

УДК 621.315.592

ДОЛГОВРЕМЕННАЯ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $PbSe/BaF_2$, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

В. Т. Трофимов, Ю. Г. Селиванов, Е. Г. Чижевский, Г. З. Аббасов

В эпитаксиальных слоях $PbSe/BaF_2$ обнаружена долговременная компонента сигнала фотопроводимости с термоактивационной зависимостью времени релаксации от температуры, имеющая красную границу, равную примерно половине ширины запрещенной зоны селенида свинца. Эта компонента связывается с захватом носителей на глубокие поверхностные состояния и приповерхностным изгибом зон.

Долговременная фотопроводимость (ФП) с временем релаксации много больше времени прямой межзонной рекомбинации ($\leq 10^{-7}$ с) в полупроводниках A^4B^6 подробно изучалась только для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0 - 0,3$) легированного индием [1, 2], галлием [3], а также в нелегированных образцах п-типа проводимости с низкой ($< 10^{16}$ см $^{-3}$) концентрацией носителей [4]. Времена жизни неравновесных носителей при этом составляли от десятков мкс до десятков часов. Наиболее последовательно эти явления объяснялись с помощью модели двухэлектронного захвата на ян-теллеровский центр, формируемый вакансией халькогена или комплексом вакансия-примесь [5]. Насколько нам известно, данные о долговременной релаксации неравновесных носителей в монокристаллическом $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в литературе отсутствуют. В настоящей работе сообщается о наблюдении на эпитаксиальных слоях $PbSe$ ФП с временем релаксации более 10^{-2} с, имеющим сильную температурную зависимость.

Эпитаксиальные слои $PbSe$ п- и р-типа проводимости толщиной 0,05 - 3 мкм выращивались на установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) ЭП-1201 на сколотых или полированных подложках BaF_2 (111). Использовались как нелегированные, так и легированные висмутом (п-тип) слои. Концентрация и подвижность носителей при

$T = 77 \text{ K}$ составляли соответственно $(2 - 20) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $(2 - 20) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Измерения ФП проводились в интервале температур $4,2 - 200 \text{ K}$ при импульсном возбуждении излучением полупроводниковых лазеров или светодиодов с длинами волн $0,8 - 15 \text{ мкм}$. Сигнал после усиления широкополосным усилителем регистрировался цифровым запоминающим осциллографом С9-8, а затем передавался в компьютер IBM-PC/AT для накопления и обработки.

Форма сигнала фотоответа зависела от энергии кванта и мощности возбуждения. При энергии кванта $h\nu$ больше ширины запрещенной зоны $PbSe$ сигнал состоял из двух компонент (рис. 1). Первая коротковременная компонента имела время релаксации $\tau_1 < 10^{-6} \text{ с}$, вторая долговременная компонента — $\tau_2 = 10^{-2} - 10^{-6} \text{ с}$. При увеличении мощности излучения до $\simeq 10^{14} \text{ фотон/см}^2 \cdot \text{импульс}$ амплитуда долговременной компоненты насыщалась и продолжался рост амплитуды только коротковременной компоненты. Красная граница ФП для первой компоненты сигнала примерно совпадала с величиной запрещенной зоны селенида свинца $E_g(PbSe)$, для второй компоненты при $T = 4,2 \text{ K}$ ФП наблюдалась вплоть до энергии кванта, равной $\simeq E_g(PbSe)/2$.

При слабом возбуждении (когда отсутствует насыщение амплитуды второй компоненты сигнала) величина τ_2 быстро уменьшалась от 10^{-2} до 10^{-6} с при повышении температуры от 10 до 50 K , зависимость $\tau_2(T)$ носила термоактивационный характер $\tau_2 = \tau_\infty \exp(W/kT)$ с энергией активации $W \simeq 30 \text{ мэВ}$, которая в первом приближении не зависела от энергии кванта возбуждения (рис. 2). Отношение амплитуд A_2/A_1 для второй и первой компонент сигнала увеличивалось с уменьшением толщины слоя приблизительно как $1/d$. Форма сигнала ФП и зависимость времени релаксации от температуры была аналогичной для образцов *n*- и *p*-типа, нелегированных и легированных Bi , что существенно отличало их от эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Sn_xTe$, в которых долговременная релаксация наблюдалась только при *n*-типе проводимости.

Причиной возникновения долговременной компоненты сигнала ФП в относительно тонких эпитаксиальных слоях может быть пространственное разделение неравновесных электронов и дырок в области приповерхностного изгиба зон, который возникает из-за захвата носителей на поверхностные состояния. Известно, что кислород на поверхности полупроводников A^4B^6 является акцепторным центром, захват электронов на центр приводит к возникновению обедненного слоя в образцах *n*-типа [6, 7]. Действительно, преднамеренное окисление образцов $PbSe$ при $T \simeq 200^\circ \text{C}$ в течение двух часов приводило к увеличению A_2/A_1 в несколько раз.

