

Рекомбинация на примесных центрах с переменной валентностью в эпитаксиальных слоях PbTe(Ga)

© Б.А. Акимов, В.А. Богоявленский, В.А. Васильков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

Проведены исследования кинетики фотопроводимости в эпитаксиальных пленках PbTe(Ga), синтезированных методом „горячей стенки“. Обнаружено, что при низких температурах рекомбинация неравновесных фотовозбужденных электронов происходит в два этапа: после участка относительно быстрой релаксации следует задержанная фотопроводимость. Температура появления задержанной фотопроводимости возрастает при уменьшении толщины пленки. Скорость быстрого участка релаксации зависит от толщины пленки и минимальна в наиболее тонких слоях. В полуизолирующих пленках фотопроводимость всегда положительна, в то время как в образцах с более низким сопротивлением наблюдается сосуществование положительной и отрицательной фотопроводимости. Полученные данные обсуждаются в рамках модели, учитывающей возможность существования примесного атома галлия в различных зарядовых состояниях.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-16497, 02-02-17057 и INTAS N 2001-0184.

В настоящее время известно несколько легирующих добавок (Ga, In, Yb, Cr), характеризующихся переменной валентностью и стабилизирующих положение уровня Ферми в теллуриде свинца. Тем не менее практически каждая из этих примесей имеет свои индивидуальные черты. Галлий является единственной примесью, позволяющей реализовать в PbTe полуизолирующее состояние. В монокристаллах PbTe(Ga) явление задержанной фотопроводимости наблюдается при температурах ниже $T_C \sim 80$ К, что существенно превышает T_C в образцах, легированных другими примесями с переменной валентностью. Еще одна отличительная особенность PbTe(Ga) — достаточно узкий интервал концентраций легирующей примеси, в котором реализуется эффект стабилизации уровня Ферми. При увеличении содержания галлия в монокристаллических образцах наблюдается резкий рост концентрации электронов, который может быть обусловлен тем, что избыточный галлий начинает вести себя как активный донор.

Свойства монокристаллических образцов PbTe(Ga) изучены достаточно подробно [1,2]. В настоящей работе рассматриваются электрофизические и фотоэлектрические свойства эпитаксиальных слоев PbTe(Ga), в которых варьировалась толщина слоя, тип подложки, концентрация легирующей добавки.

1. Исследованные образцы

Синтез образцов поведился модифицированным методом „горячей стенки“. Варьируя температуру подложки T_{sub} , удавалось изменять проводимость полученных пленок в широких пределах. При $T_{\text{sub}} < 200^\circ\text{C}$ происходил рост пленок с проводимостью p -типа. При температурах подложки около 200°C наблюдалась инверсия типа проводимости, и в интервале температур T_{sub} от 210 до 240°C были получены пленки n -типа, характеризующиеся полуизолирующими свойствами при низких

температурах. Последующее увеличение T_{sub} до 250°C и выше привело к разрушению полуизолирующего состояния, сопровождающемуся ростом концентрации электронов в слоях. Таким образом, изменяя температуру подложки, удалось воспроизвести картину, соответствующую изменению свойств монокристаллических образцов при последовательном увеличении содержания галлия. Однако в случае пленок оказалось возможным реализовать существенно более плавное изменение концентрации примеси и получить серию образцов, соответствующих некоторому переходному состоянию от стабилизированного положения уровня Ферми к металлической проводимости n -типа. В качестве подложек в основном использовался фторид бария в ориентации $\langle 111 \rangle$, на котором наблюдался эпитаксиальный рост с хорошей адгезией без видимых признаков механических деформаций. Для получения полуизолирующих слоев также использовался Si с буферным слоем SiO₂. В этом случае адгезия была достаточно слабой.

Измерения температурных зависимостей проводимости и кинетики релаксационных процессов проводились в камере, экранирующей образцы от фоновой подсветки, в интервале температур 4.2–300 К. В качестве источников ИК-подсветки использовались миниатюрная лампа накаливания и светодиод с длиной волны $\lambda = 1 \mu\text{m}$.

