

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. Ю. Федьковича

ВИГРАНЕНКО Юрій Костянтинович

УДК 621.315.592.3

**ВПЛИВ ДОМІШОК ГАЛІЮ ТА ІТЕРБІЮ НА
ЕЛЕКТРИЧНІ І ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ТЕЛУРИДІВ СВИНЦЮ–ОЛОВА–ГЕРМАНІЮ**

01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико–математичних наук

Чернівці – 1997



00751737 (U)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Чернівецькому національному інституті проблем матеріалознавства НАН України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Слинко Євген Іларіонович, Чернівецьке відділення ІПМ НАН України, зав. відділом вузькозонних напівпровідників.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор Заячук Дмитро Михайлович, Державний університет "Львівська політехніка", професор кафедри напівпровідникової електроніки;

кандидат фізико-математичних наук, доцент Фрасуняк Василь Михайлович, Чернівецький державний університет, доцент кафедри фізичної електроніки.

Провідна установа: Інститут фізики напівпровідників НАН України, м. Київ.

Захист відбудеться "12" листопада 1997 р. о 15-ій год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.76.051.01 при Чернівецькому державному університеті ім. Ю.Федьковича (274012, м.Чернівці, вул. Коцюбинського, 2).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Чернівецького державного університету ім. Ю.Федьковича (м.Чернівці, вул. Л. Українки, 23).

Автореферат розіслано "11" листопада 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Курганецький М.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми досліджень. Перспективними матеріалами ІЧ-оптоелектроніки є напівпровідники типу A^4B^6 з домішками, які створюють глибокі або резонансні стани в енергетичному спектрі кристала. В таких системах спостерігається стабілізація рівня Фермі – концентрація носіїв заряду майже не залежить від концентрації інших домішок або дефектів, а визначається тільки складом твердого розчину. Це зумовлює високу просторову однорідність електрофізичних параметрів кристала. Якщо стабілізація рівня Фермі відбувається в забороненій зоні, то при низьких температурах реалізується діелектричний стан, що є незвичайним для вузькозонних напівпровідників.

Ефект стабілізації рівня Фермі спостерігався в твердих розчинах на основі $PbTe$, легованих індієм; в $PbTe$, $Pb_{1-x}Ge_xTe$, $Pb_{1-x}Mn_xTe$ з домішкою галія, а також в $PbTe<Tl>$ і $PbTe<Cr>$.

Довгочасові релаксаційні процеси провідності виявлені в матеріалах, легованих In і Ga . Великий час життя нерівноважних носіїв обумовлює аномально високу чутливість кристалів і плівок до слабких потоків ІЧ-випромінювання.

Виникнення довгочасових релаксаційних процесів у сполуках A^4B^6 пояснюють утворенням в енергетичному спектрі автолокалізованого бар'єру між станами локалізованого і вільного електрона. Невідомо, утворюються довготривалі стани безпосередньо домішковими атомами чи легування тільки сприяє формуванню дефектів, які і утворюють такі стани. Але незаперечно одне – властивості центрів визначаються сортом домішкового атома. Так, наприклад, явища затриманої фотопровідності спостерігаються в легованих індієм матеріалах при температурах $T \leq 20K$, а в кристалах, легованих галієм, при $T \leq 80K$ [1].

Для розвитку викладеної вище проблеми необхідно розширити коло об'єктів, в яких реалізуються вказані явища, як шляхом синтезу нових складних твердих розчинів, так і шляхом пошуку нових домішок, які утворюють локалізовані стани. Це актуально як для вирішення фундаментальної проблеми домішкових станів у вузькозонних напівпровідниках типу A^4B^6 , так і для практичного застосування цих матеріалів в ІЧ-оптоелектроніці.

В даній дисертаційній роботі проведено комплексне дослідження електричних і фотоелектричних властивостей кристалів $Pb_{1-x}Sn_xTe<Ga>$ і $Pb_{1-x}Ge_xTe<Ga>$. Передумовою висунення другого

напрямку є той факт, що всі відомі до теперішнього часу домішки, які формують резонансні чи глибокі рівні в A^4B^6 , – елементи зі змінною валентністю. Тому були синтезовані і вивчені кристали з домішкою ітербію.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота тісно пов'язана з планами науково-дослідних робіт Чернівецького відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України, зокрема з темою 1.6.2.34 “Розробка наукових основ технології і принципів управління властивостями складних напівпровідникових твердих розчинів”, затвердженою Президією НАН України 27 грудня 1991 р., № 474 (номер державної реєстрації 01930028748).