Для защиты поверхности от кислорода были изготовлены слои, на поверхность кото-

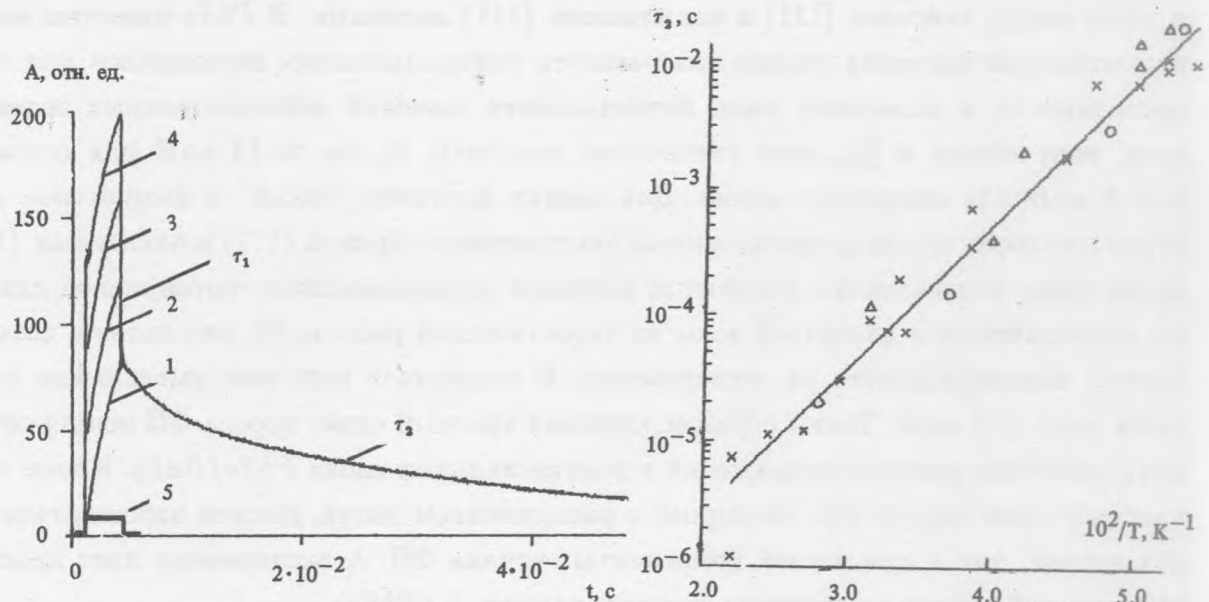


Рис. 1. Форма сигнала фотоотклика для образца $p\text{-PbSe}/\text{BaF}_2$ с $p = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $d = 0,7 \text{ мкм}$ при изменении мощности возбуждения Q . Для кривых 1-4 Q последовательно увеличивалась на одну и ту же величину $\Delta Q \simeq 2 \cdot 10^{14} \text{ фотон/см}^2 \cdot \text{импульс}$. Кривая 5 изображает импульс возбуждения. Энергия кванта $h\nu = 1,38 \text{ эВ}$. $T = 10 \text{ К}$.

Рис. 2. Зависимость времени релаксации τ_2 второй компоненты сигнала ФП от обратной температуры при возбуждении эпитаксиального слоя $n\text{-PbSe}/\text{BaF}_2$ толщиной $d = 1,9 \text{ мкм}$ с $n = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ излучением с энергией кванта: $h\nu = 1,38 \text{ эВ}$ (x); 240 мэВ (o); 150 мэВ (Δ). $W = 24 \text{ мэВ}$.

рых непосредственно в установке МЛЭ после полного остывания подложки напылялся слой Se толщиной около 150 \AA . Это также приводило к возрастанию отношения A_2/A_1 . Полученные результаты показывают, что долговременная компонента сигнала ФП обусловлена поверхностью эпитаксиального слоя, причем влияние кислорода на состояние поверхности является сходным с избытком на ней селена. Возникновение акцепторных центров на поверхности PbSe может объяснить долговременную компоненту сигнала ФП только в слоях n -типа проводимости с обедненным приповерхностным слоем. Однако вторая компонента сигнала наблюдается на образцах как p - так и n -типа проводимости, причем на слоях $n\text{-PbSe}(\text{Bi})$ толщиной $d \simeq 700 \text{ \AA}$, в которых уже не может образоваться слой с инверсной проводимостью на поверхности.

