

## ГЕТЕРОФАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В GeTe

Б. Ю. Венгалис, А. А. Кастальский

Обнаружена тонкая структура спектров плазменного отражения света от монокристаллического GeTe. Указанные особенности были объяснены возникновением фазового перехода типа "газ – жидкость" в подсистеме свободных дырок – акцепторов и образованием пространственной неоднородности в распределении свободных носителей тока.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования спектров плазменного отражения  $R(\lambda)$  в GeTe и их изменения в ходе отжига образцов при температурах  $T_0 = 200 \div 460^\circ\text{C}$ . Обнаруженные особенности, как нам кажется, позволяют сделать вывод о возникновении пространственной неоднородности в распределении свободных дырок с фиксированными концентрациями.

Для исследования использовали монокристаллические образцы с процентным содержанием Te, лежащим в пределах области гомогенности фазы GeTe (50, 1  $\div$  52 ат.%). Образцы были получены методом Бриджмена. Для гомогенизации применялся отжиг в течение 100 часов при  $T = 550^\circ\text{C}$ . Концентрация свободных дырок, определенная по холловским измерениям при температуре жидкого азота, менялась в пределах  $P_{0H}(78\text{K}) = 9,0 \div 20 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Спектры отражения, каждый раз снимаемые от предварительно полированной и протравленной, поверхности, имели обычный плазменный минимум  $\lambda_{min} = \lambda_0$ , смещающийся с ростом концентрации дырок соответственно от 3,7 до 2,3 мкм (рис. 1 кривая 1).

Дальнейший отжиг исходных образцов при температурах  $T_0 = 200 \div 460^\circ\text{C}$  с последующей закалкой приводил к существенным изменениям в спектрах. Отметим в первую очередь появление тонкой структуры (рис. 1

кривые 2, 3) и общую тенденцию сдвига  $\lambda_{min}$  в сторону более длинных волн. При низкотемпературных измерениях структура проявляется четче (кривые 1' - 3') и минимумы сдвигаются в коротковолновую сторону.