Мета роботи – визначення основних електричних і фотоелектричних параметрів та можливостей практичного використання твердих розчинів телуридів свинцю-олова-германію, легованих галієм та ітербієм.

Задачі, які вирішувалися згідно з поставленою метою:

1. Визначити умови легування для отримання компенсованих кристалів твердих розчинів на основі $PbTe$.
2. Дослідити основні електричні та фотоелектричні властивості одержаних кристалів.
3. Встановити залежність параметрів глибоких рівнів від складу твердого розчину.
4. Визначити можливості практичного використання досліджуваних матеріалів в ІЧ-фотоелектроніці.

Вирішення поставлених задач базується на використанні завершеного комплексу методів, які включають вирощування легованих кристалів і дослідження їхніх електричних та фотоелектричних властивостей. Розрахунки параметрів і характеристик проведені на основі сучасних модельних уявлень і теорій з застосуванням апробованих методик.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше одержано і досліджено тверді розчини телуридів свинцю-олова-германію, леговані галієм та ітербієм, в яких рівень Фермі стабілізується в забороненій зоні.
2. Визначено енергетичне положення домішкових рівнів в залежності від складу твердих розчинів.

3. Визначено спектральні та кінетичні характеристики фотопровідності в твердих розчинах $Pb_{1-x}Sn_xTe<Ga>$ і $Pb_{1-x}Ge_xTe<Ga>$.
4. Вперше проведено дослідження фотоелектричних властивостей твердого розчину $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe<Ga>$.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Отримано тверді розчини $Pb_{1-x}Sn_xTe<Ga>$ і $Pb_{1-x}Ge_xTe<Ga>$, на основі яких можна створити фотодетектори діапазону $3\div 7$ мкм.
2. Розроблена технологія одержання монокристалів твердого розчину $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$, придатних для використання в якості напівізолюючих підкладок під епітаксію квантово-розмірних структур.
3. Одержаний твердий розчин $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe<Ga>$ є перспективним з точки зору створення високочутливих фотоприймачів з внутрішнім інтегруванням сигналу.

На захист виносяться:

1. Технологічні умови одержання твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ і $Pb_{1-x}Ge_xTe$, легованих галієм та ітербієм.
2. Сукупність електричних і фотоелектричних властивостей твердих розчинів телуридів свинцю-олова і свинцю-германію, легованих галієм, та узгоджена з ними енергетична модель локалізованих станів.
3. Експериментальні докази існування глибокого донорного рівня в енергетичному спектрі багатокомпонентного твердого розчину $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$.
4. Рекомендації по використанню багатокомпонентного твердого розчину $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe<Ga>$ для розробки фотоприймачів з високою виявляючою здатністю.

Особистий внесок здобувача: виконав синтез легованих кристалів [1, 3, 4]; провів виміри температурних залежностей гальваноманітних коефіцієнтів твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ і $Pb_{1-x}Ge_xTe$, легованих галієм [1, 5, 6], самарієм [7], ітербієм [2, 8, 9] а також галієм і ітербієм [4]; дослідив фотоелектричні властивості цих матеріалів, запропонував механізм рекомбінації електронно-діркових пар через двоелектронні центри [4, 10].

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались і обговорювались на: I Міжвузівській конференції “Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу” (Ніжин, 1991); II Українській конференції “Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу” (Ніжин, 1993); Міжнародній конференції по матеріалознавству халькогенідних і алмазоподібних напівпровідників (Чернівці, 1994); VIII науково-технічній конференції “Хімія, фізика і технологія халькогенідів і халькогалогенідів” (Ужгород, 1994); Міжнародній школі-конференції по фізичним проблемам матеріалознавства напівпровідників (Чернівці, 1995).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 10 наукових робіт, перелік яких наведено в кінці автореферату.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованої літератури і додатку. Робота викладена на 122 сторінках, включає 30 рисунків, 3 таблиці і список літератури, що містить 72 джерела.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Зроблено короткий огляд основних експериментальних і теоретичних досліджень телуриду свинцю, легованого галієм. Розглянуто технологічні умови одержання компенсованих кристалів $PbTe<Ga>$. Описані явища – стабілізація рівня Фермі, затримана фотопровідність, домішкове поглинання та інші ефекти – свідчать про наявність в легованому матеріалі глибоких електронних рівнів. Аналіз експериментальних даних вказує на існування одно- і двоелектронних станів домішкового центра. Довгочасові релаксації нерівноважних носіїв пояснюються утворенням автолокалізованого бар'єру між станами локалізованого і вільного електрона.