2. Фотопроводимость в полуизолирующем PbTe(Ga)

Температурные зависимости удельного сопротивления ρ полуизолирующих пленок, осажденных на разные подложки, показаны на рис. 1. Толщина пленок составляла $2 \mu\text{m}$. Как видно из этого рисунка, качественный вид зависимостей $\rho(10^2/T)$ не зависит от типа подложки. В условиях подсветки фотопроводимость наблюдается при температурах $T < T_C \sim 100$ К,

что на 20 К выше, чем соответствующая температура для монокристаллических образцов. Важно, что тенденция к увеличению T_C при уменьшении толщины эпитаксиального слоя прослеживается достаточно четко. Так, в пленках толщиной $0.2 \mu\text{m}$ T_C достигает 140 К. Амплитуда фотоответа оказалась несколько выше в слоях на подложке BaF₂. На рис. 2 показаны кинетические зависимости фотопроводимости в условиях импульсной подсветки светодиода при нескольких температурах для той же пленки. Так же как и в монокристаллических образцах, кинетика спада сигнала фотопроводимости после выключения подсветки имеет относительно быстрый участок, сменяющийся задержанной фотопроводимостью. В условиях импульсной подсветки быстро релаксирующий сигнал доминирует. Изменяя условия эксперимента (длительность импульса, тип источника излучения, температуру и т.д.), можно получать разные соотношения амплитуд быстро релаксирующего сигнала и собственно задержанной фотопроводимости. Однако как в монокристаллах, так и в пленках, толщина которых составляет несколько микрометров, релаксация фотопроводимости имеет неэкспоненциальный характер. Ситуация качественно изменяется в достаточно тонких слоях с $d \sim 0.2 \mu\text{m}$. Практически сразу после прохождения импульса подсветки спад сигнала описывается экспоненциальной кинетикой $\Delta\sigma(t) \propto \exp(-t/\tau)$. При $T = 4.2 \text{ K}$ время быстрой релаксации τ составляет 13 ms. Важно, что процессы релаксации в тонких пленках проходят медленнее, чем в слоях с большей толщиной.

Особенности кинетики неравновесных процессов в объемных образцах и пленках различной толщины связа-

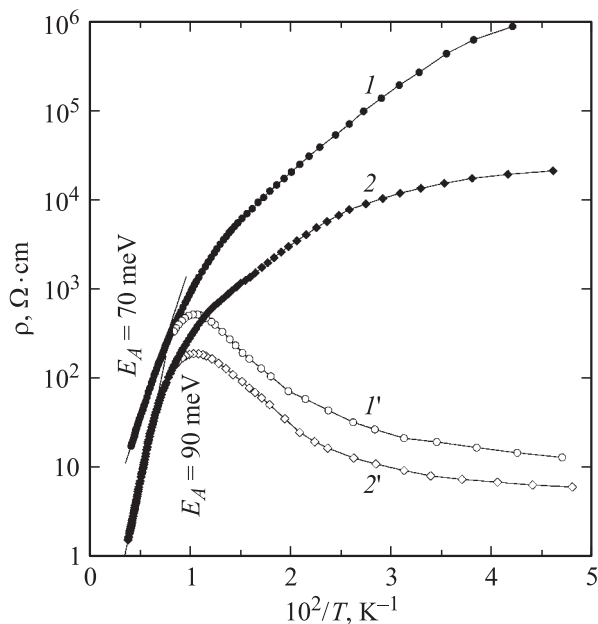


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ эпитаксиальных пленок $n\text{-PbTe(Ga)}$ на подложках $\langle 111 \rangle\text{-BaF}_2$ (1, 1') и Si-SiO_2 (2, 2'). Зависимости 1 и 2 получены в темноте, 1' и 2' — при непрерывной подсветке миниатюрной лампой накаливания.

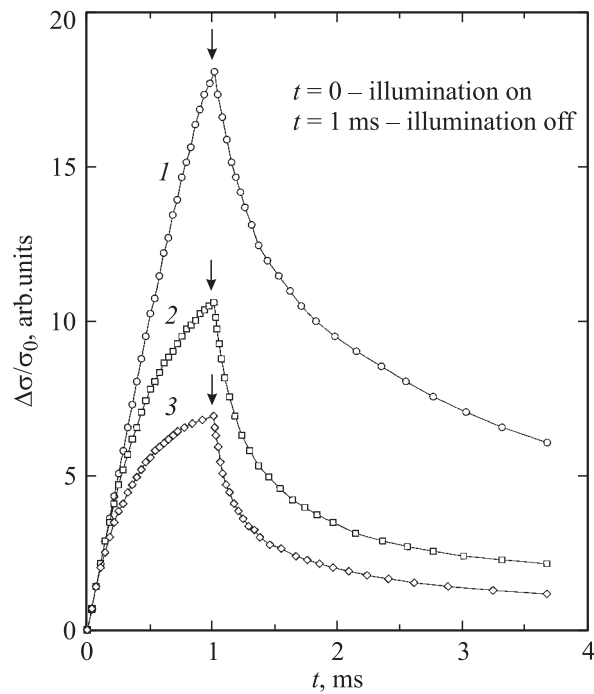


Рис. 2. Кинетика фотопроводимости $\Delta\sigma(t)$ при импульсной подсветке светодиодом (длина волны $\lambda = 1 \mu\text{m}$) эпитаксиальной пленки $n\text{-PbTe(Ga)}$ на подложке $\langle 111 \rangle\text{-BaF}_2$ при 4.2 (1), 13 (2) и 30 К (3). Продолжительность ИК-импульса 1 ms. Стрелками показан момент выключения подсветки.

