

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВОДОРОДА И АЗОТА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА

Качабеков М. М., Юнович А. Э.

Впервые исследовано влияние примесей Н и N на люминесценцию и структуру PbTe. Пленки PbTe выращивались методом термического испарения в атмосфере H<sub>2</sub> или N<sub>2</sub> при давлениях  $10^{-5} \div 10^{-1}$  мм рт. ст. Обнаружено увеличение квантового выхода излучения PbTe при легировании H<sub>2</sub> в области давлений около  $10^{-2}$  мм рт. ст., что связано с улучшением структурного совершенства монокристаллических эпитаксиальных пленок. Температурная зависимость интенсивности излучения поликристаллических пленок PbTe : Н, выращенных на стеклянной подложке, имеет максимум в области  $T=120 \div 140$  К. Для пленок PbTe : N обнаружены смещение спектральной полосы люминесценции и края поглощения в сторону высоких энергий на  $25 \div 30$  мэВ и появление коротковолновых максимумов в спектрах. Эти максимумы могут быть обусловлены рекомбинацией с участием квазилокальных уровней в зоне проводимости.

*Введение.* При выращивании эпитаксиальных слоев соединений типа  $A^{IV}B^{VI}$  методом термического испарения в вакууме происходит неконтролируемое растворение в слоях примесей остаточных газов, таких как H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar (см. [1-3] и ссылки там же). Известно влияние многих примесей на электрические свойства, структуру и люминесценцию PbTe (см., например, обзор [4], работы [5-11]). Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии газовых примесей на люминесценцию халькогенидов свинца.

В настоящей работе исследована фотолюминесценция (ФЛ) пленок PbTe, выращенных в атмосфере H<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>. Обнаруженные особенности люминесценции, обусловленные примесями Н или N, сопоставляются с электрическими и структурными свойствами пленок.

1. *Исследованные образцы и методика эксперимента.* Пленки PbTe выращивались методом термического осаждения в вакууме на подложках из слюды, NaCl, стекла при различных остаточных давлениях H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в интервале  $10^{-5} \div 10^{-1}$  мм рт. ст. (см. методику в [1]); пихтой служил порошок PbTe стехиометрического состава. Данные об электрических свойствах характерных образцов приведены в таблице; свойства PbTe : Н частично описаны в [2].

С увеличением давления H<sub>2</sub> концентрация дырок в образцах *p*-типа уменьшалась в пределах  $1 \cdot 10^{17} \div 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, и при максимальных давлениях  $\approx 10^{-1}$  мм рт. ст. тип проводимости изменялся, концентрация электронов была  $\approx 1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Подвижность носителей заряда при 80 К достигала максимальных значений  $\mu_p \approx 4 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с при наименьшей концентрации дырок.

Пленки, выращенные в атмосфере N<sub>2</sub>, были *n*-типа, концентрация электронов в них могла падать при 80 К до  $2 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Подвижность в образцах PbTe : N была мала, изменялась в пределах  $\mu_n = 50 \div 250$  см<sup>2</sup>/В·с. Известно, что такими свойствами обычно обладают легированные компенсированные образцы PbTe с заметными неоднородностями [4].

Таким образом, очевидно, что легирование газами изменяет электрические свойства исследованных образцов PbTe, и влияние примесей водорода и азота существенно различается.

Параметры пленок РbТе, выращенных на подложках из слюды при различных остаточных давлениях Н<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>