Відомо, що стабілізація рівня Фермі відбувається в твердому розчині $Pb_{1-x}Ge_xTe<Ga>$, але детальне дослідження цієї сполуки не проведено. Спроби синтезувати високоомні кристали $Pb_{1-x}Sn_xTe<Ga>$ були невдалими. Визначення технологічних умов одержання і дослідження властивостей твердих розчинів на основі $PbTe$, легованих галієм, є актуальним.

Із аналізу електрофізичних властивостей телуриду свинцю, легованого домішками лантанодного ряду, зроблено висновок, що тільки Yb формує донорний рівень поблизу вершини валентної зони. Тверді розчини на основі $PbTe$ з компонентою Yb , крім $PbSnYbTe$, не вивчалися.

Виходячи з актуальності проблеми домішкових станів у вузькозонних напівпровідниках типу A^4B^6 , визначено напрямок подальших досліджень – встановлення технологічних умов утворення і оцінка параметрів глибоких рівнів у твердих розчинах на основі $PbTe$, легованих галієм та ітербієм.

Для виготовлення легованих твердих розчинів були застосовані різні технологічні методи з метою одержання об'єктивної інформації стосовно глибоких рівнів, які формуються за допомогою домішок галію та ітербію.

Макроскопічно однорідні кристали твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe<Ga>$ ($x=0\div 0.08$) і $Pb_{1-x}Ge_xTe<Ga>$ ($x=0\div 0.1$) одержано методом твердотільної перекристалізації. Синтезований матеріал з контрольованим співвідношенням між концентрацією домішки і відхиленням від стехіометрії охолоджувався до температури $650^\circ C$ і відпалювався в ізотермічних умовах на протязі 120 годин.

Вирощування монокристалів $Pb_{1-x}Ge_xTe$ з домішкою Yb або легованих одночасно домішками Yb та Ga проведено методом Бріджмена. В умовах градієнта температур $35\div 40^\circ C/cm$ і швидкості переміщення фронту кристалізації 1 мм/год явище концентраційного переохолодження не приводить до виділення сторонніх фаз, якщо концентрації домішок Ga та Yb не перевищують ~ 0.5 і ~ 1 ат.% відповідно. З метою гарантованого отримання легованих монокристалів застосована система безпосереднього виявлення теплового ефекту спонтанної кристалізації. Визначено типовий розподіл компонентів твердого розчину $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$ вздовж злитку. Склад зразків визначався методом рентгенівського флюоресцентного аналізу.

В досліджуваних напівпровідниках при низьких температурах реалізується діелектричний або металевий стан, тому для вимірів електропровідності та коефіцієнта Холла були застосовані методики відповідно на постійному і змінному струмах. Дослідження кінетичних явищ проводилось в умовах повного екранування зразків від фонового випромінювання за допомогою спеціально сконструйованих криостатів. Кінетичні коефіцієнти

вимірювались в широкому інтервалі температур 4.2÷380K на автоматизованій установці з комп'ютерною обробкою результатів.

Для дослідження спектральних характеристик фотопровідності в області 3÷25 мкм створена автоматизована установка з проточним кріостатом оригінальної конструкції. Розроблений пакет комп'ютерних програм (під DOS) забезпечував вимірювання, обробку та зберігання спектральних залежностей фотопровідності.

