

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК Pb_{1-x}Sn_xS И СТРУКТУРА НА ИХ ОСНОВЕ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ МИКРО- И МАКРОНЕОДНОРОДНОСТЯМИ

Горшкова О. В., Дрозд И. А., Стафеев В. И.

На примере эпитаксиальных пленок Pb_{1-x}Sn_xS показано, что фотоэлектрические свойства некоторых тройных твердых растворов соединений A^{IV}B^{VI} с достаточно сильной зависимостью ширины запрещенной зоны от состава обусловлены органически присущими таким материалам микро- и макронеоднородностями, связанными с флуктуациями состава и концентрации легирующей примеси. Развитые представления подтверждены на модельных объектах — двухслойных структурах.

I. Особенности получения и структура эпитаксиальных пленок Pb_{1-x}Sn_xS(Na)

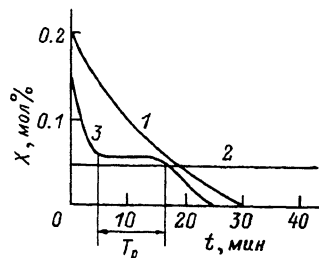
Эпитаксиальные пленки твердого раствора Pb_{1-x}Sn_xS выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии из одного источника на диэлектрические подложки BaF₂. Установлено, что различие в давлениях насыщенных паров компонентов твердого раствора ($\lg P_{\text{PbS}} = -1.07$; $\lg P_{\text{SnS}} = -0.45$) приводит к возникновению сложной зависимости состава x по толщине пленки (рис. 1, кривая 1). Такая зависимость характерна для случая, когда испарение компонентов происходит в соответствии с законом Рауля. В данной работе в качестве исходного материала при испарении использованы образцы, состоящие из размолотых, тщательно перемешанных и спеченных компонентов. Можно полагать, что в этом случае состав пара в каждый момент времени должен приближаться к величине, определяемой только мольными долями компонентов (рис. 1, кривая 2). Экспериментально установлено, что на начальном этапе испаряется легколетучий компонент (растущая пленка обогащается им). Затем происходит практически однородное испарение обоих компонентов с небольшим избытком легколетучего компонента по отношению к его мольной доле в шихте. На последнем этапе источник обедняется легколетучим компонентом, и его концентрация в пленке резко уменьшается (рис. 1, кривая 3). При получении квазиоднородных пленок твердого раствора Pb_{1-x}Sn_xS процесс роста с помощью заслонки ограничивался временем T_p .

В работе исследованы пленки Pb_{1-x}Sn_xS, полученные на разных стадиях процесса испарения. По спектрам пропускания и отражения, спектральным характеристикам фотопроводимости с учетом зависимости ширины запрещенной зоны материала от состава определено содержание олова в пленке. В [1] приводятся данные о значении ширины запрещенной зоны Pb_{0,92}Sn_{0,08}S $E_g = 0.37$, 0.26 эВ при 300 и 77 К соответственно. Это существенно меньше аналогичных значений (0.41 и 0.31 эВ) для сульфида свинца. Предполагается, что по крайней мере для исследованных составов ($x < 0.08$) изменение ширины запрещенной зоны Pb_{1-x}Sn_xS линейно: $\frac{dE_g}{dx} \approx 1.3$.

Для получения пленок сульфида свинца и Pb_{1-x}Sn_xS p -типа проводимости в шихту вводился натрий. Он является эффективным акцептором в слоях свинца [2]

Рис. 1. Изменение состава пленки $Pb_{1-x}Sn_xS$ в процессе роста.

1 — испарение шихты в соответствии с законом Рауля; 2 — испарение шихты в соответствии с мольными долями компонентов; 3 — реальное испарение.



и компенсирует доноры — вакансии серы, образующиеся в процессе роста пленки из-за ее реиспарения. Эффективная концентрация дырок ($N_A - N_D$) при 77 К составляла $10^{17} - 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для $PbS(Na)$ и $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$. Значение подвижности дырок при 77 К $\sim (2-5) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что характерно для высококачественных монокристаллов.