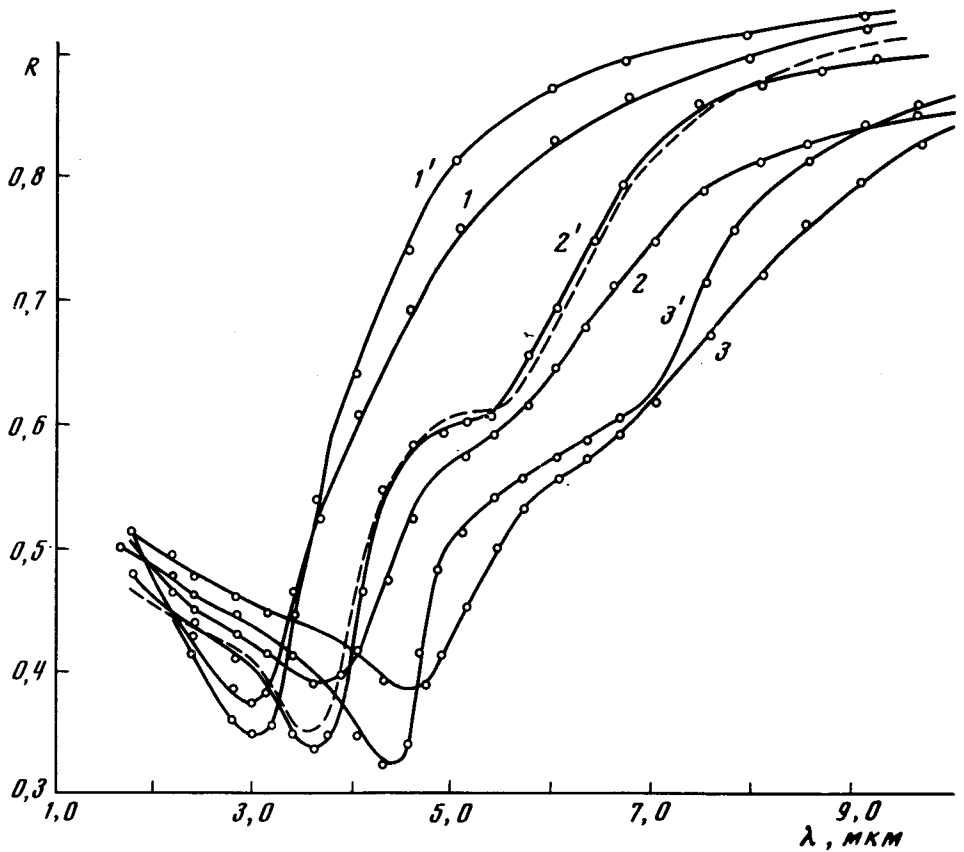


Рис. 1. Спектры отражения  $R(\lambda)$ , снятые после отжига в течение 100 часов при следующих температурах, °С: 1,1' - 550°; 2,2' - 300; 3,3' - 360. Температура измерения К: 1,2,3 - 300°; 1', 2', 3' - 80°. Пунктирная кривая - теоретическая зависимость  $R(\lambda)$ , полученная суммированием трех спектров с плазменными минимумами 2,25 мкм; 3,5 мкм; 5,5 мкм и относительными долями 0,05; 0,55; 0,4 соответственно. Для всех спектров  $\omega_p \tau = 5,0$   $\epsilon_{опт} = 37,5$

Анализ показал, что, обнаруженная спектральная зависимость является результатом наложения двух или трех независимых спектров с разными плазменными частотами  $\omega_p$  и разными относительными долями. Указанные спектральные особенности наиболее ярко проявились в образцах с меньшим содержанием Те (50,1 + 50,8 ат.%) и меньшей исходной концентрацией свободных дырок  $P_{0H}(78^\circ\text{K}) = (9,0 \pm 12,0) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Для этих образцов можно выделить три характерные области температур отжига:

1)  $T_0 = 200 \pm 320^\circ\text{C}$ . Отжиг длительностью  $\sim 100$  часов при этих температурах приводил к возникновению в спектрах особенностей с тремя фиксированными длинами волн:  $\lambda_1 = 2,25 \text{ мкм}$ ,  $\lambda_2 = 3,75 \text{ мкм}$  и  $\lambda_3 = 5,5 \text{ мкм}$

(рис. 1 кривая 2). Найденная по холловским измерениям концентрация дырок  $p_H$  (78K) была близка к значению  $8,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

2)  $T_0 = 320 + 400^\circ \text{C}$  (вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода GeTe). Спектры образцов, отожженных при этих температурах в течение  $\sim 100$  часов, имели лишь две особенности  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , сдвинутые в длинноволновую сторону, с максимальными значениями  $\lambda_2 = 4,5 \text{ мкм}$ ,  $\lambda_3 = 7,0 \text{ мкм}$  (рис. 1 кривая 3). Холловская концентрация  $p_H$  (78K) при этом была равна  $5,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

3)  $T_0 = 400 + 460^\circ \text{C}$ . Спектры имели минимумы с  $\lambda_2 = 3,75 \text{ мкм}$ ,  $\lambda_3 = 5,5 \text{ мкм}$  и по внешнему виду были близки к кривой 2 рис. 1.

Нагрев образцов свыше  $480^\circ \text{C}$  приводил к исчезновению указанной структуры и спектры имели первоначальный вид с одним плазменным минимумом.