З метою визначення інтервалу складу x твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe<Ga>$, в яких реалізується високоомний стан, були досліджені електричні властивості зразків з $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$, концентрацією домішки галію $N_{Ga}=0.2\div 0.4$ ат. % і відхиленням від стехіометрії в бік телуру $z<0.6$ ат. %. Встановлено, що характер температурних залежностей коефіцієнта Холла R_H в діапазоні 77–380K визначається головним чином складом x . Зразок стехіометричного складу ($z=0$) при $x=0.02$ і $N_{Ga}=0.2$ ат. % має n -тип провідності і $|R_H|$ активаційно зростає в усьому температурному інтервалі; концентрація електронів при 77K складає $7\cdot 10^{11}$ см⁻³, питомий опір $\rho\approx 560$ Ом·см. При $x=0.04$, $N_{Ga}=0.4$ ат. % і $z=0.2$ ат. % спостерігається інверсія знака коефіцієнта Холла при $T_{inv}=96K$ і провідність в області низьких температур стає дірковою; $\rho_{77K}\approx 10^3$ Ом·см – найбільша досягнута величина. Зі збільшенням вмісту олова температура T_{inv} зсувається в область більш високих температур; концентрація дірок при $T=77K$ підвищується до $8\cdot 10^{14}$ і $3\cdot 10^{16}$ см⁻³ відповідно при $x=0.06$ і 0.08 . Енергія термічної активації донорного рівня у випадку $PbTe$ оцінюється величиною 65 меВ і зростає в твердому розчині $Pb_{1-x}Sn_xTe<Ga>$ при збільшенні вмісту олова зі швидкістю 7.8 меВ/ат. %.

Таким чином, діелектричний стан в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ спостерігається лише в обмеженому інтервалі складів $x=0\div 0.08$ і певній концентрації домішки галію $N_{Ga}=0.2\div 0.4$ ат. %. В зразках з $x=0.02\div 0.04$ рівень Фермі близький до центра забороненої зони і концентрація вільних носіїв близька до власної.

Виявлено, що електричні властивості кристалів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ з фіксованим складом x визначаються не тільки концентрацією домішки N_{Ga} , але й відхиленням від стехіометрії z . При однакових значеннях $x=0.02$ і $z=0$ збільшення концентрації домішки від 0.2 до 0.4 ат. % викликає помітне відхилення ходу температурних залежностей гальваномагнітних коефіцієнтів від типового, що пояснюється наявністю в компенсованому кристалі мікрообластей n -типу з металевою провідністю. Однорідні кристали з $N_{Ga}=0.4$ ат. %,

парамагнітні, тобто частина іонів ітербію знаходиться в електрично і магнітно активному стані $Yb^{3+} (4f^{13}, S=1/2)$. Ці зразки, переведені відпалом в *n*-тип, стали діамагнітними. В цьому випадку рівень Фермі розташований вище домішкового рівня і всі іони ітербію знаходяться у немагнітному стані $Yb^{2+} (4f^{14} - \text{заповнена } f\text{-оболонка})$.

Високоомні зразки твердих розчинів $n\text{-}Pb_{1-x}Sn_xTe < Ga >$ ($x \leq 0.02$) і $n\text{-}Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x \leq 0.06$) – фоточутливі. Час спаду фотопровідності при 77К в залежності від складу становить $\sim 10^{-5} \div 10^{-1}$ с, тобто перевищує час життя фотоносіїв в нелегованому матеріалі ($\sim 10^{-8}$ с). Спектри фотопровідності твердих розчинів $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Te < Ga >$, $Pb_{0.94}Ge_{0.06}Te < Ga >$ і $PbTe < Ga >$ при $T=84K$ подібні: крім основної складової власної фотопровідності, біля краю власного поглинання спостерігається вузька смуга невласної фотопровідності. Поглинання, з яким пов'язана ця додаткова складова, є об'ємним і має домішкову природу.

Висока фоточутливість високоомних матеріалів пов'язується з домішковими центрами, перезарядка яких супроводжується перебудовою кристалічного оточення, що є причиною існування нерівноважних довгочасових станів. З метою пояснення власної фотопровідності зроблено припущення, що рекомбінація фотозбуджених електронно-діркових пар відбувається саме через ці центри. Відповідні електронні переходи розглядаються за узагальненою конфігураційною діаграмою двоелектронного центра ян-теллерівського типу, яка узгоджена з відомими параметрами енергетичного спектра $PbTe < Ga >$. Залежність повної енергії системи (енергія електронів + енергія пружної деформації центра) від конфігураційної координати Δ у випадку локалізації на центрі $j=0, 1, 2$ електронів описується виразом [1]:

$$E_j(\Delta) = \Delta^2 / 2\Delta_0 + j(\varepsilon_0 - \Delta) + V\delta_{j,2}, \quad (1)$$

