

Особенности спектров примесной фотопроводимости эпитаксиальных пленок PbSnTe(In) при изменении температуры

© А.В. Иконников¹, В.И. Черничкин¹, В.С. Дудин¹, Д.А. Акопян¹, А.Н. Акимов²,
А.Э. Климов^{2,3}, О.Е. Терещенко^{2,4}, Л.И. Рябова¹, Д.Р. Хохлов^{1,5}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет,
630073 Новосибирск, Россия

⁴ Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

⁵ Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: antikon@physics.msu.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2019 г.

Принята к публикации 29 апреля 2019 г.

Спектры фотопроводимости эпитаксиальных пленок PbSnTe(In) исследованы методом фурье-спектроскопии в области дальнего инфракрасного диапазона при температурах от 4.2 до 32.4 К. Наряду с межзонными переходами в спектрах обнаружены субщелевые особенности, связанные с возбуждением примесно-дефектных состояний. Прослежена эволюция спектров при изменении температуры и в условиях дополнительной подсветки.

Ключевые слова: фотопроводимость, примесные состояния, поверхностные состояния, PbSnTe, эффект Бурштейна–Мосса.

DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48144.28

1. Введение

В узкощелевых полупроводниках на основе халькогенидов свинца легирование может приводить не только к изменению концентрации, но и к появлению принципиально новых свойств исходного материала. К числу таких свойств относится, в частности, стабилизация уровня Ферми (УФ). Эффект проявляется в том, что при увеличении количества введенной примеси выше концентрации прочих примесей и дефектов УФ занимает фиксированное энергетическое положение, определяемое только составом твердого раствора и типом легирующей примеси. Стабилизация УФ была обнаружена в сплавах на основе халькогенидов свинца, легированных индием [1–3], галлием [4,5], некоторыми переходными [6,7] и редкоземельными [8,9] элементами.

Свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированных индием, являются, пожалуй, наиболее интересными в ряду рассматриваемых материалов. Согласно существующим представлениям, индий проявляет переменную валентность, и электрически нейтральные состояния In^{2+} диссоциируют на акцепторные In^{1+} и донорные In^{3+} [2,3]. Соотношение между количеством центров в разных зарядовых состояниях контролируют корреляционные процессы в системе примесный центр — ближайшее кристаллическое окружение. Это приводит к стабилизации положения УФ [2,3]. Энергетическое

положение стабилизированного уровня зависит от состава твердого раствора x , при этом существует диапазон составов $0.21 < x < 0.29$, в котором УФ оказывается в запрещенной зоне. В этом случае концентрации свободных носителей заряда понижаются до значений, близких к собственным, и при низких температурах реализуется полуизолирующее состояние.

Еще одним важным эффектом, наблюдающимся в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ и в $PbTe(Ga)$, является задержанная фотопроводимость (ФП) в области низких температур [1–5]. По мере понижения температуры процесс рекомбинации неравновесных носителей становится долговременным, так как одновременный переход двух электронов крайне маловероятен, а уровень, отвечающий одноэлектронным состояниям In^{2+} , расположен существенно выше дна зоны проводимости. Долговременные релаксационные процессы ответственны за накопление неравновесных носителей в разрешенных зонах, что обеспечивает высокую фоточувствительность образцов. Исследования ФП в терагерцовой области спектра показали, что красная граница практически отсутствует, а состояния, ответственные за генерационный процесс, привязаны к положению УФ [10,11].

Получение информации об энергетическом спектре примесных состояний существенно затрудняет почти полное отсутствие данных о спектральных зависимостях ФП. Как это ни парадоксально, но сложность измерения

спектров ФП связана именно с высокой фоточувствительностью образцов. В оптическом криостате фоновой подсветки от окон и других теплых частей криостата оказывается достаточно, чтобы перевести образец в состояние с высокой проводимостью, на фоне которой не удается зарегистрировать фотоотклик. Использование метода СВЧ-гашения [12] позволило измерить спектр ФП в структурах PbSnTe(In) [13], однако в спектре наблюдались лишь особенности, связанные с межзонным возбуждением. Можно также отметить работы [14,15], в которых были приведены фурье-спектры ФП при низких температурах в структурах PbSnTe(In). Однако в этих работах рассматривалось лишь межзонное поглощение и никакие субщелевые особенности не отмечались. Такие особенности удалось зарегистрировать лишь в спектрах отражения в PbSnTe(In) [16] и PbTe(Ga) [17].