Среда	№ образца	Давление P, мм рт. ст.	n (p), см <sup>-3</sup>		μ, см <sup>2</sup> /В · с		Тип проводимости	ħω <sub>m</sub> ,* мэВ при 80 К
			80 К	300 К	80 К	300 К		
Вакуум	0	8 · 10 <sup>-6</sup>	1 · 10 <sup>17</sup>	5 · 10 <sup>17</sup>	5 · 10 <sup>3</sup>	450	p	232.8
Н <sub>2</sub>	1	10 <sup>-5</sup>	1 · 10 <sup>17</sup>	5 · 10 <sup>17</sup>	6 · 10 <sup>3</sup>	470	p	233.2
	2	10 <sup>-4</sup>	1 · 10 <sup>17</sup>	5 · 10 <sup>17</sup>	1 · 10 <sup>4</sup>	600	p	234.8
	3	10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>16</sup>	1 · 10 <sup>17</sup>	2 · 10 <sup>4</sup>	667	p	235.9
	4	10 <sup>-2</sup>	2 · 10 <sup>16</sup>	2 · 10 <sup>17</sup>	4 · 10 <sup>4</sup>	850	p	235.9
	5	10 <sup>-1</sup>	6 · 10 <sup>16</sup>	2 · 10 <sup>17</sup>	3 · 10 <sup>4</sup>	523	n	234.1
N <sub>2</sub>	6	10 <sup>-5</sup>	3.6 · 10 <sup>14</sup>	3.9 · 10 <sup>17</sup>	119	210	n	236.8 (1) **
	7	10 <sup>-4</sup>	7 · 10 <sup>17</sup>	3.2 · 10 <sup>15</sup>	16.3	55.6	n	257.6 (3)
	8	10 <sup>-3</sup>	3.4 · 10 <sup>17</sup>	6.5 · 10 <sup>17</sup>	29	95	n	250.2 (1)
	9	10 <sup>-2</sup>	2.4 · 10 <sup>13</sup>	7.9 · 10 <sup>13</sup>	207	226	n	271.3 (3)
	10	10 <sup>-1</sup>	3.3 · 10 <sup>15</sup>	4 · 10 <sup>16</sup>	56	46	n	253.8 (1)
								274.3 (3)
								—
								—

Примечание. \* Данные при возбуждении лазером ЛГИ-21, ħω = 3.68 эВ, τ = 10 нс, W<sub>0</sub> = 5 · 10<sup>3</sup> Вт/см<sup>2</sup>. \*\* Значения энергий основного (ħω<sub>1</sub>) и коротковолнового (ħω<sub>2</sub>) максимумов (рис. 4).

Структурные исследования пленок с естественно выращенной зеркальной поверхностью были проведены методом дифракции электронов «на просвет». Наиболее совершенной структурой обладали монокристаллические пленки РbТе на подложках из слюды, выращенные при давлениях P<sub>Н<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-2</sup> ÷ 10<sup>-1</sup> мм рт. ст. На электронограммах этих образцов появлялись полосы Кикучи. Пленки РbТе : Н, выращенные на стеклянных подложках, были поликристаллическими.

Пленки РbТе : N и на подложках из слюды, и на подложках из NaCl не обнаруживали полос Кикучи, т. е. были менее совершенными. Поэтому можно было ожидать в соответствии с известной корреляцией между квантовым выходом излучения и структурным совершенством пленок соединений типа A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> [10], что пленки РbТе : Н будут иметь большую интенсивность излучения, чем пленки РbТе : N.

Для исследования ФЛ была разработана установка, отличавшаяся от описанной в [12] применением трех различных лазеров для возбуждения и использованием фотоприемника из InSb на выходе спектрометра ИКС-21. Для импульсного возбуждения использовался N<sub>2</sub>-лазер типа ЛГИ-21 (ħω<sub>0</sub> = 3.68 эВ, τ = 10 нс, f = 80 Гц, P = 10<sup>3</sup> Вт, W<sub>0</sub> = 10<sup>4</sup> ÷ 5 · 10<sup>5</sup> Вт/см<sup>2</sup>). Для квазистационарного возбуждения с частотой прерывания 800 Гц использовались пятичастотный Ag-лазер типа ЛГМ-503 (ħω<sub>0</sub> = 2.71 ÷ 2.41 эВ, P = 10<sup>-3</sup> ÷ 1 Вт) и трехчастотный He—Ne-лазер типа ЛГ-126 (ħω<sub>0</sub> = 1.91, 1.08, 0.37 эВ; P = 10 ÷ 20 мВт).