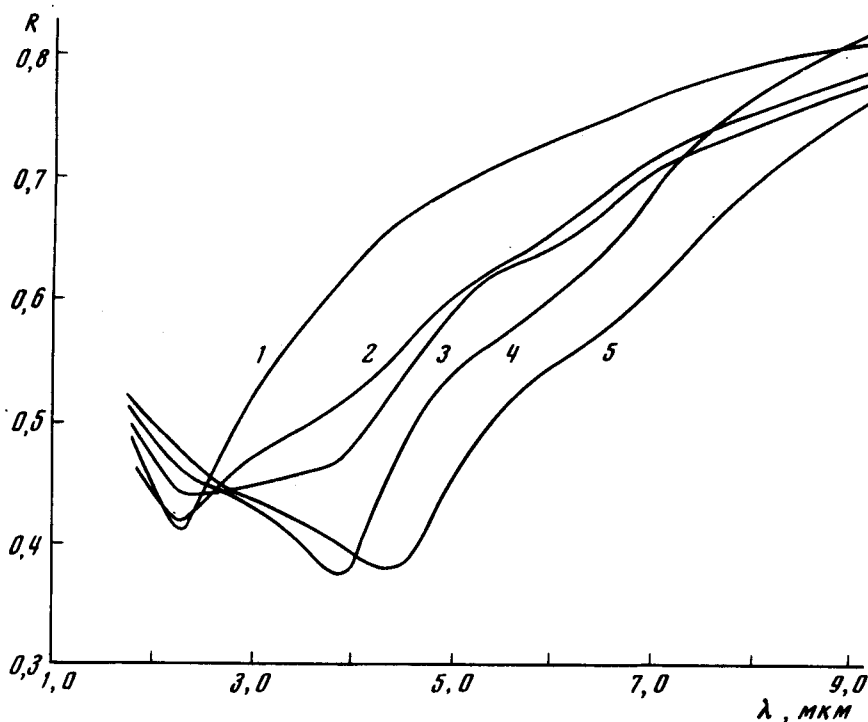


Рис.2. Изменение спектров отражения снятых по мере травления образца. Глубина удаленного слоя (мкм): 1 - 0; 2 - 0,2; 3 - 0,5; 4 - 1; 5 - 100. Исходный спектр 1 получен путем отжига образца с  $\lambda_{min} = 4,5 \text{ мкм}$  (рис. 1 кривая 3) в течение 1 часа при  $T_0 = 270^\circ \text{C}$ .

В образцах с высокой исходной холловской концентрацией дырок  $p_{oH}$  (78K) =  $12 + 20 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  возникали лишь незначительные изменения спектров, связанные, в основном, с появлением особенностей при  $\lambda_1 = 2,25 \text{ мкм}$  ( $T_0 = 200 + 320^\circ \text{C}$ ).

Следует подчеркнуть, что во всех трех рассмотренных температурных диапазонах спектральное положение указанных минимумов независимо ни от длительности, ни от температуры отжига в пределах выбранного диапазона.

Несколько иные закономерности происходят в приповерхностном слое толщиной 1 мкм при снятии спектров  $R(\lambda)$  от поверхности, не обрабатываемой перед каждым измерением. В ходе отжига при  $T_0 = 200 \pm 320^\circ\text{C}$  возникали ранее указанные особенности  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ . Конечный спектр имел четко выраженный минимум  $\lambda_1 = 2,25 \text{ мкм}$  (рис. 2 кривая 1). Постепенное снятие слоев путем травления приводило к обратной эволюции спектров (рис. 2 кривая 2, 3, 4).

Таким образом, мы приходим к выводу, что отжиг образцов вызывает появление дополнительной структуры на спектрах  $R(\lambda)$ , что эквивалентно возникновению областей с различной фиксированной концентрацией дырок. Возникновение плазменных минимумов  $\lambda_2 = 3,75 \text{ мкм}$  и  $\lambda_3 = 5,5 \text{ мкм}$ , соответствующих концентрациям  $P_2 \approx 9,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ,  $P_3 \approx 1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , по нашему предположению можно объяснить фазовым переходом типа газ — жидкость в подсистеме свободные дырки — акцепторы (двукратно заряженные вакансии Ge). Подобное явление наблюдалось ранее в Si(Li) [1]. При этом состояние с равномерным распределением акцепторов и связанных с ними свободных дырок неустойчиво по отношению к образованию областей с повышенной ("жидкость") и пониженной ("газ") концентрациями. Причина подобного фазового перехода заключена в существовании в указанной подсистеме дополнительного минимума энергии, соответствующего "жидкой" фазе. Температура исчезновения рассматриваемой структуры на спектрах ( $\sim 480^\circ\text{C}$ ), по-видимому, и является критической температурой этого фазового перехода.

Сдвиг  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  в длинноволновую область при отжиге образцов вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода может быть обусловлен "размягчением" решетки и уменьшением деформационного вклада в общий баланс энергии<sup>1)</sup>.

Что касается минимума  $\lambda_1 = 2,25 \text{ мкм}$ , то причина его возникновения пока не ясна.

Резкая температурная зависимость длительности процессов образования обнаруженных особенностей связана с активационным механизмом миграции (или зарождения) вакансий Ge, что необходимо для возникновения пространственной неоднородности.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
23 июня 1977 г.

### Литература

- [1] А.А.Кастальский, С.В.Мальцев. Sol. St. Comm., 17, 107, 1975.  
[2] Г.С.Бушмарина, Т.Б.Жукова, Е.Я.Лев, Л.М.Сысоева. ФТП, 11, 467, 1977.

<sup>1)</sup> В соответствии с [2], в сегнетоэлектрической фазе GeTe угол ромбоэдричности зависит от концентрации дырок. Поэтому сосуществование областей с различной концентрацией будет вносить пространственно-неоднородную деформацию.