В настоящей работе получены и анализируются спектры ФП пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, в которых уровень легирования индием оказался недостаточным для реализации высокоомного состояния при низких температурах. Состав твердых растворов $x \sim 0.25$ выбран с учетом оптимальных возможностей для практического использования, поскольку монокристаллические образцы этого состава обладают наиболее высокой фоточувствительностью.

2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии в ИФП СО РАН на подложке BaF_2 с ориентацией (111) [18]. Толщина пленки PbSnTe(In) составляла 1.9 мкм. Характеризация образцов проводилась с помощью исследования эффекта Холла при различных температурах и в условиях контролируемой подсветки. Из структур вытравливались холловские мостики с характерными размерами 200–500 мкм. Измерения проводились в металлической камере, полностью экранирующей образец от фонового излучения. Температура контролировалась с помощью термпары. Ток через образец составлял 1–10 мкА, напряженность магнитного поля 500 Э. Подсветка осуществлялась с помощью синего светодиода и миниатюрной лампы накаливания.

Спектры фотопроводимости измерялись в диапазоне температур 4.4–32.4 К с помощью фурье-спектрометра Bruker Vertex 70v. В качестве источника использовался глобар, в качестве светодетектора — Mylar Multilayer. Образцы размером 4×2 мм с полосковыми индиевыми контактами размещались в проточном криостате Oxford Instruments OptistatCF, который устанавливался в спектрометр так, чтобы образец находился в фокусе пучка излучения. В криостате использовались окна из полипропилена и лавсана. Дополнительно перед образцом размещался холодный фильтр из черного полиэтилена. На образец подавалось напряжение смещения ~ 0.4 В. Для дополнительной подсветки использовался синий светодиод. Рабочий диапазон системы составлял $30\text{--}680 \text{ см}^{-1}$, спектральное разрешение 4 см^{-1} .

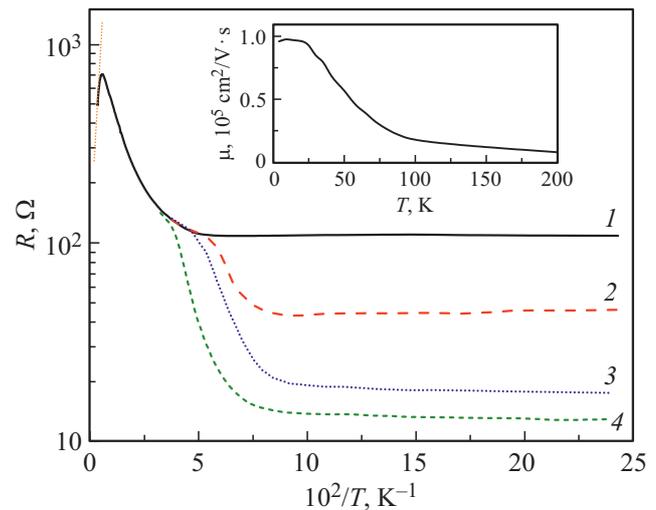


Рис. 1. Зависимости сопротивления образца PbSnTe(In) от обратной температуры, полученные в темновых условиях (кривая 1) и при различных уровнях подсветки (кривые 2–4). Большой номер соответствует более сильной подсветке. На вставке показана характерная температурная зависимость подвижности.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления, полученные в темновых условиях и при различных уровнях подсветки миниатюрной лампой накаливания (кривые 2–4). В высокотемпературной области при $T > 180$ К наблюдается активационный участок, который соответствует области собственной проводимости. Энергия активации, определенная по наклону линейного участка кривой на рис. 1, составляет $E_a \approx 54$ мэВ (435 см^{-1}). При $T < 150$ К наблюдается падение сопротивления, связанное с ростом подвижности (см. вставку на рис. 1), продолжающееся до ~ 22 К, после чего сопротивление выходит на постоянный уровень, зависящий от уровня подсветки.

