



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
İyun
June 2005
Июнь

№21
səhifə
page 97-101
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ IV-VI

ДАВАРАШВИЛИ О.И., ДАРСАВЕЛИДЗЕ Г.Ш., ЕНУКАШВИЛИ М.И.,
КЕКЕЛИДЗЕ Н.П., МАМЕДОВ Т.С.*, АХМЕДЗАДЕ Н.Д.*

Тбилисский Государственный Университет им.Ив.Джавахишвили

Тбилиси 0128, пр. Чавчавадзе 1

e-mail : davartsu@yahoo.com, тел. (99532) 322619

факс (99532) 221965

**Институт физики НАН Азербайджана*

Баку K21143, пр. Г.Джавида 33

e-mail nicat-ifan@rambler.ru, тел.(99412) 329857

факс (99412) 329857

В работе впервые изучено внутреннее трение (ВТ) в полупроводниках IV-VI. Для диагностики и определения активационных параметров движения дефектов в кристаллах PbSe и PbTe исследованы температурная и амплитудная зависимости внутреннего трения при крутильных колебаниях с частотами ~1Гц в интервалах температуры 20-600С и амплитуды колебательной деформации $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$. В температурных спектрах ВТ обнаружены два максимума: температуры, энергии активации и частотные факторы которых изменяются в пределах 200-400С, 1,2- 1,8эВ и $10^{13}-10^{14}$ с-1. По амплитудной зависимости интенсивности и активационных характеристик установлено дислокационное происхождение указанных максимумов ВТ. На амплитудных зависимостях ВТ образцов PbSe обнаружены области слабого и сильного возрастания ВТ, разделенные критической амплитудой колебательной деформации. В образцах PbTe на кривых амплитудной зависимости ВТ также обнаружены два критических значения амплитуды деформации и три области: слабого, умеренного и резкого возрастания ВТ. Установлено, что легирование PbSe таллием понижает, а хром увеличивает значение первой критической амплитуды. Значения первой и второй критических амплитуд резко возрастают в PbTe, легированном хромом.

Обнаружение релаксационных максимумов ВТ трактуется как обусловленное миграцией различных дислокаций, взаимодействующих со слабыми и относительно сильными точечными центрами закрепления (примеси, комплекс примесь-вакансия). В качестве механизма происхождения первой критической амплитуды колебательной деформации предлагается отрыв дислокации от слабых центров (простой комплекс: примесь-вакансия), а второй – отрыв от сильных центров (сложные комплексы: вакансия или примесь и примесь-вакансия) закрепления. Путем сравнения с временами жизни в гетероструктурах показано, что вторая критическая амплитуда деформации близка к пределу упругости.

Результаты проведенных исследований показывают, что в единой модели оптимизации оптоэлектронных приборов учет упругих (механических) свойств полупроводников является новым важным фактором наряду с тепловыми, электрическими и оптическими характеристиками.

Полупроводники IV-VI уже широко применяются в приборах ИК оптоэлектроники. В единой модели оптимизации оптоэлектронных приборов при рассмотрении тепловых, электрических и оптических процессов минимизированы пороговые токи и достигнута высокая мощность в лазерах и высокая чувствительность в фотоприемниках [1]. В то же время, как показывают последние исследования [2, 3] есть новые ресурсы в гетероструктурах IV-VI, использование которых может привести к

дальнейшему снижению порогов в лазерах и повышению чувствительности в фотоприемниках и соответственно их рабочих температур. Оказалось, что даже в изопериодных гетероструктурах IV-VI в технологических процессах их создания в активных областях возникают рассогласованные области такой ширины, что соответствующие им напряжения превосходят предел упругости. В случае их релаксации размножающиеся дислокации могут увеличить пороговый ток в 5-6 раз. С целью

расширения диапазона предела упругости нами было предложено легировать полупроводники IV-VI примесями, понижающими их параметр кристаллической решетки: Ca, Cr, Mn, Ga и др. [3].