2. Фотолюминесценция РbТе : Н и РbТе : N. На рис. 1 показаны характерные спектры ФЛ РbТе : Н при T = 80 К в квазистационарном режиме при малом уровне возбуждения и в импульсном режиме при большом уровне возбуждения. В первом случае спектр соответствует спонтанному излучению, во втором — вынужденному. Видно, что при пренебрежимо малом нагреве пленок изменение уровня возбуждения на 3 порядка и энергии кванта возбуждения в 3 раза не приводит к заметному изменению положения максимума ħω<sub>m</sub> в спектрах излучения. На спектрах отмечены положение края ħω<sub>c</sub> и ширина на половине интенсивности Δ (ħω)<sub>1/2</sub>. Значения ħω<sub>m</sub> и ħω<sub>c</sub> мало отличались от значений для нелегированных пленок, выращенных в вакууме 8 · 10<sup>-6</sup> мм рт. ст. (см. таблицу). Положение максимумов в спектрах вынужденного излучения определялось с точностью ± 0.5 мэВ, и с уменьшением концентрации дырок можно было заметить сдвиг вверх по энергии на ≈ 2.5 мэВ (ħω<sub>m</sub> = 233.2 ÷ 235.9 мэВ, см. таблицу).

Значительно большие сдвиги спектральной линии наблюдались при легировании РbТе азотом; с увеличением P<sub>N<sub>2</sub></sub> от 10<sup>-5</sup> до 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. ħω<sub>m</sub> изменялось от 254 до 274 мэВ (см. таблицу).

Интенсивность излучения пленок РbTe : Н сильно зависела от  $P_{H_2}$ , люминесценция наблюдалась при 80 К на всех образцах при всех уровнях возбуждения и в лучших образцах была на 2 порядка выше интенсивности излучения нелегированных образцов. Пленки РbTe : Н обнаруживали ФЛ лишь для образцов, выращенных при малых  $P_{N_2}$ . Интенсивность излучения в лучших образцах была приблизительно на порядок меньше интенсивности излучения образцов РbTe : Н (см. таблицу, рис. 2); в большинстве образцов ФЛ РbTe : Н удалось наблюдать только при мощном импульсном возбуждении.

При изменении  $T$  изменение положений  $\hbar\omega_m$  и  $\hbar\omega_k$  в интервале  $T=80 \div 200$  К

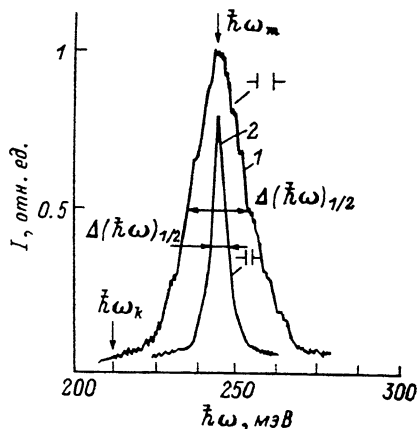


Рис. 1. Спектры излучения пленки РbTe : Н при различных способах возбуждения.

1 — лазер ЛГ-126 ( $W_0=0.1$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\hbar\omega_0=1.08$  эВ,  $f=800$  Гц),  
2 — лазер ЛГИ-21 ( $W_0=1 \cdot 10^2$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\hbar\omega_0=3.68$  эВ,  $\tau=10$  нс,  
 $f=80$  Гц).

было линейным с коэффициентами  $\beta_1=0.45 \pm 0.03$  и  $\beta_2=0.54 \pm 0.03$  мэВ/К для пленок РbTe : Н и РbTe : Н на слюде,  $\beta_3=0.53 \pm 0.03$  мэВ/К для пленок РbTe : Н на стекле в соответствии с разной ролью деформации пленок подложкой.

В этом интервале  $T$  интенсивность излучения и для РbTe : Н, и для РbTe : Н, выращенных на слюде и NaCl, монотонно падала с увеличением  $T$ . Необычная температурная зависимость была обнаружена для поликристалли-

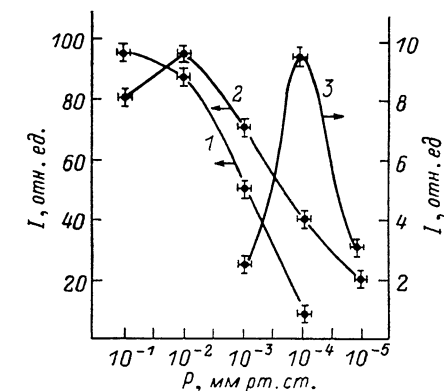


Рис. 2. Зависимости интенсивности излучения пленок РbTe, выращенных в атмосфере  $H_2$  (1 — на стекле, 2 — на слюде) и  $N_2$  (3 — на слюде), от давления газов в процессе роста пленок (импульсное возбуждение, лазер ЛГИ-21).