Измерения эффекта Холла показали, что образцы имеют n -тип проводимости во всем диапазоне исследуемых температур. Концентрация электронов при низких температурах ($T < 10$ К) в темновых условиях составляет 10^{16} см^{-3} . Таким образом, УФ в исследуемых образцах находится в зоне проводимости. Подвижность при низких температурах составляет $\sim 100\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. При низких температурах $T < 25$ К сопротивление образцов заметно падает при воздействии внешней подсветки как лампой накаливания, так и синим светодиодом. Как показывают холловские измерения, это обусловлено увеличением концентрации электронов вплоть до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в зависимости от уровня подсветки.

Измерения кинетики релаксации после выключения подсветки показывают, что характер релаксации существенно отличается от экспоненциального. Можно условно выделить „быструю“ компоненту, с характерным временем порядка десятков миллисекунд, и „медленную“ компоненту, с характерным временем порядка

десятка секунд. Отметим, что уменьшение характерного времени релаксации ФП наблюдалось ранее при увеличении доли индия в образцах с *n*-типом проводимости [19] или же при переходе к *p*-типу проводимости [2]. Однако в нашем случае наличие „быстрой“ компоненты релаксации связано с меньшим уровнем легирования индием. Наличие „быстрой“ компоненты позволило зарегистрировать спектры фотопроводимости при низких температурах. Результаты измерений спектров фотопроводимости в диапазоне температур 4.4–32.4 К показаны на рис. 2.

В спектрах наблюдаются как особенности, связанные с межзонным возбуждением, так и субщелевые особен-

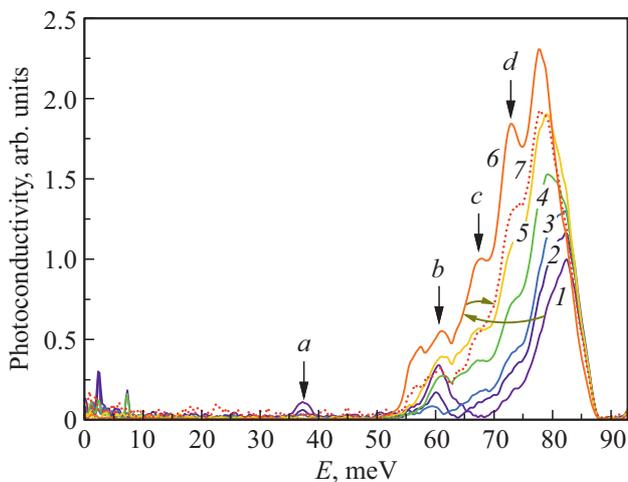


Рис. 2. Спектры фотопроводимости образца PbSnTe(In) при различных температурах (К): 1 — 4.4, 2 — 11, 3 — 12, 4 — 15, 5 — 17.1, 6 — 25, 7 — 32.4. С ростом температуры край межзонного поглощения сдвигается в сторону меньших энергий ($4.4 < T < 25$ К), а затем наоборот ($T > 25$ К). Буквами обозначены наблюдаемые субщелевые особенности в спектрах.

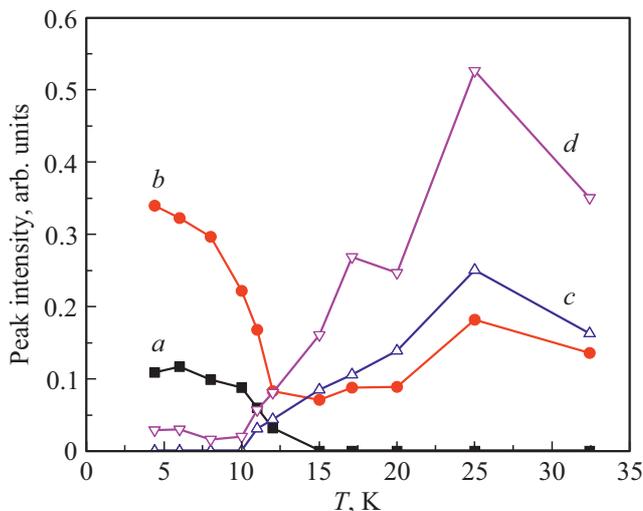


Рис. 3. Зависимость амплитуды наблюдаемых субщелевых особенностей спектров фотопроводимости образца PbSnTe(In) от температуры. Буквы соответствуют обозначениям особенностей на рис. 2.

