

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СОСТАВА ПАРАМЕТРОВ ГЛУБОКОГО ЦЕНТРА В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$

Засавицкий И. И., Мацонашвили Б. Н., Трофимов В. Т.

Изучались спектры положительного и отрицательного сигналов фотопроводимости (ФП) эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>/BaF_2$ в диапазоне составов $0 \leq x \leq 0.25$. На основании этих спектров определена зависимость положения глубокого уровня центра от состава по отношению к краям зон. В рамках модели ян-теллеровского центра (ЯТЦ) рассчитаны параметр перестройки, характеризующий упругость решетки, и положение возбужденного одноэлектронного состояния.

Обнаружено уменьшение пороговой энергии возбуждения отрицательного сигнала ФП при уменьшении толщины эпитаксиального слоя (при $x \approx 0.23$ и $d \approx 50$ нм $\Delta h\nu_{II} \approx \approx 35$ мэВ). Это объясняется наличием напряжений в тонких слоях.

Глубокие центры в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ проявляются наиболее сильно в тех материалах, в которых соответствующие уровни находятся не только в запрещенной зоне, но и вблизи ее краев, включая разрешенную зону. В $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ такая ситуация реализуется для составов $0.2 \leq x \leq 0.3$. Поэтому большинство работ посвящено исследованию этого диапазона составов [1-3]. Однако представляет интерес положение глубоких уровней в более широком диапазоне x . При $x \leq 0.22$ уровень переходит в зону проводимости и становится резонансным. Основным его проявлением является стабилизация уровня Ферми. В работах [4-6] изучалось положение заполненного уровня для составов $0 \leq x \leq 0.4$. При этом исследовалось только одно из зарядовых состояний центра, который, согласно более детальному анализу [3, 7], является многозарядным. Теоретически положение многозарядного глубокого уровня изучалось в [8, 9] для составов $0 \leq x \leq 1$, однако эти расчеты пока не позволяют дать точную количественную информацию.

Наш подход к исследованию глубоких уровней в $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ заключается в наблюдении перезарядки глубокого центра под действием излучения с энергией кванта $h\nu > E_g$. В данном материале такая перезарядка сопровождается сильным взаимодействием его с кристаллическим окружением. Основным эффектом, связанным с перезарядкой центра, является изменение полярности сигнала фотопроводимости (ФП) при низких температурах (появление отрицательного сигнала ФП) [2, 7]. Этот эффект позволяет наблюдать уровни, соответствующие различным зарядовым состояниям центра, когда они находятся как в разрешенной, так и в запрещенной зонах. Используя такой подход, в настоящей работе изучали параметры глубокого центра в эпитаксиальных слоях $n-Pb_{1-x}Sn_xTe<In>/BaF_2$ в зависимости от состава, а также измеряли изменение положения глубокого уровня под влиянием напряжений в слое.

Методика и техника эксперимента

Изучались эпитаксиальные слои $n-Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ ($0 \leq x \leq 0.25$) толщиной $d=0.02-10$ мкм, выращенные методом горячей стенки на подложках (111) BaF_2 . Индий вводился в образец путем диффузии из рассчитанного [$N(In) \approx \approx 10^{19}$ см⁻³] заранее тонкого (~ 10 нм) слоя индия, предварительно напылен-

ного на эпитаксиальный слой. Концентрация электронов в слоях после введения индия зависела от состава и составляла $10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T=77 \text{ К}$. Состав определялся по спектрам фотолюминесценции до введения индия в слой. Толщина слоев заданного состава изменялась путем последовательного травления исходного образца. При $d \leq 0.1 \text{ мкм}$ толщина оценивалась несколькими способами: по скорости травления, по изменению оптической плотности и по измерению сопротивления.

Спектры ФП измерялись путем возбуждения образца монохроматизированным модулированным излучением от штифта Нериста ($t \approx 1600 \text{ }^\circ\text{C}$) с частотой 50 Гц и длительностью импульса $\sim 1 \text{ мс}$. Запись спектров осуществлялась с помощью боксар-интегратора типа ВСІ-280. При этом строб каждый раз выставлялся в максимум соответствующего сигнала фотответа. Спектр ФП нормировался на излучение черного тела делением на спектр, записанный в идентичных условиях с фотоприемником $\text{Ge}\langle\text{Cu}\rangle$. Температура (T) образца в большинстве измерений составляла $\sim 12 \text{ К}$. Измерения проводились в условиях фоновой засветки с $T_{\text{ф}}=300 \text{ К}$.