ны с переменной валентностью галлия в теллуриде свинца. Рекомбинация неравновесных носителей складывается из процессов, обусловленных захватом на примесные центры, находящиеся в разных зарядовых состояниях. Поэтому скорость рекомбинации определяется не только концентрацией и пространственным распределением неравновесных носителей, но и количеством примесных центров в разных зарядовых состояниях и их распределением в объеме образца. Неравномерное распределение носителей в объеме в сочетании с неоднородным распределением примесных центров в разных зарядовых состояниях может приводить к неэквивалентным условиям для рекомбинации разных групп носителей и существенной модификации кинетических процессов. По-видимому, пространственная однородность в распределении неравновесных носителей и заряженных примесных центров реализуется только в достаточно тонких слоях с $d \leq 0.2 \mu\text{m}$. Релаксационный процесс в этом случае описывается экспоненциальной зависимостью.

3. Фотопроводимость в PbTe(Ga) с повышенным содержанием Ga

В сравнительно низкоомных образцах, характеризующихся повышенным содержанием галлия, фотопроводимость качественно отличается от найденной для полупроводящих слоев. На рис. 3 показан вид температурных зависимостей удельного сопротивления для

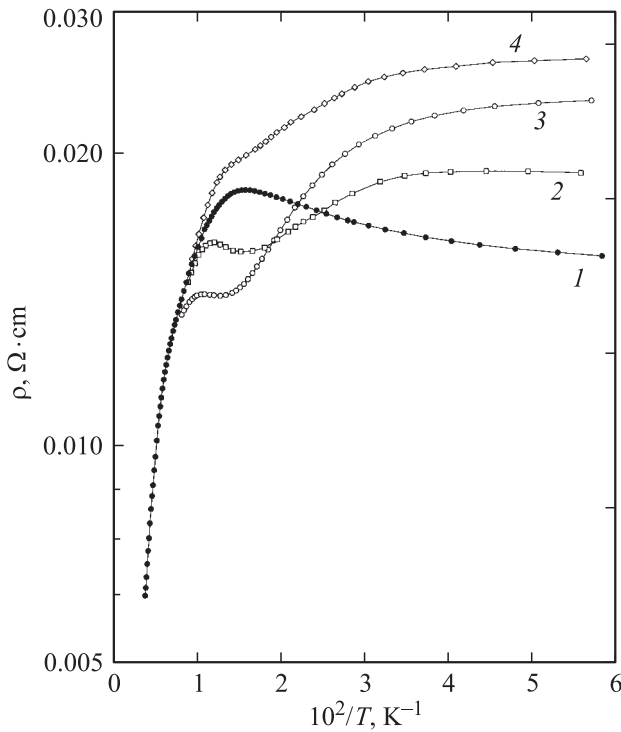


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ образца n -PbTe(Ga). Зависимость 1 получена в темноте, 2 и 3 — в условиях непрерывной подсветки (миниатюрной лампой накаливания) с различной (возрастающей) интенсивностью, 4 — при нагревании в темноте после выключения источника ИК-подсветки при $T = 4.2$ К.

одной из низкоомных пленок ($d = 2 \mu\text{m}$). Наряду с темновой кривой 1 на рисунке представлены зависимости, измеренные при разных интенсивностях подсветки (кривые 2, 3). В области низких температур при включении подсветки наблюдается рост сопротивления пленки — отрицательная фотопроводимость. По мере повышения температуры амплитуда отрицательной фотопроводимости уменьшается, фотопроводимость исчезает (точка пересечения кривых 1, 2 или 1, 3), при дальнейшем росте T наблюдается положительная фотопроводимость. В действительности положительная и отрицательная компоненты фотопроводимости сосуществуют и при низких температурах, но вклад отрицательной доминирует. Об этом свидетельствует тот факт, что при $T = 4.2$ К ρ достигает максимального значения после выключения подсветки (кривая 4 на рис. 3). Из рисунка видно, что задержанная отрицательная фотопроводимость наблюдалась вплоть до $T \sim 100$ К.