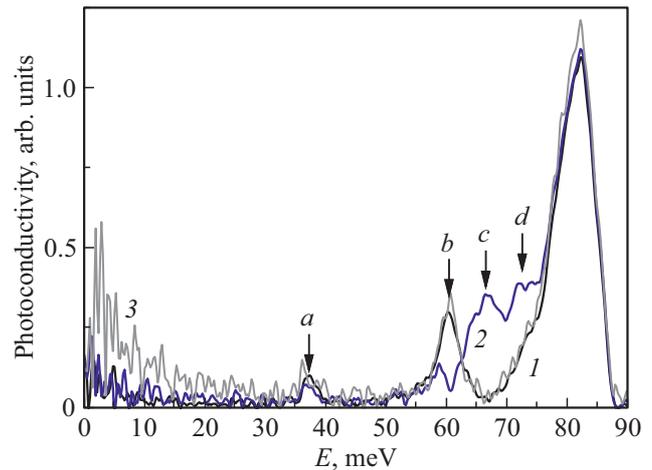


Рис. 4. Спектры фотопроводимости образца PbSnTe(In) при $T = 8$ К при наличии и отсутствии дополнительной подсветки синим светодиодом: 1 — до включения диода, 2 — при работающем диоде, 3 — после выключения диода.

ности с максимумами на 37.8 мэВ (*a*) и 60.6 мэВ (*b*). Кроме этого на фоне края межзонного поглощения наблюдаются особенности на 67.3 мэВ (*c*) и 73 мэВ (*d*). Отметим, что увеличение температуры сначала приводит к сдвигу красной границы межзонного поглощения в сторону меньших энергий (влево), и лишь при $T > 25$ К направление сдвига меняется.

Положение субщелевых особенностей с ростом температуры практически не изменяется, но меняется их интенсивность (рис. 3). В частности, интенсивности пиков *a* и *b* с ростом температуры убывают, однако пик *A* полностью исчезает при $T > 12$ К, в то время как интенсивность пика *b* остается постоянной при $T > 12$ К и даже увеличивается при $T > 22$ К. Пики *c* и *d*, напротив, при низких температурах практически не проявляются, однако при $T > 11$ К начинается резкий рост их интенсивности. Таким образом, видно, что при $T \approx 11$ –12 К происходит качественное изменение поведения субщелевых особенностей.

Дополнительная подсветка синим светодиодом также приводит к перестройке спектра фотопроводимости. На рис. 4 представлены спектры ФП, полученные без дополнительной засветки образца и при подсветке синим светом. Видно, что положение края межзонного поглощения практически не изменилось. В то же время подсветка привела к значительному ослаблению пика *b* и возгоранию пиков *c* и *d*. Интенсивность пика *a* от подсветки не зависела. После выключения подсветки образец возвращался в исходное состояние.

4. Обсуждение результатов

Энергия активации, полученная из гальваномагнитных измерений в области высоких температур, практически совпадает с шириной запрещенной зоны твердого рас-

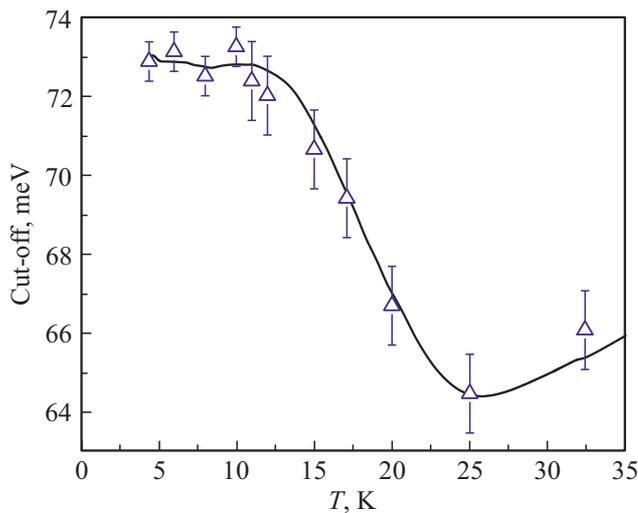


Рис. 5. Зависимость положения красной границы межзонного поглощения от температуры в образце $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$. Точки — экспериментальные данные, линия — рассчитанная зависимость для состава $x = 0.246$ при температурной зависимости концентрации, соответствующей кривой 4 на рис. 1.