Результаты измерений

Измерялись спектры ФП эпитаксиальных слоев. При увеличении энергии кванта возбуждения до пороговой величины $h\nu_n$ у сигнала фотответа появлялась отрицательная составляющая, которая при дальнейшем увеличении энер-

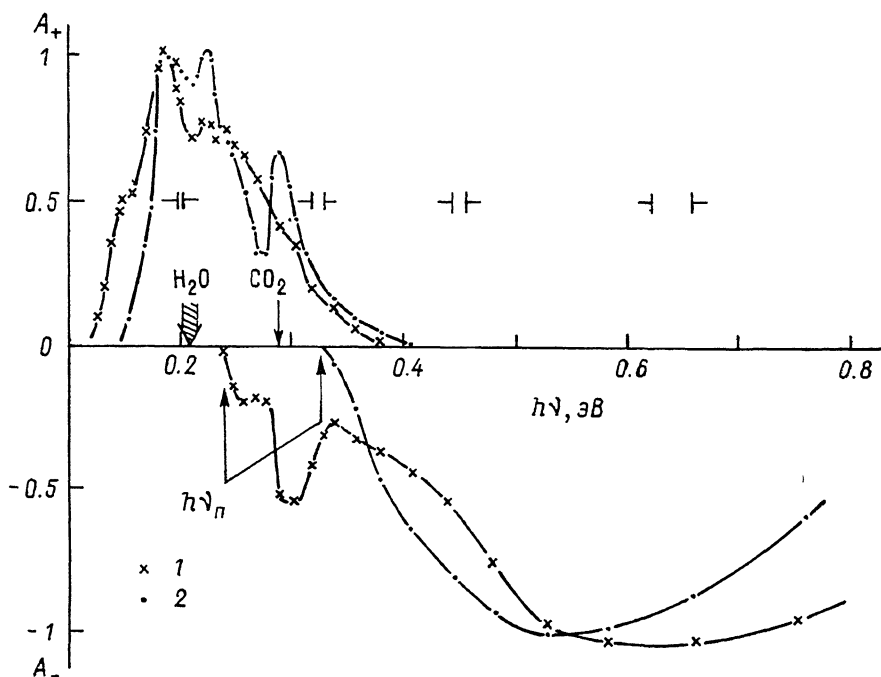


Рис. 1. Спектры положительного и отрицательного сигналов ФП $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ при 12 К .
x: 1 — 0.23, 2 — 0.16.

гии вытесняла положительную [3]. Поскольку эти составляющие имели разные времена релаксации (соответственно ~ 20 и $\sim 1 \text{ мс}$), то можно было наблюдать их сосуществование.

На рис. 1 показаны спектры как положительного, так и отрицательного сигналов ФП для двух составов. Структура спектра ФП до конца не ясна. В переходной области ($0.2 \div 0.3 \text{ эВ}$) особенности спектра, по-видимому, связаны с неполным устранением влияния сильных полос поглощения CO_2 и H_2O на спектр при его нормировке. Эти полосы указаны стрелками. Наибольший интерес в спектрах представляет пороговая энергия $h\nu_n$, указанная стрелками,

при которой появляется отрицательный сигнал ФП. При этом выполняется условие

$$h\nu_{\pi} = E_g(x) + \varepsilon_0(x), \quad (1)$$

где $\varepsilon_0(x)$ — энергия пустого уровня глубокого центра, отсчитанная от дна зоны проводимости.

