойства этих материалов.

При этом можно классифицировать дефекты по следующим типам: собственные структурные, неконтролируемые примесные, введенные специальным легированием, радиационные.

1. Собственные структурные и неконтролируемые примесные дефекты.

Совокупность полученных к настоящему времени экспериментальных результатов по физическим свойствам монокристаллов соединений A³B⁶ со слоистой структурой свидетельствуют о наличии в запрещенной зоне этих материалов различных локальных уровней, в частности, мелких (α) и глубоких (β) уровней прилипания, а также центров медленной (r) и быстрой (s) рекомбинации. Согласно полученным нами и существующим в мировой научной литературе данным, в нелегированных специально кристаллах InSe энергетические глубины залегания α -, β -, s - и r -центров составляют, соответственно, $E_{\alpha_1}=E_c - 0.05$ эВ; $E_{\alpha_2}=E_c - 0.34$ эВ; $E_{\beta}=E_c - 0.56$ эВ; $E_s=E_c - 0.40$ эВ; $E_r = E_v + 0.50$ эВ; а концентрации составляют $N_{\alpha_1} \sim 9.7 \cdot 10^{18}$ см⁻³; $N_{\alpha_2} \sim 2.4 \cdot 10^{14}$ см⁻³; $N_r \sim 6 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

При 77 К значения коэффициентов захвата основных и неосновных носителей заряда r - и s -центрами равны $\gamma_{ns} = 10^{18}$ см², $\gamma_{nr} = 3 \cdot 10^{19}$ см², $\gamma_{ps} = 10^{17}$ см², $\gamma_{pr} = 3 \cdot 10^{16}$ см². В нелегированных специально монокристаллах GaSe эти же параметры имеют значения: $E_{\alpha_1}=E_v + 0.15$ эВ; $E_{\alpha_2} = E_v + 0.40$ эВ; $E_{\beta}=E_v + 0.55$ эВ; $E_s=E_c - 0.58$ эВ; $E_r=E_c - 0.40$ эВ; $N_{\alpha_1} \approx 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³; $N_{\alpha_2} \approx 2.5 \cdot 10^{15}$ см⁻³;

$$N_r \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}; \gamma_{ps} \approx 10^{18} \text{ см}^2; \gamma_{pr} \approx 10^{20} \text{ см}^2; \gamma_{ns} \approx 10^{16} \text{ см}^2; \gamma_{nr} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^2.$$

Можно предположить, что все эти центры в монокристаллах InSe, GaSe и других соединений A³B⁶ со слоистой структурой связаны с собственными дефектами решетки - вакансиями, междоузельными атомами и т.д. и различными неконтролируемыми примесями. В частности, преобладание электронной, а не дырочной проводимости в монокристаллах InSe обусловлено большим избытком атомов индия, возникающим за счет легколетучести селена в процессе синтеза и выращивания. Часть из них вместе с освободившимися из узлов решетки атомами индия, находясь в междоузлиях, образуют донорные уровни, а остальная часть обуславливает наличие в изучаемом материале вакансий селена. Одновременно в InSe существуют также в немалом количестве вакансии In. Вакансии как индия, так и селена имеют акцепторный характер. Поэтому в исходном состоянии нелегированные специально монокристаллы селенида индия являются частично самокомпенсированными. Об этом свидетельствуют полученные результаты большого числа работ по изучению электронных процессов в монокристаллах A³B⁶ со слоистой структурой. Преобладание дырочного, а не электронного типа проводимости и в монокристаллах селенида галлия тоже может быть связано с собственными дефектами кристаллической решетки и наличием различных неконтролируемых примесей.

Под действием внутрикристаллических полей, обусловленных различными механическими разупорядочениями (скопление и отслаивание соседних слоев относительно друг - друга в отдельных локальных участках и т.п.), как междоузельные атомы, так и вакансии распределяются по объему кристалла пространственно-неоднородно (преобладает их локализация в отдельных областях). Те части кристалла, где преимущественно локализованы междоузельные атомы, ведут себя как низкоомная матрица (НО), а те части, в которых, преимущественно локализованы вакансии индия, селена (акцепторы) - как крупномасштабные высокоомные включения (ВО). На границе этих областей возникает рекомбинационный барьер. Не исключается также возможность возникновения в НО дрейфовых барьеров для носителей заряда с относительно малой высотой, обусловленной перекрытием "хвостов" областей объемных (пространственных) зарядов соседних рекомбинационных барьеров. Наличие дрейфовых барьеров приводит к уменьшению длины диффузии носителей заряда в НО матрице, и образец

ведет себя как система, состоящая из последовательно соединенных проводников с различным сопротивлением.