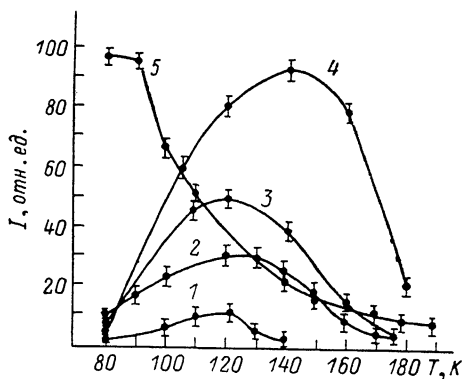


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности излучения пленок РbTe, выращенных в атмосфере  $H_2$  на стекле (1—4) и на слюде (5).

$P$ , мм рт. ст.: 1 —  $10^{-4}$ , 2 —  $10^{-1}$ , 3 —  $10^{-2}$ , 4 —  $10^{-3}$   
5 —  $10^{-2}$  (импульсное возбуждение, лазер ЛГИ-21).

ческих пленок РbTe : Н на стекле: наблюдался максимум квантового выхода излучения при  $T=120 \div 140$  К (рис. 3). Максимальная интенсивность излучения при высоких  $T$  наблюдалась для образца, выращенного при давлении  $P_{H_2}=10^{-3}$  мм рт. ст., т. е. оптимальные условия вхождения Н в поликристаллические пленки отличаются от соответствующих условий для монокристаллических.

В спектрах ФЛ РbTe : Н, кроме общего сдвига в коротковолновую область, были обнаружены новые особенности (рис. 4). На высокоэнергичном крыле линии проявлялась структура (максимумы  $\hbar\omega_2$ ,  $\hbar\omega_3$ ). Положение максимумов сдвигалось с температурой вместе с основным максимумом  $\hbar\omega_1$ . Максимум  $\hbar\omega_3$  проявлялся в сравнительно узком интервале температур  $T=80 \div 95$  К,  $\hbar\omega_2$  —

в более широком интервале  $T=80\div 160$  К. Важно, что с увеличением  $T$  от 80 до 210 К общая ширина спектра уменьшалась примерно в 2 раза.

Ранее в спектрах ФЛ PbTe, легированного различными донорными примесями (см., например, [9]), наблюдалось уширение спектров при легировании, однако о структуре в спектрах PbTe при  $\hbar\omega > E_g$  в предыдущих публикациях никто не сообщал.

3. *Обсуждение результатов.* Результаты исследований спектров ФЛ свидетельствуют о вхождении водорода и азота в PbTe в значительных концентрациях. Контрольные опыты, проведенные методом масс-спектрологии вторичных ионов по методике [5], показали наличие примесей водорода и отсутствие кислорода в PbTe: Н. В то же время в образцах, выращенных в других газовых средах ( $N_2$ , Ar), была обнаружена примесь кислорода.

Вопрос о количественном содержании этих примесей в пленках остается пока открытым. Следует обсудить вопрос о механизме вхождения этих атомов и о возможном положении их в решетке PbTe.