С уменьшением x фоточувствительность слоев падала, и при $x=0.12$ момент исчезновения отрицательного сигнала ФП фиксировался нечетко. Поэтому измеренное значение $h\nu_{\pi}$ при $x=0.12$, по-видимому, завышено (пунктирная стрелка на рис. 2). При $x=0$ времена релаксации ФП существенно возрастают [10–12], достигая значений ~ 1 ч при 77 К, при этом отрицательный сигнал в импульсной схеме регистрации становится слабым [10]. Поэтому определение $h\nu_{\pi}$ и ε_0 в n -PbTe нами проводилось в непрерывном режиме с помощью полупроводниковых ИК лазеров ($\lambda=0.8\div 3$ мкм) [7]. При этом отрицательная ФП наблюдалась как на легированных индием, так и на нелегированных образцах n -PbTe. Характер ФП был аналогичен в обоих случаях, причем эффект был сильнее на нелегированных образцах. Отрицательная ФП при $T \leq 77$ К имела абсолютный характер, т. е. при $h\nu > h\nu_{\pi}$ сопротивление образца было выше темнового значения. Чувствительность образцов с $x \leq 0.14$ к фоновому излучению ($T_{\phi}=300$ К) была незначительной.

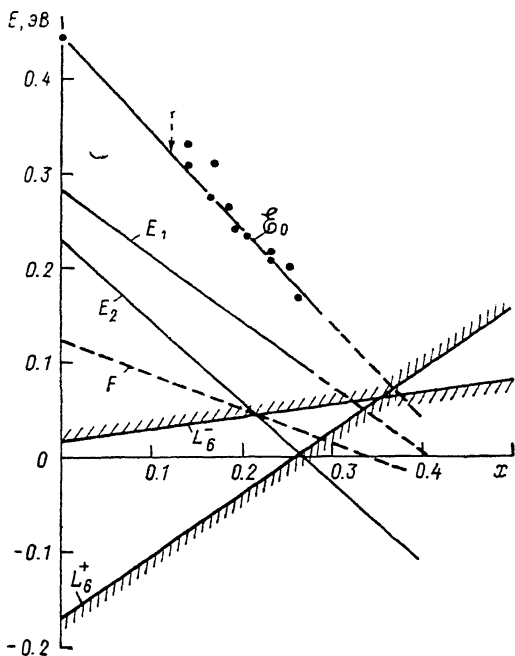


Рис. 2. Зависимость от состава энергетического положения пустого уровня ε_0 и полной энергии центра с захваченными одним (E_1) и двумя (E_2) электронами в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} \langle \text{In} \rangle / \text{BaF}_2$ при 12 К.

На рис. 2 показана зависимость энергии пустого уровня ε_0 от состава x . Она описывается аналитическим выражением

$$\varepsilon_0(x) = 0.43 - 1.16x \text{ (эВ)}. \quad (2)$$

На рисунке изображены также края зон L_6^- и L_6^+ , которые при $x < 0.35$ являются соответственно зоной проводимости и валентной зоной. Они построены согласно модели зонной структуры полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, предложенной в работе [13]. За начало координат ($E=0$) принята середина щели ионности, которая, по-видимому, не изменяет своего положения по отношению к вакууму при изменении состава полупроводника. Показано также положение уровня индия ε_{In} , определенного из холловских измерений в области стабилизации или активационной зависимости концентрации носителей от температуры [4, 5]. Необходимо отметить, что изучение инверсии знака сигнала в спектре ФП является в настоящее время единственным прямым экспериментальным способом определения положения пустого резонансного уровня глубокого центра в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

Для оценки влияния на пороговую энергию одноосной деформации в направлении $[111]$, возникающей из-за рассогласования постоянных решеток и коэффициентов термического расширения подложки BaF_2 и эпитаксиального слоя, измерена зависимость $h\nu_{\pi}(d)$, которая показана на рис. 3. Видно, что заметное влияние напряжения на гетерогранице на $h\nu_{\pi}$ возникает при

$d \leq 0.5$ мкм. При уменьшении толщины слоя $h\nu_n$ уменьшается. При этом максимальное изменение пороговой энергии $\Delta h\nu_n$ составляет ~ 35 мэВ.

Для изучения особенностей спектров ФП напряженного и ненапряженного эпитаксиального слоев был измерен спектр отношения амплитуд отрицатель-