II. Фотоэлектрические и электрофизические свойства квазиоднородных эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$

Температурные зависимости электрофизических параметров эпитаксиальных слоев $PbS(Na)$ имели вид, типичный для солей свинца: коэффициент Холла (R_H) постоянен во всем температурном диапазоне (77—300 К) (рис. 2, кривые 1, 2). Для пленок $Pb_{0.95}Sn_{0.05}S(Na)$ наблюдалась экспоненциальная зависимость $R_H \left(\frac{1}{T} \right)$ с наклоном, возрастающим до 0.06 эВ с ростом степени компенсации материала (рис. 2, кривые 3—5). Температурная зависимость подвижности дырок — типичная для монокристаллов солей свинца — характеризуется рассеянием на тепловых колебаниях решетки. Возрастание удельного сопротивления пленок $Pb_{0.95}Sn_{0.05}S(Na)$ с понижением температуры обусловлено совокупностью зависимостей $R_H \left(\frac{1}{T} \right)$ и $\mu \left(\frac{1}{T} \right)$.

Пленки твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$ ($x = 0.03, 0.05$) в отличие от бинарных соединений обладают высокой фоточувствительностью, причем наличие фоточувствительности обязательно связано с высокой степенью компенсации. В зависимости от содержания олова x длинноволновая граница фоточувствительности изменяется в соответствии с линейным изменением ширины запрещенной зоны $Pb_{1-x}Sn_xS - \frac{dE_g}{dx}$. В частности, для $x = 0.03$ $\lambda_{гр} = 5.0 - 5.1 \text{ мкм}$ и для $x = 0.05 - 5.8 - 6.0 \text{ мкм}$. Незначительные колебания в величине $\lambda_{гр}$ для пленок одного состава обусловлены интерференционными явлениями, критичными к толщине. Аналогичный сдвиг спектральных зависимостей фотопроводимости в зависимости от состава наблюдался и для поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$ [3].

На рис. 3 представлены температурные зависимости фотопроводимости и времени ее релаксации. В диапазоне температур 300—150 К изменения фотопроводимости $\Delta\sigma$ и времени релаксации τ хорошо аппроксимируются экспоненциальными зависимостями $\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \exp \frac{\Delta E_0}{kT}$, $\tau = \tau_p \exp \left(\frac{\Delta E_t}{kT} \right)$. В зависимости $\Delta\sigma \left(\frac{1}{T} \right)$ вносят вклад температурные зависимости подвижности дырок $\mu \left(\frac{1}{T} \right)$ и времени жизни неравновесных носителей $\tau_p \left(\frac{1}{T} \right)$. После

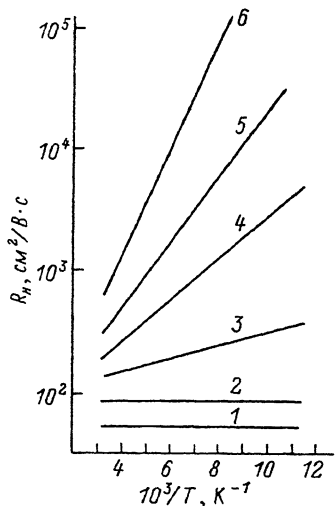


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла в пленках $PbS(Na)$ (1, 2), $Pb_{0.95}Sn_{0.05}S(Na)$ (3—5) с разной степенью компенсации и в двухслойных структурах (6).

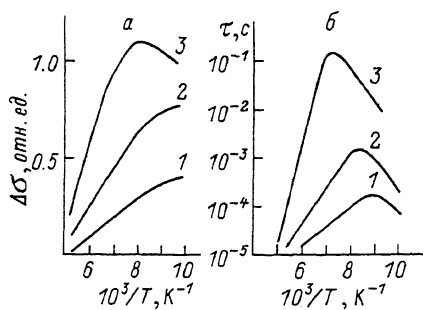


Рис. 3. Температурные зависимости фотопроводимости (а) и времени ее релаксации (б) для пленок $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$ (х: 1 — 0.03, 2 — 0.05) и двухслойных структур (3).

гласуется с данными для $\Delta E_{рек}$, отмечается тенденция к увеличению наклона зависимостей $\tau \left(\frac{1}{T}\right)$ и $\Delta\sigma \left(\frac{1}{T}\right)$ с ростом x от 0.03 до 0.05.