Предполагается, что α - и S- центры локализованы в низкоомной матрице, а β и r-центры - в высокоомных включениях. Следует отметить, что лишь такое распределение локальных уровней может обеспечить низкоомность НО и высокоомность ВО.

Наличие в запрещенной зоне этих материалов двух групп рекомбинационных центров (быстрых S- и медленных r-центров) подтверждается обнаружением сублинейной области на ЛАХ собственной фотопроводимости, ИК и температурным гашением фототока [4]; наличие неосновных мелких уровней α -прилипания - обнаружением ТОПЗ, ТСП, индуцированной примесной фотопроводимостью, а наличие глубоких уровней β -прилипания - обнаружением эффекта остаточной отрицательной фотопроводимости.

2. Дефекты, обусловленные легированием.

Анализ экспериментальных результатов исследования влияния легирования редкоземельными элементами (РЗЭ) на физико-химические и электронные свойства монокристаллов соединений A^3B^6 [5] позволяет предположить следующий механизм введения и размещения примесных атомов, а также дефектообразования, обусловленного легированием монокристаллов A^3B^6 со слоистой структурой.

В частности, предполагается, что при относительно малом процентном содержании вводимых примесей (N_p) ионы РЗЭ входят в эти материалы как междуузельные точечные дефекты (дефекты внедрения) с дальнейшей миграцией при температуре выращивания к исходным скоплениям дефектов. В результате этого, с одной стороны увеличивается степень структурной дефектности, а с другой - растет по размеру макроскопическая неоднородность и увеличивается степень пространственной неоднородности. Естественно, что это в свою очередь, должно привести к усилению эффектов, характерных для структурно-дефектных и пространственно-неоднородных кристаллов, что и наблюдается в соответствующих измерениях.

При дальнейшем росте N_p ионы РЗЭ замещают вакансии компонента третьей группы (In или Ga). В результате, во-первых, происходит внутрислоевое упорядочение кристаллов, во-вторых, из-за замены иона А ионом РЗЭ увеличиваются межслоевые связи, что в свою очередь приводит к уменьшению степени дефектности, а также пространственной неоднородности кристаллов, обусловленной скольжением и смещением соседних слоев относительно друг друга. По-видимому, из-за этого в легированных относительно большим количеством РЗЭ кристаллах электронные свойства уже начинают подчиняться закономерностям, характерным для пространственно-однородных полупроводников с соответствующими локальными уровнями в запрещенной зоне. В пользу правильности обоих предложенных механизмов внедрения и размещения примесей РЗЭ в кристаллах соединений A^3B^6 со слоистой структурой свидетельствует также и то, что ионный ($r_{Dy}^u = 0.908 \text{ \AA}$, $r_{Gd}^u = 0.81 \text{ \AA}$, $r_{Ho}^u = 1.075 \text{ \AA}$) и ковалентный ($r_{Dy}^k = 1.60 \text{ \AA}$, $r_{Gd}^k = 1.48 \text{ \AA}$, $r_{Ho}^k = 1.95 \text{ \AA}$) радиусы используемых примесей, межатомные расстояния ($A_3-A_3r \approx 3.16 \text{ \AA}$, $A_3-B_6r \approx 2.60 \text{ \AA}$), толщина естественных слоев ($\sim 3.16 \text{ \AA}$), ионный ($In^{+u} = 0.92 \text{ \AA}$, $Ga^{+u} = 0.62 \text{ \AA}$) и ковалентный ($In^k = 1.46 \text{ \AA}$, $Ga^k = 1.25 \text{ \AA}$) радиус А компонента оказываются в благоприятных для этого соотношениях [6]. Следует отметить, что из-за изovalентности используемых РЗЭ с индием и галлием, внедренные в кристаллы InSe и GaSe примесные атомы Dy, Go и Ho как при размещении в междуузлиях, так при замещении вакансий In или Ga не должны создавать новые (отличающиеся от соответствующих междуузельных атомов или вакансий In или Ga) примесные уровни. При этом может меняться (увеличиваться при внедрении и уменьшаться при замещении) лишь концентрация соответствующих примесных центров.