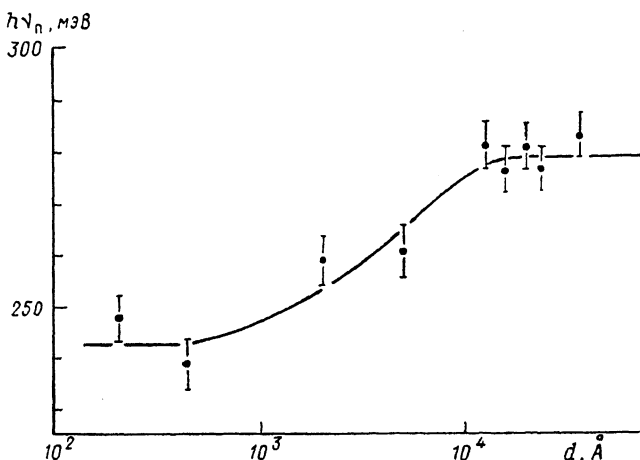


Рис. 3. Зависимость от толщины эпитаксиального слоя пороговой энергии кванта излучения $h\nu_n$ для возбуждения отрицательного сигнала ФП $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} \langle \text{In} \rangle$ ($x=0.23$) при 12 К.

ных сигналов A_2/A_1 этих слоев. Такое отношение можно измерить гораздо точнее, чем нормированный спектр ФП. Были выбраны слои с толщинами $d_1=1.3$ и $d_2=0.05$ мкм. Как видно из рис. 3, первый из них имеет несмещенное

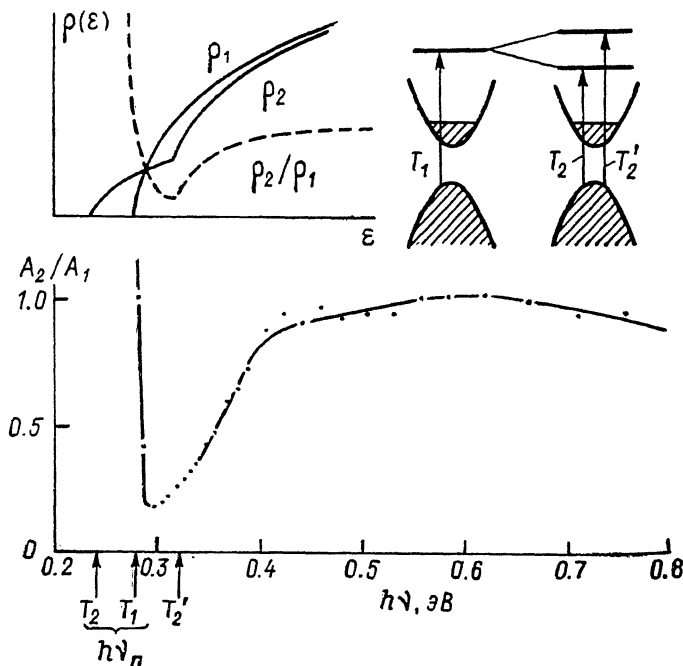


Рис. 4. Спектр отношения амплитуд отрицательного сигнала ФП A_2/A_1 для слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} \langle \text{In} \rangle / \text{BaF}_2$ ($x=0.23$) с толщинами $d_1=1.3$ и $d_2=0.05$ мкм при 10 К.

значение $h\nu_n$, а у второго $h\nu_n$ смещена на 35 мэВ вниз относительно толщины образцов. На рис. 4 показан измеренный спектр отношения сигналов. Видно, что спектр имеет глубокий минимум ($\sim 80\%$) с полушириной ~ 70 мэВ. На рисунке стрелками показаны пороговые энергии кванта (T_2 и T_1) для возбужде-

ния отрицательного сигнала ФП соответственно в напряженном и ненапряженном слоях. Следует отметить, что при приближении к красной границе ФП величина сигнала быстро падает, что приводит к увеличению ошибки измерений.

Обсуждение результатов

Обработка полученной зависимости параметров глубокого центра от состава проводилась в рамках модели двухэлектронного захвата на ЯТЦ [3, 7]. Эта модель содержит два параметра: энергию пустого уровня центра \mathcal{E}_0 и параметр взаимодействия центра с кристаллическим окружением Δ_0 , который характеризует упругость решетки. Модель позволяет рассчитать положение электронных уровней, величину полной энергии центра E_n ($n=0, 1, 2$ — число электронов на центре), а также оптические и термические энергии перехода между различными зарядовыми состояниями.