твора состава $x \approx 0.25$ [1]. Данная энергия хорошо коррелирует со значением E_g , полученным из анализа спектров ФП. На рис. 5 показана зависимость красной границы межзонного поглощения от температуры. При повышении температуры от 4.2 К красная граница сдвигается в сторону меньших энергий. Это связано с ускорением процессов рекомбинации неравновесных носителей заряда и уменьшением энергии Ферми, а следовательно, с уменьшением вклада эффекта Бурштейна–Мосса (см. также [15]). Дальнейший рост температуры ($T > 25$ К) приводит к сдвигу красной границы в сторону больших энергий (рис. 5), что вызвано увеличением ширины запрещенной зоны [20].

Для определения численных значений ширины запрещенной зоны из спектров фотопроводимости использовались следующие данные.

1. Эмпирическая зависимость ширины запрещенной зоны от состава и температуры из работы [21].

2. Теоретическая зависимость положения уровня Ферми от концентрации, рассчитанная из Кейновского закона дисперсии [22]. Красная граница (рис. 5) в данном случае определяется суммой ширины запрещенной зоны и удвоенного положения уровня Ферми относительно края зоны проводимости, поскольку для оценки мы полагаем зону проводимости и валентную зону зеркальными (см. рис. 6, а).

3. Экспериментально определенные зависимости концентрации от температуры при различных уровнях подсветки (см. рис. 1).

Подгоночными параметрами выступал состав твердого раствора x и выбор температурной зависимости концентрации. Наилучшее согласие (рис. 4) было достигнуто при $x = 0.246$ и выборе температурной зависимости концентрации при уровне подсветки, соответствующем

кривой 4 на рис. 1. При этом ширина запрещенной зоны составила $E_g = 56.5$ мэВ, что соответствует данным, полученным из транспортных измерений. Соответствующая концентрация при $T = 4.2$ К составляет $3.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. УФ при этом расположен на 8 мэВ выше дна зоны проводимости.

Обратимся теперь к субщелевым особенностям спектров фотопроводимости.

Для указанного состава твердого раствора стабилизация УФ должна происходить внутри запрещенной зоны, т. е. в темновых условиях должно реализовываться полужонизирующее состояние системы [1–3]. Экспериментально же в темновых условиях при низких температурах наблюдается состояние системы с УФ, находящимся в зоне проводимости, на несколько мэВ выше ее дна (рис. 6, а).

Причина данного противоречия, по всей видимости, заключается в том, что количество введенного индия недостаточно для стабилизации УФ, поскольку имеется значительное количество дефектов роста, формирующих резонансные состояния в зоне проводимости, что в свою очередь приводит к появлению значительной концентрации „невымерзающих“ электронов. В такой ситуации все примесные атомы индия находятся в зарядовом состоянии In^+ . Соответствующий энергетический уровень располагается вблизи середины запрещенной зоны. Тогда можно связать яркую особенность b в спектрах фотопроводимости с электронными переходами с уровня In^+ на резонансное метастабильное электронное состояние, располагающееся в зоне проводимости на расстоянии 30 мэВ выше ее края. Пик a в этом случае соответствует электронным переходам с состояния In^+ в зону проводимости (на уровень Ферми) (рис. 6, а).

Рост температуры приводит к одновременному уменьшению интенсивности обоих пиков a и b (рис. 3), что может быть связано с увеличением темпов рекомбинации носителей из зоны проводимости. Одновременно с этим при повышении температуры более 11 К начинают „возгораться“ пики c и d . Также данные особенности начинают проявляться и при более низкой температуре в условиях подсветки синим светом (рис. 4). Транспортные измерения показывают, что подсветка синим светом приводит к увеличению концентрации электронов в образце, однако, как видно из рис. 4, не приводит к сдвигу красной границы межзонного поглощения. Можно предположить, что подсветка синим светом оказывает влияние только на приповерхностный слой образца, поскольку глубина проникновения синего света составляет доли микрона. Свет же с энергией близкой к краю поглощения проходит через весь слой PbSnTe , поэтому межзонное поглощение в спектре ФП определяется всем „объемом“ эпитаксиальной пленки. Поэтому естественно связать пики c и d с некоторыми поверхностными электронными состояниями.