Еще более наглядно сосуществование вкладов положительной и отрицательной фотопроводимости при низких температурах проявляется при исследовании кинетики фотопроводимости (рис. 4). Видно, что при 77 К наблюдается только положительная фотопроводимость. Однако при понижении температуры до 4.2 К первоначальный сигнал положительной фотопроводимости уже примерно через 0.5 с меняет знак, и в дальнейшем

наблюдается задержанная отрицательная фотопроводимость: после выключения подсветки происходит быстрая релаксация части положительной фотопроводимости, сопротивление образца еще больше возрастет по сравнению с темновым состоянием.

Следует отметить, что задержанная отрицательная фотопроводимость не является чем-то необычным. Она наблюдается в системах, где по той или иной причине возникает рекомбинационный барьер. В частности, в неоднородных полупроводниках рекомбинация пространственно разделенных неравновесных электронов и дырок может быть затруднена из-за модуляции зонного рельефа, аналогичная ситуация может возникать в системах квантовых ям, в поликристаллических образцах. Более интересным явлением можно считать быструю составляющую отрицательной фотопроводимости, проявляющуюся в условиях импульсной подсветки. На рис. 5 показана кинетика спада сигнала фотопроводимости $\Delta\sigma(t)/\sigma_0$ при разных температурах. В условиях импульсной подсветки отрицательная фотопроводимость доминирует, причем мгновенные времена релаксации имеют порядок десятков микросекунд, что на три порядка меньше соответствующих времен положительной фотопроводимости в полуизолирующих образцах PbTe(Ga). Столь быстрый рекомбинационный

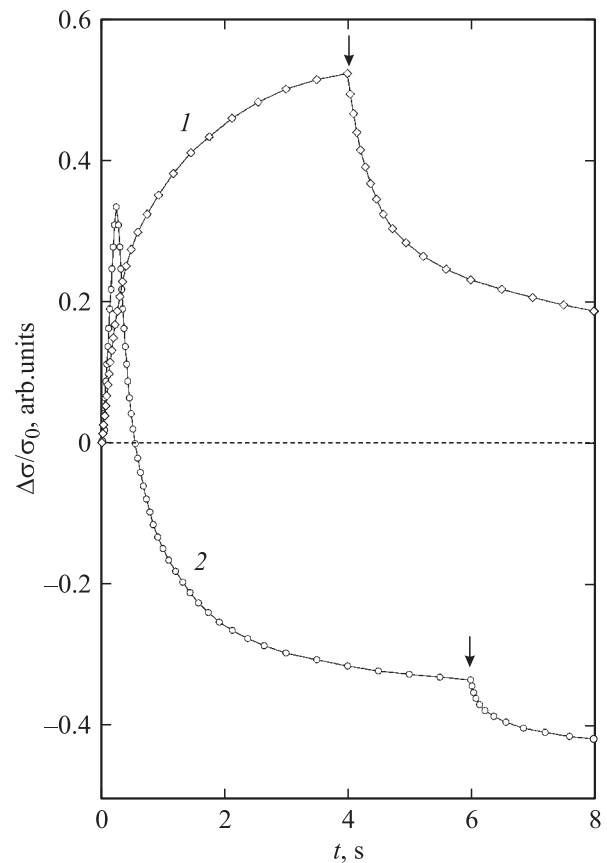


Рис. 4. Кинетика фотопроводимости $\Delta\sigma(t)$ при подсветке миниатюрной лампой накаливания образца n -PbTe(Ga) (см. рис. 3) при 77 К (1) и 4.2 К (2). Стрелками показан момент выключения подсветки.