де Δ_0 , ε_0 – феноменологічні параметри центра; $V=e^2/\varepsilon r$ – кулонівська енергія взаємодії двох електронів, які локалізовані на центрі, r – радіус зв'язаного стану, ε – діелектрична проникливість з врахуванням просторової дисперсії. Перехід центра з рівноважного стану з i локалізованими електронами в стан j здійснюється через енергетичний бар'єр W_{ij} . Мінімальна енергія системи при $j=1, 2$ – $E_1(\Delta_0) = -20$ меВ і $E_2(2\Delta_0) = -150$ меВ. З метою визначення можливості захоплення дірки центром, який знаходиться в рівноважному стані '2', введено додатковий стан системи '3' – центр і електронно-діркова пара. Відповідна парабола на конфігураційній діаграмі

побудована з врахуванням того, що термалізована електронно-діркова пара збільшує енергію системи на ширину забороненої зони E_g . Згідно наведеної діаграми, перехід '3→1' може відбутися при незмінній конфігурації центра. Метастабільний стан '1' може перейти в '0' при делокалізації електрона шляхом термоактивації або під дією довгохвильового випромінювання. У випадку стаціонарної фотопровідності генерація станів '1' урівноважується переходами цих центрів у стан '2' шляхом захоплення зонних електронів. Необхідно врахувати, що перехід центра в метастабільний стан '1' може відбутися і у випадку захоплення електрона порожнім центром (перехід '0→1').

У відповідності з вказаними електронними переходами розглянуто кінетичні рівняння фотопровідності [2]:

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = \sigma_{10} N_1 N_C - \gamma_{01} N_0 n, \quad (2)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = \gamma_{12} N_1 n - \sigma_{21} N_C N_2 - R, \quad (3)$$

$$N_0 + N_1 + N_2 = N, \quad (4)$$

де n і N_C – концентрація носіїв заряду і ефективна густина станів в зоні провідності; N_j – концентрація центрів з $j=0, 1, 2$ локалізованими електронами; N – загальна концентрація центрів; σ_{ij} , γ_{ji} – ймовірності переходів 'i→j'; R – швидкість рекомбінації дірок через стан '2'. Четвертим рівнянням системи є рівняння електронейтральності. Вважалося, що просторовий перерозподіл заряду відсутній і донорні домішкові центри компенсують акцептори (вакансії Pb):

$$2(N - N_A) = 2N_2 + N_1 + n, \quad (5)$$

де N_A – концентрація акцепторів.

Для випадку стаціонарної фотопровідності і однорідного збудження ($R \approx \eta \Phi / d$) одержано розв'язок:

$$n = n_0 \sqrt{1 + \frac{2\tau_0 \cdot \eta \Phi}{n_0 d}}, \quad (6)$$

де

$$\tau_0 = \frac{1}{2c_{21}\sqrt{N_A(N-N_A)}} \exp\left(\frac{E_{ph}}{kT}\right) - \quad (7)$$

час життя нерівноважних електронів при малому рівні збудження, n_0 – темнова концентрація електронів, d – товщина зразка, η – зовнішній квантовий вихід, Φ – густина потоку фотонів з $h\nu \geq E_g$, а $E_{ph} = (W_{21} + W_{12} + W_{01} - W_{10})/2$. Цей розв'язок узгоджується з характеристиками стаціонарної фотопровідності.

Встановлено залежність фотоструму $I_{\Phi\Pi}$ від інтенсивності збудження Φ :

$$I_{\Phi\Pi} \sim \Phi^\alpha, \quad (8)$$

де показник $\alpha = 0.91, 0.89, 0.72$ відповідно для зразків $Pb_{1-x}Ge_xTe < Ga >$ складу $x = 0; 0.025; 0.06$. Виміри проведено при екрануванні фонового випромінювання, $T = 78\text{K}$ і густині потоку збуджуючого випромінювання ($\lambda = 0.8 \text{ мкм}$) в межах $10^{-7} \div 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$.