Роль  $H_2$  в процессе роста пленок состоит, во-первых, в восстанавли-

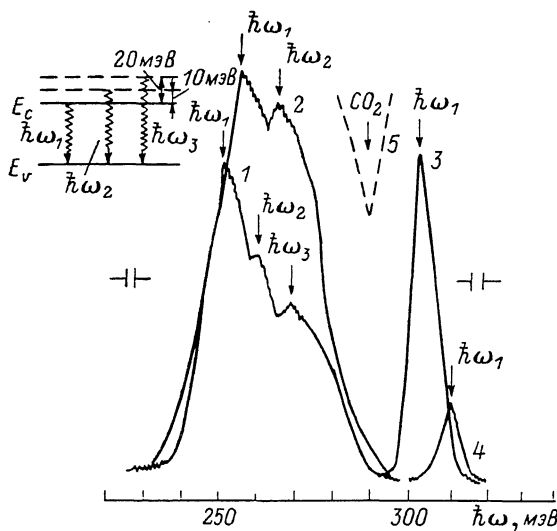


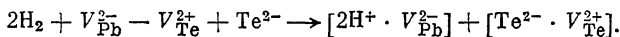
Рис. 4. Спектры излучения пленок PbTe на слюде, выращенной в атмосфере  $N_2$  при давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст.

Спектры сняты при импульсном возбуждении при  $T$ , К: 1 — 80, 2 — 90, 3 — 200, 4 — 216; 5 — линия поглощения  $CO_2$  в атмосфере.

вающему действию; имеющаяся примесь кислорода входит в реакцию с водородом и удаляется в виде паров воды. Во-вторых, водород может входить в реакцию с избыточным Te в газовой фазе или на поверхности образца, а образующееся соединение — с избыточным Pb, согласно реакциям



которые приводят к улучшению стехиометрического состава пленок. В-третьих, водород может входить в комплексы с вакансиями свинца аналогично одновалентному Ag [11]:



Таким образом, можно объяснить действие  $H_2$  на ФЛ PbTe: уменьшение концентрации носителей при оптимальных концентрациях Н, достигаемых при  $P_{H_2}=10^{-3}\div 10^{-2}$  мм рт. ст., приводит к уменьшению роли оже-рекомбинации; уменьшение концентрации дефектов и улучшение совершенства кристаллической решетки также приводят к уменьшению вероятности безызлучательной рекомбинации.

Немонотонная зависимость квантового выхода от  $T$  наблюдалась ранее в узкозонных твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с температурой в максимуме около  $T \approx 40$  К [7]. В случае PbTe эта температура существенно выше ( $T=120\div 140$  К). Падение интенсивности излучения в области низких температур можно приписать увеличению вероятности безызлучательной рекомбинации на границах раздела с понижением  $T$ . Таким образом, в поликристаллических пленках водород, по-видимому, улучшает совершенство объема отдельных кристалликов, а роль поверхностей раздела возрастает.

Пятивалентные атомы N могут входить в узлы подрешетки Pb и действовать как доноры в PbTe аналогично пятивалентным металлам Bi и Sb, об этом сви-

детельствуют изменения типа проводимости (нелегированные пленки всегда были  $p$ -типа, а легированные азотом —  $n$ -типа). Поскольку в нелегированных пленках концентрация вакансий  $V_{Te}^{2+}$  порядка  $10^{18}$  см $^{-3}$ , то такого же порядка может быть и концентрация азота в пленках. При такой интерпретации не ясно, как объяснить резкое уменьшение не только концентрации носителей, но и подвижности в пленках. По-видимому, в присутствии  $N_2$  концентрации вакансий  $V_{Te}^{2+}$  и  $V_{Pb}^{2-}$  стремятся к взаимной компенсации, оставаясь в достаточно больших концентрациях. В таких случаях следовало ожидать проявления неоднородностей в люминесценции пленок  $PbTe : N$ . Опыты по катодоллюминесценции в растровом электронном микроскопе, проведенные по методике [13], показали наличие таких неоднородностей (ярко светящиеся области с характерными размерами порядка 100 мкм). Азот при этом может находиться не только в узлах, образуя комплексы с вакансиями.

Сдвиг спектров вверх по энергии следует связать тогда с возможным эффективным расширением кристалла, поскольку при растяжении должна увеличиваться ширина запрещенной зоны.