Некоторые из указанных примесей (Cr, Ga) приводят одновременно и к стабилизации уровня Ферми. Расширение предела упругости позволит в тонких напряженных слоях эффективно смещать примесные уровни относительно краев зон, в том числе переводя материал из полупроводникового в диэлектрическое состояние. Это позволит, наряду с долговременной релаксацией, достигнуть в фотоприемниках чувствительности, близкой к теоретическому пределу при максимальных рабочих температурах [3].

Как известно, предел упругости определяется значением модуля упругости и критической предельной деформацией. Модуль сдвига (упругости) обусловлен как межатомным взаимодействием в кристалле, так и степенью дефектности. Степень дефектности влияет и на величину предельной деформации.

Для установления зарождения и природы дефектов весьма успешно используются методы акустической спектроскопии, в частности, метод низкочастотного внутреннего трения. Путем изучения внутреннего трения в широком интервале температур и амплитуд колебательной деформации определяются абсолютные значения механических модулей упругости и сдвига, на основе анализа активационных характеристик движения дефектов идентифицируются их различные типы, оцениваются ступенчатые критические амплитуды деформаций, при которых начинается разрыв связи дефектов с различными комплексами в кристаллической решетке.

В настоящей работе впервые проведено изучение внутреннего трения (ВТ) в нелегированных и легированных кристаллах PbSe и PbTe. Кристаллы получены методом ПЖК и горизонтальной зонной плавкой. Концентрация легирующих примесей Cr, Mn, Ca, Tl в кристаллах составляет $5 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [4].

ВТ и модуль сдвига определяли методом регистрации логарифмического декремента затухания и собственной частоты свободнотухающих колебаний на лабораторной экспериментальной установке типа [5]. Измерения проводили в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст и колебательной деформации $5 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-3}$. Температурные спектры ВТ измеряли при скорости нагрева или охлаждения 2 град/мин.

Образцы с размерами $0,5 \times 0,5 (10-12)$ мм³ закрепляли огнеупорным клеем на основе каолина на оси прямого крутильного маятника и дальнейшее высушивание контактов крепления проводили в вакууме при 80-100С в течение 5 ч.

Внутреннее трение рассчитывали по известной формуле [6]:

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \cdot \ln \cdot \frac{a_n}{a_{n+N}}$$

где N – число колебаний, за которое амплитуда уменьшается от значения a_n до a_{n+N} . Точность измерения ВТ $\sim 5\%$.

Абсолютные значения модуля сдвига определяли методом сравнения с эталонным образцом по формуле:

$$G = G_0 \cdot \frac{f^2}{f_0^2},$$

где G_0 и f_0 – модуль сдвига и частота колебаний эталонного образца с идентичными размерами, закрепленного в том же крутильном маятнике. Точность оценки G составляет 3-5%.

Амплитудную колебательную деформацию оценивали по известному выражению:

$$\mathcal{E} = \frac{r \cdot L}{l \cdot R},$$

где r – радиус окружности, описанной на поперечном сечении образца, l – длина образца, R – расстояние от образца до измерительной оптической шкалы, L – отклонение светового луча от начала отсчета амплитуды колебаний на измерительной шкале.

Энергию активации релаксационного процесса рассчитывали по формуле [6]:

$$H = kT_{\max} \cdot \ln \cdot \frac{k \cdot T_{\max}}{hf_{\max}},$$

где T_{\max} и f_{\max} абсолютная температура и частота колебаний при релаксационном максимуме внутреннего трения.

Частотный фактор релаксационного процесса оценивали из условия $\omega\tau = 1$, где $\omega = 2\pi f_{\max}$, а $\tau =$

$\tau_0 \cdot \exp \cdot \frac{H}{KT}$ — время релаксации, τ_0^{-1} – частотный фактор.