Подобные зависимости в ряде работ [4-7] объясняются наличием локальных уровней в запрещенной зоне, хотя в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ из-за низкой эффективной массы носителей и большой диэлектрической проницаемости энергия ионизации примесного центра (или собственного дефекта) очень мала ($10^{-5}-10^{-6}$ эВ), радиус боровой орбиты велик, поэтому локальные примесные уровни образуют примесную зону, сливающуюся с разрешенной [2].

Твердые растворы полупроводниковых соединений характеризуются наличием статистических флуктуаций состава, имеющих определенные пространственные размеры и амплитуду [8, 9]. Такие флуктуации состава твердого раствора вызывают контрвариантную модуляцию энергетических зон в отличие от ковариантной, наблюдаемой в однородных полупроводниках при высокой степени их легирования и компенсации [10]. Явления, связанные с флуктуациями состава, экспериментально исследовались для тройных твердых растворов на основе $A^{III}B^{V}$ в $Cd_xHg_{1-x}Te$ [12], где подтверждено наличие неоднородностей состава в $Cd_xHg_{1-x}Te$ с характерным размером флуктуаций ~ 25 мкм, чем и объясняется различие в оптической и термической ширинах запрещенной зоны. Спектры люминесценции твердых растворов с флуктуациями состава и сильно легированных компенсированных образцов имеют сходный характер — максимум их смещается в сторону меньших энергий [13].

При рассмотрении фотопроводимости материала с флуктуациями состава и легирующей примеси необходимо учитывать, что при параллельной модуляции зон неравновесные носители заряда пространственно разделяются, что приводит к увеличению времени жизни и возрастанию фотопроводимости (рис. 4, а). В случае антипараллельной модуляции зон потенциальный рельеф приводит не к разделению, а к локализации электронов и дырок в одних и тех же участках образцов (рис. 4, б), что способствует увеличению скорости рекомбинации и уменьшает фотопроводимость. В тройных твердых растворах с высокой степенью компенсации реализуется ситуация, когда одновременно существуют неоднородности как с параллельной, так и антипараллельной модуляциями зон, причем оба типа флуктуаций имеют сравнимую величину (рис. 4, в).

Исследуемые образцы $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$ соответствуют именно такому случаю: материал имеет флуктуации состава и сильно компенсирован. Поскольку ширина запрещенной зоны данного материала сильно зависит от состава, флуктуации последнего вызывают сильное искажение потенциального рельефа. В зависимости от степени компенсации материала меняются уровень заполнения потенциальных ям и соответственно величина энергии активации носителей заряда (дырок) на уровень проте-

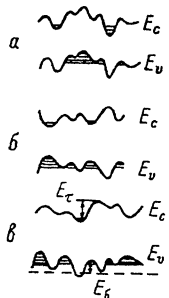


Рис. 4. Зонная диаграмма сильно легированных полупроводников (а), полупроводников с флуктуациями состава (б) и сильно легированных и компенсированных тройных твердых растворов (в).

кания — E_6 , что и наблюдается в эксперименте (рис. 2, кривые 3, 4). Температурная зависимость времени релаксации фотопроводимости также должна иметь экспоненциальный характер:

$$\tau = \tau_p \exp\left(\frac{E\tau}{kT}\right),$$

где τ_p — время жизни неравновесных дырок в отсутствие пространственного разделения носителей; E_τ , как и E_6 , зависит от степени компенсации материала, но в каждом случае $E_\tau > E_6$, так как для рекомбинации носителям необходимо преодолеть больший барьер, чем для участия в проводимости.

Аналогичные исследования проведены нами для монокристаллических пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}(\text{Na})$ и $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x(\text{Na})$. В образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ $\left(\frac{dE_g}{dx} \approx 2\right)$ обнаружена фотопроводимость; в $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ $\left(\frac{dE_g}{dx} \approx 0.1\right)$ заметной фотопроводимости не наблюдалось. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что высокой фотопроводимостью обладают тройные твердые растворы на основе $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ при условии сильной зависимости ширины запрещенной зоны от состава $\left(\frac{dE_g}{dx} > 1\right)$ и высокой степени компенсации материала.