Можно предположить, что такие состояния находятся близко к краю зоны проводимости (состояния X на рис. 6, б). На поверхности также существует изгиб зон,

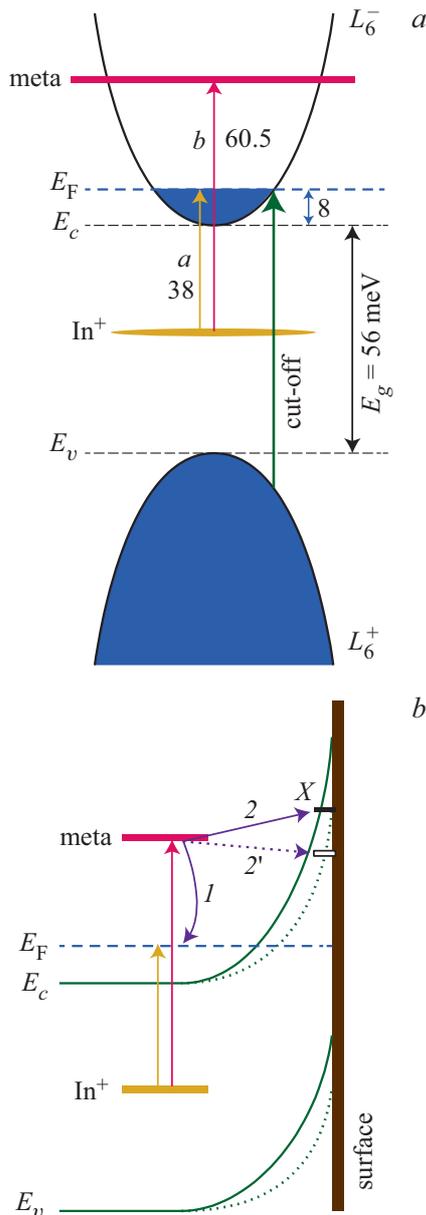


Рис. 6. *a* — энергетическая диаграмма, иллюстрирующая наблюдаемые в спектрах фотопроводимости переходы. Все энергии указаны в мэВ. cut-off — положение красной границы межзонного поглощения, meta — метастабильный электронный уровень. *b* — структура зон и положение уровней вблизи поверхности образца. Пунктиром указано изменение зон при подсветке синим светом. Цифрами обозначены возможные пути ухода электрона с метастабильного уровня.

что приводит к тому, что эти состояния оказываются существенно выше по энергии, чем УФ, и на несколько мэВ выше, чем метастабильный уровень.

Соответственно, электрон из метастабильного состояния может оказаться в зоне проводимости (путь 1 на рис. 6, *b*), а может перейти на поверхностное состояние x , и не дать вклад в проводимость (путь 2 на рис. 6, *b*). Так как состояние X находится несколько выше

по энергии, чем метастабильный уровень, то вероятность электрона уйти по пути 2 будет увеличиваться с ростом температуры. Это и наблюдается экспериментально: увеличение температуры приводит к росту „поверхностных“ переходов *c* и *d* при одновременном уменьшении интенсивности пика *b*.

Подсветка синим светодиодом приводит к уменьшению изгиба зон за счет увеличения электронной концентрации в поверхностном слое (рис. 6, *b*). В результате состояние X оказывается ниже по энергии, чем метастабильный уровень, поэтому для электрона путь 2' оказывается выгоднее, чем путь 1. Это может приводить к значительному уменьшению интенсивности пика *b* и возгоранию пиков *c* и *d* за счет заселения состояний X при подсветке синим светом (рис. 4).