Виявлено, що температурні залежності фотоструму зразка в інтервалі $80 \div 170\text{K}$ визначаються не тільки складом твердого розчину $Pb_{1-x}Ge_xTe < Ga >$, але й умовами збудження – величинами фонового потоку і довжиною хвилі модульованого випромінювання. Активацийне зростання змінюється насиченням фотоструму при нижчих температурах. Відносно висока температура переходу до насичення фотоструму спостерігається у випадку найбільших потоків фонового і модульованого випромінювання, а найбільш низька – при фотозбудженні об'єму зразка. Насичення $I_\Phi(T)$ обумовлене перевищенням концентрації нерівноважних електронів, яка визначається фоновим потоком, над темною концентрацією. Використовуючи вираз $I_\Phi \sim \exp(E_\Phi/kT)$, визначена енергія активації E_Φ в інтервалі $T = 120 \div 145 \text{ K}$, де залежність $\lg(I_\Phi) = f(1000/T)$ близька до лінійної. Типові значення $E_\Phi = 116$ і 149 меВ відповідно для зразків $PbTe < Ga >$ і $Pb_{0.94}Ge_{0.06}Te < Ga >$.

Виявлено, що експериментальні криві спаду фотопровідності мають складний характер: після закінчення збуджуючого імпульсу відбувається швидке падіння фотоструму до певного рівня, а потім – більш тривале. У відповідності з розглянутою моделлю, “швидка” складова обумовлена високою швидкістю захоплення зонних електронів “порожніми” центрами і утворенням метастабільних станів (перехід ‘0→1’), а “довгочасова” складова – переходом

центрів в основний стан з двома локалізованими електронами (перехід '1→2').

Таким чином, фотопровідність в області власного поглинання пояснюється рекомбінацією фотозбуджених носіїв через домішкові центри, стани яких у конфігураційному просторі відокремлені від зонних енергетичними бар'єрами.

Наведено розрахунок фотоелектричних характеристик фоторезистора на основі твердого розчину $Pb_{1-x}Ge_xTe<Ga>$ ($x=0\div 0.06$). У випадку $PbTe<Ga>$ питома виявляюча здатність фоторезистора D^* обмежується флуктуаціями фонового випромінювання при $T\leq 90K$, а з застосуванням твердого розчину $Pb_{1-x}Ge_xTe<Ga>$ ($x=0.06$) – при $T\leq 120K$. Даний матеріал рекомендовано для використання в багатоелементних ($\sim 10^4$ елементів) фотоприймачах систем теплобачення з малими апертурними кутами. Час життя нерівноважних носіїв заряду ($\tau=10\div 100$ мс при 77K) більший, ніж в інших вузькозонних напівпровідниках (InSb, HgCdTe). Тому фотоелементи матриці можуть працювати в режимі накопичення сигналу, що підвищує відношення сигналу до шуму і значно спрощує електронний тракт приладу.

Встановлено, що в твердому розчині $Pb_{1-x}Ge_xYb_yTe<Ga>$ відсутні області з металевою провідністю, тому, на відміну від $Pb_{1-x}Ge_xTe<Ga>$, діелектричний стан є стійким. Досліджувались монокристалічні зразки складу $x=0.06$ і $y=0.005-0.01$ з енергією активації домішкової провідності ~ 100 меВ в області температур рідкого азоту. При $T<50$ K зразки мали екстремально високий питомий опір $\rho>10^8$ Ом·см і спостерігалась довгочасова релаксація фотопровідності. Короткочасним опроміненням (~ 1 с) від теплового джерела випромінювання вдавалось перевести зразок до низькоомного стану з часом життя фотозбуджених електронів $\sim 10^4$ с при 4,2K. При нагріві зразка зі швидкістю $\sim 2K/xв$ його низький опір зберігався до температури $\sim 50K$, далі збільшувався (приблизно на два порядки) і при $T>80K$ температурна залежність співпадала з темною. На спектральній залежності фотопровідності ($T=104K$) максимум фоточутливості спостерігається при $\lambda=4.1$ мкм. Цей матеріал рекомендовано застосувати в детекторах випромінювання діапазону 3÷5 мкм, які працюють в режимі накопичення фотоносіїв.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Визначено технологічні умови одержання легованих галієм та ітербієм твердих розчинів телуридів свинцю-олова та свинцю-германію, в енергетичному спектрі яких спостерігаються глибокі стани.
2. Визначено, що в твердому розчині $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Ga \rangle$ лише при $x \leq 0.08$ утворюються глибокі донорні стани, енергія термічної активації яких зростає при збільшенні x . В зразках з $x = 0.02 \div 0.04$ і $N_{Ga} = 0.2 \div 0.4$ ат.% концентрація вільних носіїв близька до власної.
3. Показано, що в твердих розчинах $Pb_{1-x}Ge_xTe\langle Ga \rangle$ стабілізація рівня Фермі в забороненій зоні відбувається при $x = 0 \div 0.1$ і $N_{Ga} = 0.15 \div 0.3$ ат.%. Встановлено, що температурні залежності питомого опору, коефіцієнта Холла та рухливості немонотонні. Це пояснюється формуванням в кристалі нескінченного кластера з металевою провідністю при температурах, на декілька десятків градусів нижчих за температуру сегнетоелектричного фазового переходу.
4. Експериментально доказано існування глибокого донорного рівня біля вершини валентної зони твердого розчину $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$. Донорна дія ітербію зумовлена зміною зарядового стану Yb^{2+} на Yb^{3+} , що підтверджується магнітними дослідженнями – при зміні типу провідності здійснюється перехід парамагнетик-діамагнетик.
5. В спектрах фотопровідності легованих галієм твердих розчинів телуридів свинцю-олова та свинцю-германію біля краю власного поглинання виявлено вузьку смугу і доведено, що вона має домішкову природу.
6. На основі сукупності електричних і фотоелектричних характеристик твердих розчинів на основі $PbTe$, легованих Ga , встановлено параметри енергетичної моделі, яка описує перебудову двоелектронного центра в конфігураційному просторі.
7. Багатокомпонентний твердий розчин $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe\langle Ga \rangle$ може бути використаний для розробки високочутливих фотоприймачів спектрального діапазону $3 \div 5$ мкм.