III. Двухслойная эпитаксиальная структура — модельный объект квазиоднородных пленок

Потенциальный рельеф, обусловленный случайными флуктуациями состава и уровня легирования тройного твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$, может быть смоделирован с помощью эпитаксиальной структуры. Выбором соответствующих слоев структуры удастся задать определенный изгиб энергетических зон, приводящий к тем же эффектам, которые наблюдаются в квазиоднородных пленках. Выращивание такой структуры проводилось методом молекулярно-лучевой эпитаксии при послыном наращивании слоев с известной и независимо контролируемой шириной запрещенной зоны. На подложке BaF_2 выращивался монокристаллический узкозонный (0.24 эВ при 77 К) слой квазиоднородной пленки $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{S}(\text{Na})$ толщиной 0.10—0.15 мкм, затем наращивался слой $\text{PbS}(\text{Na})$ толщиной 1.5—2.0 мкм с шириной запрещенной зоны 0.31 эВ. Значения ширины запрещенной зоны отдельных слоев структуры вычислены из спектров поглощения, измеренных независимо на образцах-свидетелях.

Фотоэлектрические характеристики двухслойных структур отличаются от аналогичных характеристик составляющих их пленок, наблюдаются резкое уменьшение электропроводимости при охлаждении, возрастание коэффициента Холла, появление fotocувствительности и сильный рост времени релаксации фотопроводимости. Зависимость R_H $\left(\frac{1}{T}\right)$ и τ $\left(\frac{1}{T}\right)$ для двухслойных структур имеют качественно тот же характер, что и для квазиоднородных пленок, и составляют $0.05 \div 0.08$ и $0.16 \div 0.18$ эВ соответственно. Для двухслойных структур R_H — некоторая эффективная величина, сложным образом связанная с электрофизическими параметрами составляющих слоев. Естественно, что подвижность носителей, вычисленная из экспериментальных значений R_H и ρ , имеет эффективное значение. В двухслойных $\text{PbS}(\text{Na})$ — $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}(\text{Na})$ -структурах p — n -переходы были сформулированы так, что их плоскость перпендикулярна подложке [14]. Исследованы спектры fotocувствительности и инжекционной люминесценции при 77 К (рис. 5). Спектры fotocувствительности p — n -переходов на $\text{PbS}(\text{Na})$ соответствуют оптическим характеристикам; сдвиг спектральной характеристики fotocувствительности p — n -переходов на $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}(\text{Na})$ определяется меньшей шириной запрещенной зоны, а размытие длинноволновой границы — модуляцией E_g . Спектры fotocувствительности определяются сложением фото-

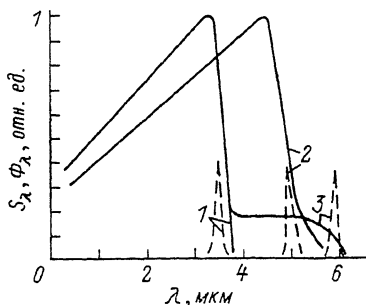


Рис. 5. Спектры фоточувствительности (сплошные линии) и инжекционной люминесценции (штриховые) для $p-n$ -переходов на основе $PbS(Na)$ (1), $Ph_{1-x}Sn_xS(Na)$ (2) и двухслойных структур $Pb_{0.95}Sn_{0.05}S(Na)$ (3).

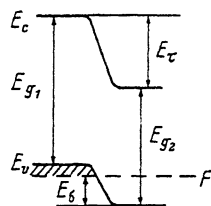


Рис. 6. Энергетическая диаграмма двухслойной структуры $Pb_{0.95}Sn_{0.05}S(Na)$.

токов, возникающих в широкозонной и узкозонной частях $p-n$ -перехода, и зависят от толщины слоев. Положение пика инжекционной фотолюминесценции соответствует излучательной рекомбинации в узкозонной области. При построении энергетической диаграммы двухслойной структуры необходимо учитывать следующие обстоятельства.