5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что спектры быстрой части фотопроводимости в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ определяются совокупностью межзонных переходов, переходов между примесными состояниями и разрешенными зонами, а также электронными переходами с поверхностных состояний в зону проводимости. Обнаружено, что дополнительная коротковолновая подсветка существенно перестраивает спектр субщелевой фотопроводимости, что связывается с неоднородным по объему фотовозбуждением.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-02-00795, 17-02-00575).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [2] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172** 875 (2002).
- [3] Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **80**, 1439 (2004).
- [4] Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, А.М. Гаськов, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **17**, 87 (1983).
- [5] С.А. Белоконь, Л.Н. Верещагина, И.И. Иванчик, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **26**, 264 (1992).
- [6] E.P. Skipetrov, O.V. Krulevckaya, L.A. Skipetrova, E.I. Slynko, V.E. Slynko. Appl. Phys. Lett., **105**, 022101 (2014).
- [7] N. Romcevic, J. Trajic, T.A. Kuznetsova, M. Romcevic, M. Hadzic, D.R. Khokhlov. J. Alloys Comp., **442**, 324 (2007).
- [8] E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, E.I. Slynko, Y.K. Vygranenko. Phys. Rev. B, **59**, 12928 (1999).
- [9] I.I. Ivanchik, D.R. Khokhlov, A.V. Morozov, A.A. Terekhov, E.I. Slyn'ko, V.I. Slyn'ko, A. de Visser, W.D. Dobrowolski. Phys. Rev. B, **61**, R14889 (2000).

- [10] А.В. Галеева, Л.И. Рябова, А.В. Никорич, С.Д. Ганичев, С.Н. Данилов, В.В. Бельков, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **91**, 37 (2010).
- [11] Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **184**, 1033 (2014).
- [12] В.А. Akimov, D.R. Khokhlov. Semicond. Sci. Technol., **8**, S349 (1993).
- [13] А.В. Иконников, В.И. Черничкин, Д.А. Акопян, В.С. Дудин, Д.Е. Долженко, А.В. Никорич, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Физика низких температур, **45**, 165 (2019).
- [14] А.Н. Акимов, А.Э. Климов, С.В. Морозов, С.П. Супрун, В.С. Эпов, А.В. Иконников, М.А. Фадеев, В.В. Румянцев. ФТП, **50**, 1713 (2016).
- [15] А.Н. Акимов, А.Э. Климов, Н.С. Пашин, А.С. Ярошевич, М.Л. Савченко, В.С. Эпов, Е.В. Федосенко. ФТП, **51**, 1574 (2017).
- [16] N. Romcevic, Z.V. Popovic, D.R. Khokhlov, A.V. Nikorich, W. Konig. Phys. Rev. B, **43** 6712 (1991).
- [17] N. Romcevic, M. Romcevic, I. Ivanchik, D. Khokhlov. Infr. Phys. Techn., **40** 453 (1999).
- [18] А.Э. Климов, В.Н. Шумский. *Матричные фотоприемные устройства* (Новосибирск, Наука, 2001).
- [19] Б.А. Акимов, А.В. Албул, А.В. Никорич, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **18**, 1778 (1984).
- [20] H. Preier. Appl. Phys., **20**, 189 (1979).
- [21] W. Anderson. IEEE J. Quant. Electron., **13**, 532 (1977).
- [22] G. Nimtz, B. Schlicht. *Narrow-gap lead salts*. In Narrow-Gap Semiconductors, v. 98 of Springer Tracts in Modern Physics. Pt 1 (Springer Verlag, Heidelberg–Berlin, 1983).

Редактор Г.А. Оганесян

Features of the impurity photoconductivity spectra of PbSnTe(In) epitaxial films with temperature changes

A.V. Ikonnikov¹, V.I. Chernichkin¹, V.S. Dudin¹,
D.A. Akopian¹, A.N. Akimov¹, A.E. Klimov^{2,3},
O.E. Tereshchenko^{2,4}, L.I. Ryabova¹, D.R. Khokhlov^{1,5}

¹ Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

² Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

³ Novosibirsk State Technical University,
630073 Novosibirsk, Russia

⁴ Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

⁵ Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract The photoconductivity spectra of PbSnTe(In) epitaxial films were studied by Fourier-transform spectroscopy in the far infrared range at temperatures from 4.2 to 32.4 K. In addition to the interband transitions, sub-gap features associated with the excitation of impurity-defect states were found in the spectra. The evolution of the spectra with temperature and additional illumination is traced.