В настоящей работе для составов $0 \leq x \leq 0.25$ экспериментально определена зависимость $\mathcal{E}_0(x)$. Чтобы определить теперь $\Delta_0(x)$, необходимо знать также $E_2(x)$. Для состава $x \approx 0.23$ и $N(\text{In}) \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ нами была определена величина E_2 [7], которая совпала со значением E_2 в материале того же состава с $N(\text{In}) \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [4, 5]. Предполагая, что природа центра в обоих случаях одинакова, мы воспользовались данными для положения уровня индия \mathcal{E}_{In} в сильно легированном материале. В рамках двухэлектронной модели перестроенный уровень E_2 имеет энергию, вдвое большую (с учетом числа захваченных электронов) по сравнению с одноэлектронной моделью при том же уровне химического потенциала. Таким образом, используя результаты работ [4-6], мы должны положить $E_2 = 2\mathcal{E}_{\text{In}}$.

Как отмечалось ранее [2, 10, 14], глубоким центром при $x \approx 0.2$ может быть вакансия халькогена или комплекс вакансия халькогена—атом индия. В случае РbТе ситуация сложнее. Отрицательный сигнал ФП наблюдался в n -РbТе ранее только на нелегированных образцах и связывался с поверхностными состояниями [12] или межблочными границами [11]. Поскольку нам удалось инициировать отрицательную ФП с долговременной релаксацией путем введения индия и положение уровня в РbТе хорошо укладывается в линейную зависимость $\mathcal{E}_0(x)$, мы провели обработку результатов для всего диапазона составов $0 \leq x \leq 0.25$ в рамках единой модели ЯТЦ.

Аналитическая зависимость $E_2(x)$, усредненная по работам [4, 5], имеет вид

$$E_2(x) = 0.22 - 1.02x \text{ (эВ)}. \quad (3)$$

На основании формул (2), (3) и аналитического выражения для полной энергии центра [3, 7] определены параметры модели в зависимости от состава:

$$E_1(x) = 0.27 - 0.83x \text{ (эВ)}, \quad (4)$$

$$\Delta_0(x) = 0.32 - 0.65x \text{ (эВ)}. \quad (5)$$

Величины $E_2(x)$ и $E_1(x)$ отсчитываются от края зоны проводимости L_6^- , а соответствующие зависимости показаны на рис. 2.

Из формулы (5) следует, что $\Delta_0(x)$ уменьшается от 0.32 эВ при $x=0$ до 0.16 эВ при $x=0.25$. Если экстраполировать эту формулу на большие значения x , то получим, что Δ_0 при $x_c=0.49$ обращается в нуль. Поскольку величина Δ_0 характеризует упругую энергию колебаний центра, то полученное уменьшение Δ_0 указывает на размягчение кристаллической решетки при увеличении содержания SnTe. Действительно, в соответствии с [15] у $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ при $x \approx 0.44$ обнаружен фазовый переход при $T_c=20 \text{ К}$.

Таким образом, нами измерена зависимость $\mathcal{E}_0(x)$. В соответствии с этой зависимостью в гармоническом приближении модели ЯТЦ получается, что с уменьшением x увеличиваются жесткость кристаллической решетки (Δ_0), потенциальные барьеры w_{01} и w_{21} между состояниями E_0 , E_1 и E_2 , а также энергия оптических переходов из E_2 в E_1 (рис. 5). Как известно, в этой модели [2, 3, 7] при возбуждении отрицательного сигнала ФП происходит перевод электронов

красной границы ожидается появление ступеньки в спектре ФП на расстоянии ~ 70 мэВ от положения $h\nu_n$ для напряженного образца. В эксперименте измерен спектр отношения отрицательных сигналов ФП для напряженного и ненапряженного слоев A_2/A_1 . Эта величина имеет минимум, смещенный относительно $h\nu_n$ ненапряженного слоя в сторону больших энергий с полушириной ~ 70 мэВ и глубиной $\sim 80\%$ (рис. 4). Предположим, что вероятность возбуждения отрицательного сигнала вблизи красной границы пропорциональна произведению (ρ) плотности состояний в валентной зоне на число уровней центра. Можно показать, что отношение $A_2/A_1 \approx \rho_2/\rho_1$ имеет минимум (см. вставку на рис. 4) в случае расщепления исходного уровня центра \mathcal{E}_0 или является монотонной в случае его сдвига.