Изгиб зон должен способствовать разделению носителей, создавая потенциальный барьер для рекомбинации. Величина потенциального барьера E_τ определялась по температурной зависимости времени релаксации фотопроводимости $\tau = \tau_p \exp \frac{\Delta E_\tau}{kT}$. Такая зависимость, в частности, характерна для случая α -прилипания на центрах захвата. Сформированная таким образом потенциальная яма фактически играет роль ловушек или центров захвата с глубиной ΔE_τ . Как и в случае локальных центров, время жизни основных носителей возрастает в $\frac{\Delta E_\tau}{kT}$ раз. Например, для существенного (в $\sim 10^3$ раз) увеличения времени жизни при 77 К оказывается достаточным потенциальный барьер величиной ~ 0.05 эВ. Большие величины E_τ приводят к появлению еще более долговременной релаксации вплоть до так называемой «замороженной» фотопроводимости с временами от десятков минут до нескольких часов. В каждом случае $\Delta E_\tau = E_\tau = 0.16 \div 0.18$ эВ; при этом время релаксации составляет несколько десятков секунд, что не является предельным значением, так как измерения проводились в условиях равновесного фонового излучения при 300 К, а кинетика релаксации весьма чувствительна к фоновой засветке. Снижение ее уровня приводило к дальнейшему увеличению времени релаксации фотопроводимости.

Положение линии инжекционной люминесценции, соответствующее излучательной рекомбинации в узкозонной области структуры, свидетельствует о том, что неравновесные носители, инжектируемые в большей части в широкозонную область из-за ее большей толщины, рекомбинируют в узкозонной области структуры, а изгиб зоны проводимости при высоком уровне инжекции должен обеспечить локализацию электронов в узкозонной области. Заметим, что пик инжекционной люминесценции $p-n$ -переходов на $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$ также смещен в длинноволновую область, но в меньшей степени, чем для структур, что естественно, так как модуляция зон в квазиоднородной пленке существенно меньше, чем изгиб зон в двухслойной структуре.

Изгиб валентной зоны должен препятствовать диффузии дырок в узкозонную область структуры. В противном случае локализация основных и неосновных носителей способствовала бы увеличению скорости их рекомбинации и уменьшению времени жизни. Величина изгиба зоны проводимости определяется соотношением запрещенных зон слоев структуры, а высота барьера дырок E_6 еще и степенью компенсации материала. На рис. 6 приведена энергетическая диаграмма двухслойной структуры $Pb_{1-x}Sn_xS-PbS$.

Предложенная модель, на наш взгляд, достаточно хорошо объясняет температурные зависимости концентрации носителей заряда, фотопроводимость и время ее релаксации, а также спектры инжекционной люминесценции и фототока в $p-n$ -переходах на основе двухслойной структуры и квазиоднородной пленки твердого тройного раствора $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$.

Авторы выражают благодарность Л. В. Прокофьевой и ее сотрудникам за предоставление исходных материалов для эпитаксии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений А^{IV}В^{IV}. М., 1975. 195 с.
- [2] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, Pb, Рb. М., 1968. 383 с.
- [3] Бакуева Л. Г., Захарова И. Б., Ильин В. И., Мусихин С. Ф. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 10. С. 1896—1898.
- [4] Чашин С. П., Гужова И. П., Барышев Н. С., Харионовский Ю. С., Ежова Л. Н., Аверьянов И. С. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 7. С. 1262—1263.
- [5] Вейс А. Н., Гуриева Е. А., Нефедов О. Г., Прокофьева Л. В. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 9. С. 1723—1726.
- [6] Гарасим В. И., Заячук Д. М. // ФТП. 1980. Т. 24. В. 3. С. 533—537.
- [7] Ковалев А. Н., Фоломин П. И., Золотов С. И. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 6. С. 968—974.
- [8] Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964. 392 с.
- [9] Барановский С. Д., Эфрос А. Л. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 11. С. 2233—2237.
- [10] Петросян С. Г., Шик А. Я. Фотопроводимость неоднородных полупроводниковых твердых растворов // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. В. 9. С. 357—359.
- [11] Вуль А. Я., Кидалов С. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 804—809.
- [12] Сагинов Л. Д., Федирко В. А., Стафеев В. И., Пономаренко В. П., Егоров В. Л. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 7. С. 1256—1261.
- [13] Леванюк А. П., Осипов В. В. // УФН. 1921. Т. 133. В. 3. С. 427—477.
- [14] Корень Н. Н., Кузнецов Ф. К., Левченко В. И., Дрозд И. А. // А. с. 1329511 СССР мки³н 01 31/18. 1987. № 29.

Научно-производственное объединение «Орион»
Москва

Получена 2.10.1991
Принята к печати 22.10.1991