В температурном спектре ВТ нелегированного образца PbSe на частоте колебаний 3,8Гц наблюдаются два максимума при 260 и 395⁰С (рис.1). Они наложены на практически независимом от температуры фоне, вплоть до 650⁰С. Форма спектра ВТ не изменяется в процессе охлаждения с 650⁰С. Выдержка в вакууме при температурах максимумов ВТ не вносит существенных изменений в их интенсивность, форму и температурное положение. Эти характеристики изменяются с изменением амплитуды колебаний. При повышении амплитуды колебаний оба максимума смещаются в сторону низких температур на 10-15К, уширяются и увеличиваются по высоте. Указанные изменения особенно отчетливы при измерении спектра ВТ в области амплитудных значений колебательной деформации $\sim 1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$. При последующем уменьшении амплитуды колебаний до значения $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ практически полностью восстанавливаются исходные температуры, форма и интенсивность максимумов ВТ.

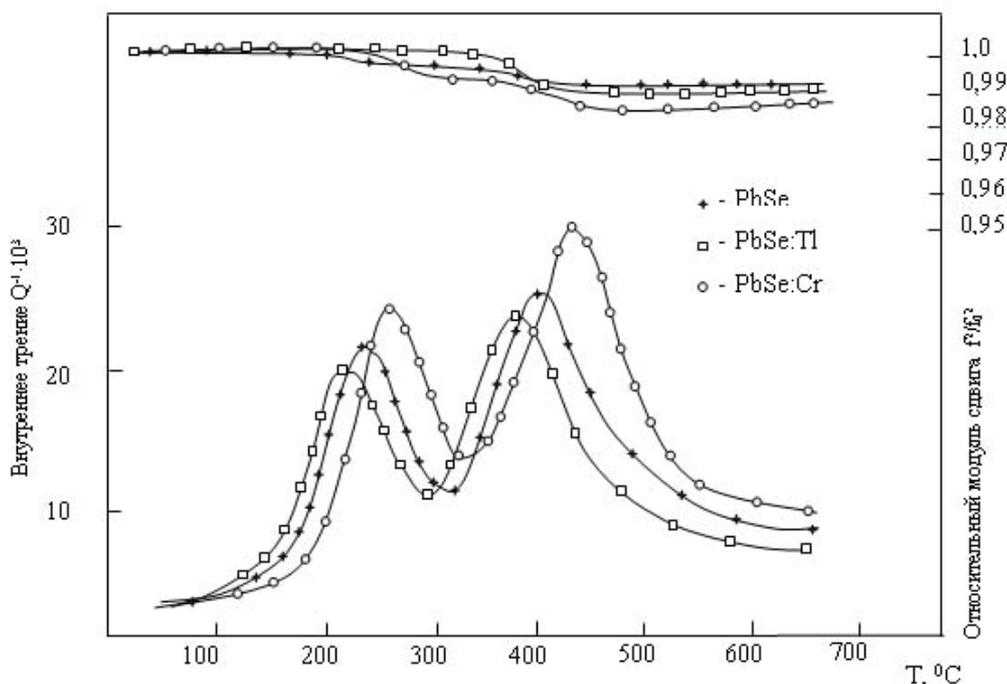


Рис. 1. Температурные спектры внутреннего трения и модуля сдвига PbSe ($f_0 = 3,85$ Гц)

Изменение частоты колебаний в пределах 1,5-4 Гц вызывает сдвиг максимумов в сторону высоких температур, что указывает на их релаксационное происхождение. Расчеты показали, что максимумы ВТ при 260 и 395⁰С характеризуются значениями энергии активации 1,30 и 1,70эВ. Соответствующие величины частотного фактора равны $3 \cdot 10^{13}$ и $4,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

На кривой температурной зависимости относительного модуля сдвига $\frac{f^2}{f_0^2}(T)$,