Основні результати дисертаційної роботи викладено в публікаціях:

1. Выграненко Ю.К., Слынько В.В., Слынько Е.И. Глубокие состояния в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированных галлием// ФТП. – 1993. – Т.27, №8. – С. 1387–1389.
2. Выграненко Ю.К., Слынько Е.И., Слынько В.Е. Электрические свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe$, легированных иттербием// Изв. АН России. Неорганические материалы. – 1995. – Т.31, №10. – С.1338–1339.
3. Grodzicka E., Dobrovolski W., Story T., Slynko E.I., Vygranenko Yu.K. Resonant State of $4f^{14/13}$ Yb Ion in $Pb_{1-x}Ge_xTe$ // Acta Physica Polonica A. – 1996. – v.90, № 4. – P.801–804.
4. Выграненко Ю.К., Слынько Е.И. Фотоэлектрические свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe <Ga, Yb>$ // ФТП. – 1996. – т.30, №10. – С.1876–1878.
5. Выграненко Ю.К., Копыл А.И., Летюченко С.Д., Слынько Е. И. Диэлектрическое состояние в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe <Ga>$ // Тезисы докладов первой межвузовской конф. “Материаловедение и физика полупроводниковых фаз переменного состава”. – Нежин. – 1991. – С. 81.
6. Выграненко Ю.К., Слынько В.В., Слынько Е.И. Особенности электрических свойств твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ с примесью Ga // Тези доповідей II Української конф. “Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу”. – Ч.2. – Ніжин. – 1993. – С. 167–169.
7. Выграненко Ю.К., Слынько Е.И., Слынько В.В. Легирующее действие самария в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Ge_yTe$ // Тезисы докладов VIII научно-технической конф. “Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов”. – Киев: ИПМ НАН Украины. – 1994. – С. 59.
8. Выграненко Ю.К., Слынько В.В., Слынько Е.И. Электрические свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ с примесью иттербия// Тез. докл. VIII научно-технической конф. “Химия, физика и

технологія халькогенідів і халько-галогенідів". – Київ: ИПМ НАН України. – 1994. – С. 54.

9. Выграненко Ю.К., Слынько В.Е., Слынько Е.И. Энергетическое положение примесного уровня итербия в твердом растворе PbTe-GeTe// The First International Conference on Material Science of Chalcogenide and Diamond-Structure Semiconductors. – Abstract Booklet. – Vol. 1. – Chernivtsi. – 1994. – P. 161.
10. Kaminski V.M., Slynko E.I., Slynko V.V., Vygranenko Yu.K. Photosensitive PbSnTe and PbGeTe solid solution doped with Ga// Abstr. International school-conference on physical problems in material science of semiconductors. – Chernivtsi. – 1995.– P.209.