Возникновение структуры в спектрах при энергиях  $\hbar\omega > E_g$  тогда можно приписать излучательной рекомбинации с участием квазилокальных уровней в зоне проводимости, как это показано на вставке к рис. 4. Известно, что вакансии  $V_{Te}^{2+}$  образуют квазилокальные уровни в  $PbTe$ , но достаточно высоко в зоне проводимости  $\sim 0.2$  эВ [4]. Наблюдаемые положения максимумов  $\hbar\omega_2$  и  $\hbar\omega_3$  приводят к сравнительно малым энергиям квазилокальных уровней, предлагаемых в этой модели, которые следует приписать комплексам вакансий с азотом. Такая гипотеза находит подтверждение в спектрах оптического поглощения пленок  $PbTe : N$ , в которых мы наблюдали переходы с энергиями, существенно большими  $E_g$ . Люминесцентные свойства  $PbTe : N$  не обусловлены обнаруженной неконтролируемой примесью кислорода, так как контрольные опыты в образцах  $PbTe$ , легированных кислородом, не выявили описанных особенностей в спектрах.

*Выводы.* Показано, что примеси водорода и азота входят в пленки при выращивании методом термического испарения в атмосфере этих газов; они при этом существенно изменяют спектры и квантовый выход фотолюминесценции  $PbTe$ .

Увеличение квантового выхода излучения пленок  $PbTe$  при введении водорода обусловлено улучшением структурного совершенства эпитаксиальных пленок, уменьшением концентрации дефектов, которые происходят как вследствие взаимодействия водорода с примесью кислорода и избыточными атомами  $Pb$  и  $Te$ , так и вследствие взаимодействия водорода с вакансиями.

Примесь азота действует как донор в  $PbTe$ , приводя одновременно к сильной компенсации пленок. Обнаружена структура в спектрах люминесценции, которая может быть обусловлена излучательной рекомбинацией с участием квазилокальных уровней вблизи дна зоны проводимости.

Авторы выражают благодарность В. С. Чернышу, К. Ф. Миннебаеву за проведение опытов по определению газовых примесей в пленках и В. И. Петрову, А. Гареевой за опыты по катодоллюминесценции в растровом электронном микроскопе.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Абдурагимов Г. А., Качабеков М. М., Курбанов К. Р. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1981, т. 17, в. 8, с. 1378—1381.
- [2] Абдурагимов Г. А., Качабеков М. М. — Изв. вузов СССР, Физика, 1984, № 2, с. 107—109.
- [3] Абдурагимов Г. А., Качабеков М. М. — В кн.: Физика—химия полупроводникового материаловедения. 1978, с. 148—152.
- [4] Кайданов В. П., Равич Ю. И. — УФН, 1985, т. 145, в. 1, с. 51—86.
- [5] Черепин В. Г. Ионный зонд. Киев, 1981. 328 с.
- [6] Вейс А. Н., Кайданов В. П., Равич Ю. И., Костылева Н. А., Мельник Р. Б., Уханов Ю. И. — ФТП, 1973, т. 7, в. 5, с. 928—930.
- [7] Tomm J. W., Herrmann Kar., Yunovich A. E., Solotov S. I. — Phys. St. Sol. (b), 1985, в. 88, N 1, p. 277—281.
- [8] Кайданов В. П., Мельник Р. Б., Шапиро Л. А. — ФТП, 1972, т. 6, в. 11, с. 2140—2143.
- [9] Yalyschko A. B., Herrmann K. H., Schafer P., Lebedev A. I., Aitikeeva T. D., Yunovich A. E. — Phys. St. Sol. (a), 1981, v. 67, N 1, p. 171—175.

- [10] Золотов С. И., Ковалев А. Н., Парамонов В. И., Юнович А. Э. — ФТП, 1985, т. 19, в. 4, с. 616—620.
- [11] Горина Ю. И., Зайнудинов С., Золотов С. И., Калюжная Т. А., Пашуний Ю. М., Старшинова Т. П., Юнович А. Э. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1986, т. 22, в. 7, с. 1105—1108.
- [12] Золотов С. И., Юнович А. Э. — ПТЭ, 1985, т. 9, в. 5, с. 185—187.
- [13] Петров В. Н., Прохоров В. А., Юнович А. Э. — ФТП, 1984, т. 18, в. 3, с. 484—488.

Московский  
государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Получена 16.09.1987  
Принята к печати 8.10.1987

---