(где f – текущая, а f_0 – фиксированная начальная частота колебаний) в области максимумов ВТ обнаруживаются спады. Их глубина пропорциональна интенсивности максимумов ВТ и увеличивается с ростом амплитуды колебаний. Легирование таллием ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) почти на 15-25К смещает максимумы ВТ в сторону низких температур и понижает их интенсивность. Заметно уменьшается и глубина спадов модуля сдвига в области температур максимумов ВТ по сравнению с нелегированным PbSe. Интенсивность максимумов возрастает при повышении амплитуды колебательной деформации. Обнаруживается также тенденция понижения их активационных характеристик (энергия активации, частотный фактор). Кратковременные отжиги (0,5ч) в отличие от нелегированных образцов уменьшают интенсивности максимумов ВТ на 10%. Их последующее восстановление до исходного значения происходит после циклической деформации при амплитудах $2 \cdot 10^{-4}$ в области второго максимума ВТ ($\sim 380-400^0\text{C}$). Релаксационные максимумы ВТ устойчивы относительно отжига при 600⁰С в течение 3ч. В образцах, легированных хромом, указанные максимумы смещаются в сторону высоких температур и характеризуются большими значениями

интенсивности активационных характеристик и уширяются. При максимумах ВТ модуль сдвига понижается, в особенности для PbSe :Tl.

Для проявления амплитудной зависимости высоты максимумов ВТ необходимо приложение к образцу PbSe: Cr заметно большей ($\sim 10-4$) колебательной деформации по сравнению с предыдущими образцами. Отжиг при 600⁰С в течение 3ч. практически не оказывает влияния на характеристики максимумов ВТ и на поведение фона ВТ в области температур от комнатной до 650⁰С. Легирование хромом также увеличивает значение энергии активации частотного фактора (табл.1).

Табл. 1. Активационные характеристики релаксационного внутреннего трения в PbSe

| Образцы | $T_{\text{max}}, ^0\text{C}$ | $f_{\text{max}}, \text{с}^{-1}$ | Энергия активации, эВ | Частотный фактор, $\cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ |
|---------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------|--|
| PbSe | 260 | 3,80 | 1,30 | 3 |
| | 395 | 3,65 | 1,70 | 4,5 |
| PbSe:Tl | 235 | 3,75 | 1,25 | 2,2 |
| | 380 | 3,60 | 1,60 | 4 |
| PbSe:Cr | 280 | 3,85 | 1,35 | 5,1 |
| | 425 | 4,00 | 1,75 | 6,3 |

В зависимости от условий получения абсолютная величина динамического модуля сдвига образцов PbSe изменяется в пределах $(1,34-1,5) \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2$. Его заметное понижение ($\sim 5-8\%$) наблюдается в образцах PbSe:Tl после циклической деформации при амплитудах $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ в области температур 400-600⁰С. Оно исчезает после последующего отжига в течение 0,5ч в области температур $\sim 400^0\text{C}$.

Изменение абсолютных значений модуля сдвига находится в корреляции с изменениями микротвердости, измеренной при комнатной

температуре на приборе ПМТ-3 под нагрузкой 10-20Г/см². Наименьшими значениями микротвердости (табл.2) характеризуются образцы PbSe :Tl . Относительно большие значения зафиксированы в образцах нелегированного PbSe. Повышенные значения микротвердости характерны для образцов PbSe, легированных хромом. На кривой амплитудной зависимости ВТ нелегированного PbSe наблюдаются два участка: весьма слабого возрастания ВТ и его резкого увеличения, разделенные критической амплитудной относительной колебательной деформацией $\sim 9 \cdot 10^{-4}$.

Табл. 2 Физико - механические характеристики PbSe при T = 300 К

| Образцы | Микротвердость, КГ/мм ² | Модуль сдвига, 10 ¹¹ дн/см ² | Критическая амплитуда, 10 ⁴ |
|----------|------------------------------------|--|--|
| PbSe - 1 | 47 | 1,34 | 8,96 |
| PbSe - 2 | 48 | 1,5 | 9,20 |
| PbSe - 3 | 49 | 1,40 | 9,02 |
| PbSe:Tl | 42 | 1,14 | 8,30 |
| PbSe:Cr | 55 | 2,44 | 23,51 |

При этой амплитуде начинается также значительное понижение относительного модуля сдвига (рис.2).