Список цитованої літератури:

1. Акимов Б.А., Зломанов В.П., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Перспективные материалы ИК-оптоэлектроники на основе соединений группы A^4B^6 // Высокочистые вещества. – 1991. – №6. – С. 22–34.
2. Chishko V.F., Dirochka A.I., Osipov V.V. et al. Photoelectric Properties of $Pb_{1-x}Sn_xGe_yTe:In$ Epitaxial Films // Applied Physics A. – 1993. – v.57. – P. 567–572.

Виграненко Ю.К. Вплив домішок галію та ітербію на електричні і фотоелектричні властивості телуридів свинцю-олова-германію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків. – Чернівецький державний університет, Чернівці, 1997.

Дисертація присвячена дослідженню фізичних властивостей телуридів свинцю-олова і свинцю-германію, легованих галієм та ітербієм. Визначено технологічні умови одержання кристалів $Pb_{1-x}Sn_xTe<Ga>$ і $Pb_{1-x}Ge_xTe<Ga>$, в енергетичному спектрі яких спостерігаються глибокі рівні. Сукупність електричних і фото-

електричних характеристик цих напівпровідників пояснюється на основі загальноприйнятої моделі, яка описує перебудову двоелектронного центра в конфігураційному просторі. Експериментально доведено існування глибокого донорного рівня біля вершини валентної зони твердого розчину $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$. Виявлено і досліджено довгочасові релаксації фотопровідності в твердому розчині $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe < Ga >$. Приведено рекомендації з використання досліджених матеріалів в ІЧ-оптоелектроніці.

Ключові слова: ІЧ-оптоелектроніка, напівпровідник, тверді розчини, домішка, глибокий рівень, фотопровідність.

Выграненко Ю.К. Влияние примесей галлия и иттербия на электрические и фотоэлектрические свойства теллуридов свинца-олова-германия. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Черновицкий государственный университет, Черновцы, 1997.

Диссертация посвящена исследованию физических свойств теллуридов свинца-олова и свинца-германия, легированных галлием и иттербием. Определены технологические условия получения кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe < Ga >$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe < Ga >$, в энергетическом спектре которых наблюдаются глубокие уровни. Совокупность электрических и фотоэлектрических характеристик этих полупроводников объясняется на основе общепринятой модели, описывающей перестройку двухэлектронного центра в конфигурационном пространстве. Экспериментально доказано существование глубокого донорного уровня вблизи вершины валентной зоны твердого раствора $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$. Обнаружены и исследованы долговременные релаксации фотопроводимости в твердом растворе $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe < Ga >$. Приводятся рекомендации по использованию исследуемых материалов в ИК-оптоэлектронике.

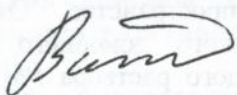
Ключевые слова: ИК-оптоэлектроника, полупроводник, твёрдые растворы, примесь, глубокий уровень, фотопроводимость.

Vygranenko Yu.K. Effect of gallium and ytterbium impurities on the electric and photoelectric properties of lead-tin-germanium tellurides. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree by speciality 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics; Chernivtsi State University, Chernivtsi, 1997.

The dissertation is devoted to researches of the physical properties of lead-tin and lead-germanium tellurides doped with gallium and ytterbium impurities. The technological conditions of the growth of $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Ga \rangle$ and $Pb_{1-x}Ge_xTe\langle Ga \rangle$ crystals, in which deep levels are observed in the energy spectrum, are determined. Electric and photoelectric characteristics of these semiconductors are explained using a conventional model which describes a transformation of the two-electron center in a configurational space. The existence of a deep donor level near the top of the valence band is experimentally proved for the $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe$ solid solutions. The long-time relaxations of photoconductivity in $Pb_{1-x-y}Ge_xYb_yTe\langle Ga \rangle$ alloys are observed and studied. Some recommendations on the practical use of investigated materials in the infrared optoelectronics are presented.

Key words: infrared optoelectronics, semiconductor, solid solutions, impurity, deep level, photoconductivity.



Підписано до друку 5.11.97
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 1,0.
Обл.-вид. арк. 1,0. Тираж 100 прим,
Зам. 010.

Друкарня видавництва "Рута" Чернівецького держуніверситету
274012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2

121400