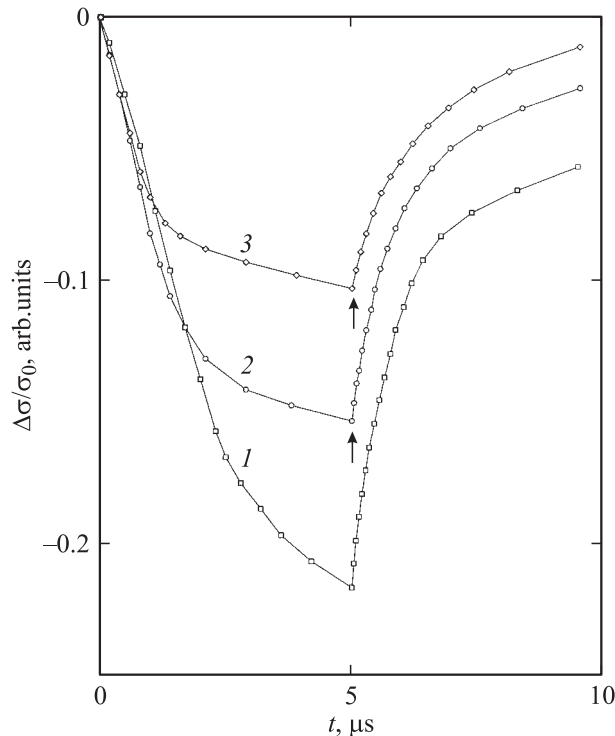


Рис. 5. Кинетика фотопроводимости $\Delta\sigma(t)$ при импульсной подсветке светодиодом (длина волны $1\mu\text{m}$) образца $n\text{-PbTe(Ga)}$ (см. рис. 3) при 4.2 (1), 13 (2) и 30 К (3). Продолжительность импульса источника ИК-излучения $5\mu\text{s}$. Стрелками показан момент выключения подсветки.

процесс не может быть объяснен с привлечением моделей, предполагающих пространственное разделение неравновесных носителей. Характер рекомбинации должен определяться структурой энергетического спектра примесных состояний.

Таким образом, в относительно низкоомных образцах PbTe(Ga) при низких температурах сигнал фотопроводимости является знакопеременным во времени, что связано с сосуществованием как отрицательной, так и положительной фотопроводимости, причем каждая из этих компонент имеет „быструю“ и „медленную“ части, которые преобладают в разные моменты времени.

4. Обсуждение результатов

Совокупности экспериментальных данных в наибольшей степени соответствует модель, предложенная в работе [3]. Эта модель основана на том факте, что состояния разрешенных зон в халькогенидах свинца практически полностью построены из атомных p -орбиталей. Атом галлия при легировании замещает в указанных материалах атом свинца. Эффект стабилизации уровня Ферми обусловлен отрицательной энергией корреляции электронов на центре. Следовательно, нейтральное относительно кристаллической решетки зарядовое состояние атома галлия Ga^{2+} является неустойчивым и распадет-

ся согласно реакции $2\text{Ga}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^+ + \text{Ga}^{3+}$. Тогда стабилизация уровня Ферми обеспечивается перераспределением атомов галлия между донорным Ga^{3+} и акцепторным Ga^+ зарядовыми состояниями. В терминах атомных орбиталей состоянию Ga^{2+} отвечает электронная конфигурация s^1p^2 , состоянию Ga^+ — конфигурация s^2p^1 , а состоянию Ga^{3+} — s^0p^3 . Атому свинца, который замещает галлий, соответствует конфигурация s^2p^2 . Состояния разрешенных зон в халькогенидах свинца практически полностью построены из атомных p -орбиталей, поэтому для различных зарядовых состояний атома Ga локализованными являются электроны, находящиеся на глубокой s -оболочке, а p -электроны делокализованы. Стабилизация уровня Ферми предполагает, что значительное число атомов галлия имеет пустую s -оболочку. В короткодействующем притягивающем потенциале этой оболочки могут локализоваться два p -электрона с противоположно направленными спинами [4]. Однако ввиду большой величины диэлектрической проницаемости и малой эффективной массы электронов в PbTe единичный примесный центр с пустой s -оболочкой может не создавать связанного состояния. В то же время количество таких центров весьма велико, и одно связанное состояние p -электронов может сформироваться для кластера из $10^3 - 10^4$ примесных центров с пустой s -оболочкой [5].

Таким образом, генерация и рекомбинация неравновесных носителей заряда как в монокристаллах PbTe(Ga), так и в эпитаксиальных пленках определяются электронными переходами в системе двух разрешенных зон и трех примесных уровней, причем плотность состояний на примесных уровнях может изменяться в процессе релаксации и быть пространственно неоднородной. В этих условиях можно наблюдать достаточно экзотические явления, например быстрый спад сигнала отрицательной фотопроводимости. Модель [3] позволяет описать на качественном уровне все основные экспериментальные факты. Строгое количественное описание, видимо, нереально, поскольку оно потребовало бы определения многих микроскопических параметров, их временных и координатных зависимостей. Тем не менее следует отметить, что в идентичных условиях эксперимента наблюдается высокая воспроизводимость результатов.

Список литературы

- [1] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН **172**, 875 (2002).
- [2] B.A. Akimov, A.V. Dmitriev, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov. Phys. Stat. Sol. (a) **137**, 9 (1993).
- [3] А.И. Белогорохов, Б.А. Волков, И.И. Иванчик, Д.Р. Хохлов. Письма в ЖЭТФ **72**, 178 (2000).
- [4] Б.А. Волков, О.М. Ручайский. Письма в ЖЭТФ **62**, 205 (1995).
- [5] А.И. Бязь, Я.Б. Зельдович, А.М. Переломов. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. Наука, М. (1971). С. 30–32.