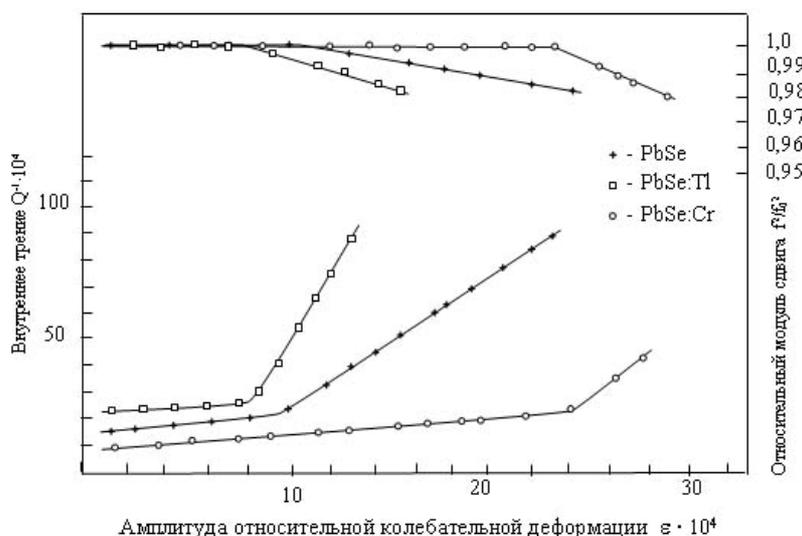


Рис. 2. Амплитудная зависимость внутреннего трения и модуля сдвига в PbSe

Легирование таллием понижает критическую амплитуду до $7,3 \cdot 10^{-4}$, увеличивает наклон кривой ВТ в области малых амплитуд колебаний. Скорость роста ВТ особенно возрастает при больших значениях амплитуд колебаний. Соответственно происходит более резкое снижение модуля сдвига .

Характер изменения ВТ и относительной величины модуля сдвига в зависимости от амплитуды колебательной деформации для образца PbSe показан на рис.2. Из рисунка видно, что на кривых амплитудной зависимости модуля сдвига резко разграничены области слабого и сильного изменения. Это обстоятельство позволило с повышенной точностью ($\sim 3\%$) оценить критическую амплитуду колебаний.

Аналогичная картина температурного спектра ВТ наблюдается и в PbTe. Однако, в отличие от кристаллов PbSe с повышением амплитуды колебаний в них (часто до разрушения) наблюдается вторая критическая амплитуда колебательной деформации. В таблице 3 приводятся данные по первым и вторым критическим амплитудам деформации для нелегированного и легированного хромом (0,5ат%) PbTe. Подобные результаты получены и при легировании кристаллов PbTe примесями Mn и Ca.

Табл. 3. Критические амплитуды колебательной деформации в PbTe в диапазоне 300 - 500К.

| Т,К | I критическая амплитуда деформации | | II критическая амплитуда деформации | |
|-----|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| | PbTe (нелег.) | PbTe (лег. CrTe-0,5 мол%) | PbTe (нелег.) | PbTe (лег. CrTe-0,5 мол%) |
| 300 | 7,80 | 26,80 | 24,30 | 86,20 |
| 350 | 5,81 | 9,12 | 22,57 | 84,32 |
| 400 | 4,75 | 4,14 | 21,76 | 82,81 |
| 450 | 4,12 | 2,17 | 20,92 | 80,43 |
| 500 | 3,70 | 1,51 | 20,15 | 78,45 |

Таким образом, исследование температурного спектра ВТ показало наличие двух максимумов релаксационного происхождения с четко различающимися значениями температур, энергии активации и частотного фактора. Возрастание высоты максимумов при колебаниях с амплитудой 10^{-4} и превышение их частотного фактора на 2-3 порядка по сравнению со значениями для изолированного точечного дефекта дают основание отнести их к релаксационным максимумам деформационного происхождения [7].