Далее, при дальнейшем повышении N_p , при больших N_p введенные атомы РЗЭ начинают уже распределяться по всему объему изучаемых кристаллов, т.к. скопления точечных дефектов уже насыщены, что приводит к пространственному упорядочению кристалла. Однако, при этом одновременно идут различные конкурирующие процессы. Во-первых, атомы РЗЭ занимают вакансии In (или Ga), и это приводит к уменьшению концентрации акцепторов и, соответственно, изменению удельного сопротивления материала. Причем для InSe и GaSe это изменение имеет различный характер. Во-вторых, постепенно снижается пространственная неоднородность кристаллов.

3. Дефекты, возникающие при радиационных облучениях.

При облучении γ -квантами в кристаллах КРТ образуются радиационные дефекты как донорного, так и акцепторного типа. Однако, образование дефектов акцепторного типа преобладает, и поэтому, степень компенсации в кристаллах n-типа увеличивается.

При температуре осуществления γ -облучения происходит вторичное явление миграции точечных радиационных дефектов в сторону исходных макроскопических неоднородностей. В результате этого происходит скопление первичных радиационных дефектов. Этот процесс может объясняться следующим образом. При γ -облучении в кристаллах КРТ возникают точечные радиационные дефекты как донорного, так и акцепторного типа. Эти дефекты обусловлены вакансией и междуузельными атомами ртути, соответственно, т.е. образованием дефектов по Френкелю. В этих же кристаллах до облучения существуют большие скопления собственных дефектов и эти скопления возникают вследствие наличия некоторого внутрикристаллического поля; после облучения под действием того же внутреннего поля начинается миграция созданных γ -квантами радиационных дефектов. Естественно, что более эффективно и интенсивно будет осуществляться миграция более подвижных точечных дефектов - дефектов донорного типа. По-видимому, с этим и связан тот факт, что как будто при γ -облучении преобладает введение в кристаллы радиационных дефектов акцепторного типа. При относительно малых дозах облучения скопления еще не "насыщены", поэтому с ростом до-

зы облучения (D_γ) они увеличиваются. При достижении некоторого граничного значения D_γ скопления уже насыщаются и созданные γ -облучением дефекты начинают

распределяться почти равномерно по всему объему образца. Это вполне может иметь место, т.к. γ -кванты обладают высокой способностью проникновения в материал.

- [1] *A.Sh. Abdinov, A.M. Guseinov, Yu.G. Nurullaev, O.M. Sadykhov. Ohys. Stat. Sol., 1989, (a), 116, 11, p. k173-k177.*
- [2] *A.Ш. Абдинов, Ю.Г. Нуруллаев, Г.С. Сеидли, Н.Г. Садыгов. ДАН Аз. ССР, 1988, т..XLIV, № 4, с. 29-33.*
- [3] *Ф.А. Заитов, Г.Ю. Андерсон, Н.В. Аристова, Л.П. Бовелла, В.И. Стафеев. "Неорганические ма-*

- териалы", 1981, т. 19, в. 11, с. 1811-1813.*
- [4] *А.Ш. Абдинов, В.К. Мамедов, Ю.Г. Нуруллаев. ФТП. 1981. Т.15. В. 2. С. 258-262.*
- [5] *Z.A. Iskender-zade, O.M. Sadykhov, A.Sh. Abdinov. Phys. Stat. Sol. (a), 1985, v. 92, № 1, p. 77-80.*
- [6] *А.Ш. Абдинов, Р.Ф. Бабаева, Ю.Г. Нуруллаев. "Неорганические материалы", 1996, т. 32, № 12, с. 1446-1448.*

Y.Q. Nurullayev

InSe, GaSe VƏ Cd_{1-x}Hg_xTe KRİSTALLARINDA DEFEKT ƏMƏLƏ GƏLMƏSİNƏ AİD

InSe, GaSe və Cd_{1-x}Hg_xTe kristallarında defekt yaranmanın mümkün mexanizmləri nəzərdən keçirilmişdir.

Təcrübi nəticələrin və nəzəri mülahizələrin əsasında göstərilmişdir ki, defektləri aşağıdakı kimi təsvir etmək olar: məxsusi quruluş və idarəolunmayan aşqar defektləri; xüsusi aşqarlanma vasitəsi ilə yaranan və radiasiya nəticəsində yaranan defektlər.

Yu.G. Nurullayev

ON THE PROBLEM OF DEFECT CREATION IN InSe, GaSe AND Cd_{1-x}Hg_xTe

Possible mechanisms of defect creation in InSe, GaSe and Cd_{1-x}Hg_xTe crystals have been considered.

On the base of analysing experimental results and theoretical considerations it is shown that defects can be distinguished to following types: proper structural defects and non-controlled impurity ones, involved by special doping defects radiation ones.