Причиной красного сдвига на слоях с ориентацией (111) может быть уменьшение ширины запрещенной зоны в результате упругих напряжений, а также снятие выро-

ждения между основной (111) и наклонными $\{11\bar{1}\}$ долинами. В $PbSe$ известны экспериментальные значения только для разности деформационных потенциалов для зоны проводимости и валентной зоны. Использование значений деформационных потенциалов, полученных в [8], дает увеличение величины E_g на $\simeq 13$ мэВ для основной и $\simeq 4$ мэВ для наклонных долин. Для оценки величины "косой" в импульсном пространстве щели между расщепленными экстремумами прямой (111) и наклонных $\{11\bar{1}\}$ долин нами использованы расчетные значения деформационных потенциалов для зоны проводимости и валентной зоны из теоретической работы [9], результаты которой хорошо подтверждаются на эксперименте. В результате получено уменьшение косой щели всего $\simeq 2$ мэВ. Таким образом, сильный красный сдвиг порога ФП нельзя объяснить наличием упругих напряжений в эпитаксиальных слоях $PbSe/BaF_2$. Кроме того, красный сдвиг порога ФП, связанный с расщеплением долин, должен наблюдаться как для второй, так и для первой компоненты сигнала ФП. А эксперимент дает красную границу для первой компоненты сигнала, равную $E_g(PbSe)$.

Мы объясняем полученные экспериментальные результаты существованием на поверхности $PbSe$ глубоких поверхностных состояний вблизи середины запрещенной зоны с плотностью $\sim 10^{12}$ см⁻², которые могут как принимать, так и отдавать электроны, в зависимости от положения уровня Ферми. Это могут быть два близко расположенных состояния: акцепторное (верхнее) и донорное (нижнее), или одно многозарядное состояние, аналогичное ян-теллеровскому центру в $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Захват основных носителей на эти состояния приводит к приповерхностному изгибу зон и образованию обедненного слоя вблизи поверхности полупроводника как n- так и p-типа проводимости. При достаточной плотности поверхностных состояний они могут осуществлять пиннинг уровня Ферми на поверхности. Такие состояния используются для объяснения приповерхностного изгиба зон в Si и $GaAs$ [10]. Долговременная ФП объясняется возбуждением носителей основного типа (электронов для n-типа и дырок для p-типа) с поверхностного уровня, которые затем благодаря изгибу зон уходят от поверхности, что увеличивает время их релаксации. Поскольку неравновесные носители разделены потенциальным барьером, то зависимость времени жизни от температуры носит активационный характер. Быстрое насыщение долговременного сигнала связано с малой плотностью поверхностных состояний и уменьшением изгиба зон по мере изменения их зарядового состояния (рис. 1).

Природа поверхностных состояний может быть связана с избытком Se на поверхности эпитаксиального слоя. Возможно, что влияние кислорода на возникновение глубоких

поверхностных состояний происходит через окисление свинца (который имеет большую электроотрицательность) и обогащение поверхностного слоя селеном, к этому же приводит напыление селена на поверхность. По своему энергетическому положению введенные поверхностные состояния похожи на состояния, вводимые для объяснения спектров поглощения и гальваномагнитных явлений в объемном $PbSe$ [11 – 13]. Возможно, что эти состояния проявляются в процессе ФП только в области обедненного приповерхностного слоя с пространственным разделением носителей.

Имеющихся экспериментальных данных пока недостаточно для детального количественного описания процесса ФП. Требуется подробное измерение спектра ФП для образцов *p*- и *r*-типа проводимости. Однако, качественная картина процесса получается непротиворечивой.

Авторы выражают благодарность Мационашвили Б. Н. и Оськиной С. И. за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект N 92-02-2233).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вул Б. М. и др. Письма в ЖЭТФ, **29**, N 1, 21 (1979).
- [2] Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Рябова Л. И., Саковшин В. В. ЖЭТФ, **87**, N 4, 1349 (1984).
- [3] Белогорохов А. И., Слынько Е. И., Хохлов Д. Р. Письма в ЖТФ, **25**, N3, 207 (1992).
- [4] Вул Б. М., Воронова И. Д., Гришечкина С. П., Рагимова Т. Ш. Письма в ЖЭТФ, **33**, N 6, 346 (1981).
- [5] Засавицкий И. И., Мационашвили Б. Н., Панкратов О. А., Трофимов В. Т. Письма в ЖЭТФ, **42**, N 1, 3 (1985).
- [6] Grandke T., Cardona M. Surface Science, **92**, no. 2/3, 385 (1980).
- [7] Jensen J. D., Schoolar R. B. J. Vac. Sci. Technol., **13**, no. 4, 920 (1976).
- [8] Valeiko M. V., Zsavaitskii I. I., Matveenko A. V., Matsonashvili B. N. Superlattices and Microstructures, **9**, no. 2, 195 (1991).
- [9] Rabi S. Phys. Rev., **167**, no. 3, 801 (1968).
- [10] Tersoff J. J. Vac. Sci. Technol., **B3**, 1157 (1985).
- [11] Lischka K., Preier H. Phys. Stat. Sol. (b), **101**, no. 2, K129 (1980).

- [12] Копыловский Б. Д., Кучеренко И. В., Свистов А. Е. ФТТ, 21, N 11, 2049 (1987).
[13] Вейс А. Н., Прокофьева Л. В. ФТП, 20, N 1, 160 (1986).

Поступила в редакцию 10 января 1994 г.