Расщепление уровня \mathcal{E}_0 можно объяснить с помощью модели, в которой глубокие центры, связанные с вакансиями или атомами примеси, хаотически смещены в соответствующих им подрешетках в направлении $\langle 111 \rangle$. Такое смещение ($\sim 15\%$) было обнаружено по измерению тонкой структуры рентгеновского поглощения для Ge в соединениях $Pb_{1-x}Ge_xTe$ при температурах как ниже, так и выше температуры фазового перехода [18]. В $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle In \rangle$ при наложении деформации в направлении $[111]$ вырождение уровня \mathcal{E}_0 будет снято и, таким образом, возникнут два неэквивалентных состояния центра, соответствующих его смещению в направлении деформации и в трех других направлениях.

Минимум в отношении ρ_2/ρ_1 будет иметь место также при неподвижном уровне и расщеплении края валентной зоны симметрично относительно ее положения в ненапряженном кристалле на величину ~ 70 мэВ. Эта ситуация противоречит данным [19]. Однако она не может быть полностью исключена, поскольку деформационные потенциалы в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ изучены мало и их значения сильно расходятся.

Таким образом, из измерений красной границы отрицательного сигнала ФП эпитаксиальных слоев $n-Pb_{1-x}Sn_xTe\langle In \rangle$ ($0 \leq x \leq 0.25$) определена зависимость от состава положения пустого уровня глубокого центра $\mathcal{E}_0(x)$ по отношению к краям зон. В рамках модели ЯТЦ определены параметры центра: параметр перестройки $\Delta_0(x)$, характеризующий упругость решетки, и положение возбужденного одноэлектронного состояния $E_1(x)$.

Обнаружено понижение энергии глубокого уровня под влиянием напряжения. Возможной причиной этого является расщепление исходного уровня, которое может быть связано с неэквивалентным положением глубоких центров при хаотическом смещении в узлах соответствующей кристаллической подрешетки.

Авторы выражают благодарность О. А. Панкратову за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Рябова Л. И., Соковишин В. В. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. В. 4 (10). С. 1349—1360.
- [2] Засавицкий И. И., Матвеевко А. В., Мацонашвили Б. Н., Трофимов В. Т. // Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 37. В. 10. С. 456—459.
- [3] Засавицкий И. И., Мацонашвили Б. Н., Панкратов О. А., Трофимов В. Т. // Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 42. В. 1. С. 3—6.
- [4] Акимов Б. А., Рябова Л. И., Яценко О. Б., Чудинов С. М. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 4. С. 752—759.
- [5] Ерасова Н. А., Ефимова Б. А., Захарюгина Г. Ф., Кайданов В. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1978. Т. 14. В. 5. С. 870—874.
- [6] Такаока С., Итога Т., Мураса К. // Japan. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. N 2. P. 216—222.
- [7] Засавицкий И. И., Матвеевко А. В., Мацонашвили Б. Н., Трофимов В. Т. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 2. С. 214—220.
- [8] Волков Б. А., Панкратов О. А. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. В. 1. С. 280—293.
- [9] Панкратов О. А., Поваров П. П. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 3. С. 880—882.
- [10] Засавицкий И. И., Липка К., Хайнрих Х. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 6. С. 1058—1063.
- [11] Казьмин С. А., Кайданов В. И., Шевченко С. С. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 3. С. 530—531.
- [12] Матвеевко А. В., Медведев Ю. В., Папковский М. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 11. С. 2016—2022.

- [13] Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. В. 4 (10). С. 1395—1408.
- [14] Засавицкий И. И., Матвеевко А. В., Мацонашвили Б. Н., Трофимов В. Т. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 10. С. 1789—1795.
- [15] Murase K., Nishi S. // Lect. Not. Phys. 1982. V. 152. P. 261—265.
- [16] Волков Б. А., Панкратов О. А. // ДАН СССР. 1980. Т. 255. В. 1. С. 93—97.
- [17] Засавицкий И. И., Мацонашвили Б. Н., Трофимов В. Т. // Препринт ФИ АН СССР. М., 1988. № 259.
- [18] Валејко М. В., Засавицкий И. И., Матвеевко А. В., Мацонашвили Б. Н., Савсеев Д. А. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 1. С. 57—62.
- [19] Quazi T. Islam, Bruce A. Bunker. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 23. P. 2701—2704.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР
Москва

Получена 17.10.1988
Принята к печати 10.07.1988