Наличие двух релаксационных максимумов, по-видимому, связано с несколькими системами плоскостей скольжения дислокаций в халькогенидах

свинца [8]. Среди них основными являются плоскости $\{110\}$ и $\{100\}$ с векторами Бюргера типа $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$

[9]. С учетом специфики дислокационной структуры можно предположить, что первый максимум ВТ связан с движением дислокации системы $\{110\}$, а второй - $\{100\}$. В обоих случаях движение дислокаций происходит под влиянием вакансий и легирующих примесей.

Легирование PbSe и PbTe таллием или хромом на 10-15% изменяет интенсивности максимумов ВТ при уровне легирования 10^{18} - 10^{19} см⁻³, активационные характеристики также незначительно изменяются. Атомы таллия при замещении свинца увеличивают параметр кристаллической решетки, создают силы отталкивания между атомами, принадлежащими дислокациям, и примесью и вакансиями. В результате понижается потенциальный барьер для движения дислокаций в форме закрепленной струны или перегибов, что приводит к уменьшению значений модуля сдвига и критической амплитуды отрыва дислокаций.

В случае легирования хромом из-за малости атомного радиуса происходит возрастание сил притяжения между атомами матрицы и хромом в ядре дислокации и стягивание вакансий в область сжатия, т.е. создаются условия для образования комплексов. Такие образования способны усилить закрепление сегментов дислокаций и затруднить их отрыв. В результате модуль упругости и критическая амплитуда колебаний возрастают не менее чем в 2-3 раза по сравнению с нелегированными полупроводниками.

Наличие двух критических амплитуд колебательной деформации связано с взаимодействием дислокаций с относительно слабым центром закрепления (простой комплекс: вакансия – примесь) и более сильным (сложный комплекс: вакансия или примесь и вакансия-примесь).

Важно отметить, что в гетероструктурах PbTe-PbSnTe с двусторонним ограничением найдено, что при рассогласовании $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ (содержание SnTe $\sim 0,14$) время жизни на 80% определяется состояниями на гетерогранице [10]. Т.е. резко возрастает плотность поверхностных дефектов на гетерогранице и состояние весьма близко к пределу упругости. Это означает также, что вторая критическая амплитуда деформации $\sim 2,6 \cdot 10^{-3}$, установленная нами в нелегированном PbTe, весьма близка к предельной деформации, а при легировании хромом ее значение может возрасти до 3-3,5 раз. Как показали наши контрольные измерения, изменение в пределах упругости при легировании примесями на уровне десятых долей процента наблюдаются также в Si (As, P) и GaAs (Zn, Te). Однако, в этом случае степень изменения меньше - порядка 1,5.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлен ресурс изменения предела упругости путем легирования полупроводников IV-VI примесями на уровне менее 1 ат%. Наряду с тепловыми, электрическими и оптическими свойствами при оптимизации оптоэлектронных приборов, как следует из этих результатов, важно учитывать и механические свойства полупроводниковых материалов.

-
- [1]. Даварашвили О.И. Исследование твердых растворов соединений IV-VI и создание ИК лазеров на их основе. Докторская диссертация, М., 1993.
- [2]. Davarashvili O.I., Erukashvili M.I., Kekelidze N.P. and etc. . Georgian Engineering News, 2002, 2, 7.
- [3]. Даварашвили О.И., Дарсавелидзе Г.Ш., Енукашвили М.И. и др. Georgian Engineering News, 2004, 4, 20.
- [4]. Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Ахмедзаде Н.Д. и др. . (в печати) .
- [5]. Кришпал М.А., Пигузов Ю.В., Головин С.А. . Внутреннее трение в металлах и сплавах, М. . Металлургия. 1969, 245 с. .
- [6]. Александров Л.Н., Зотов М.И. . Внутреннее трение и дефекты в полупроводниках. «Наука», 1979, 158 с.
- [7]. Зинер К. В кн. Упругость и неупругость металлов. М., ИЛ, 1954, 9-168.
- [8]. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М. Атомиздат, 1972, 510с.
- [9]. Matthews I.W., J Vac.Sci. Technol., 1975, v.12,1,126
- [10]. Kasemset D/, Fonstad C. Appl.Phys.Lett, 1979, 34(7),1,432.