

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА ГЕТЕРОПЕРЕХОДА  $Pb_{1-x}Mn_xTe/PbTe$ 

В. Т. Трофимов, Г. З. Аббасов, Г. Спрингхольц, Г. Бауэр,<sup>1</sup>  
И. И. Засавицкий

Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, 117924, Москва, Россия

(Получена 16 февраля 1993 г. Принята к печати 26 февраля 1993 г.)

Измерены спектры и кинетика фотопроводимости гетероструктуры  $n-Pb_{1-x}Mn_xTe/p-PbTe/VaF_2$  ( $x \approx 0.02$ ) при пропускании тока вдоль гетероперевода. Сигнал фототока содержит две долговременные компоненты, одна из которых имеет термоактивационную зависимость времени релаксации от температуры. Красная граница фотопроводимости имеет длинноволновый сдвиг по сравнению с линией фотолюминесценции. На основании экспериментальных данных построена энергетическая диаграмма гетероперевода, в которой разрыв зон величиной  $\sim 68$  мэВ приходится на зону проводимости.

**Введение.** Мп в PbTe и образование твердого раствора  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  приводят к двум основным эффектам: 1) сильно возрастает ширина запрещенной зоны  $E_g$  ( $dE_g/dx = 3.4$  эВ [<sup>1, 2</sup>] при изменении постоянной решетки  $da/dx = -0.5$  Å [<sup>3</sup>]), 2) в магнитном поле необычно изменяется энергетический спектр носителей заряда благодаря их обменному взаимодействию с электронами магнитных ионов марганца [<sup>4-6</sup>]. Таким образом, Мп можно использовать для создания барьерных слоев в гетеропереводах на основе  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и спиновых сверхрешеток. При этом свойствами таких структур можно управлять с помощью магнитного поля и температуры.

Для построения энергетических диаграмм гетеропереходов необходимы данные по зависимости положения краев зон от состава. Сведения о величине электронного сродства для узкозонных полупроводников практически отсутствуют, а если и приводятся такие данные, то точность определения его величины относительно невелика. Измерение кинетики и спектров фотопроводимости (ФП) позволяет определить разрывы зон с относительной точностью, достаточной для узкозонных полупроводников.

В настоящей работе на основе данных, полученных из измерений спектров и кинетики фотопроводимости гетероперевода  $n-Pb_{1-x}Mn_xTe/p-PbTe$ , построена его энергетическая диаграмма.

## Техника эксперимента

Гетеропереходы  $n-Pb_{1-x}Mn_xTe/p-PbTe$  выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии [<sup>7</sup>] на сколотых плоскостях (111)  $VaF_2$ . Первым наносился слой  $p-PbTe$ , затем — слой  $n-Pb_{1-x}Mn_xTe$ . Холловские измерения проводились на специально изготовленных контрольных слоях. Концентрация и подвижность носителей заряда при  $T = 77$  К составляли: в  $PbTe - n \approx 2.0 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>,  $\mu = 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с; в  $PbMnTe - n = 1.6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>,  $\mu \approx 6 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/В·с. Содержание марганца, определенное методом рентгеноструктурного анализа составляло  $x \approx 0.02$ , из фотолюминесценции —  $x \approx 0.018$ .

<sup>1</sup> Университет в г. Линц, Австрия.

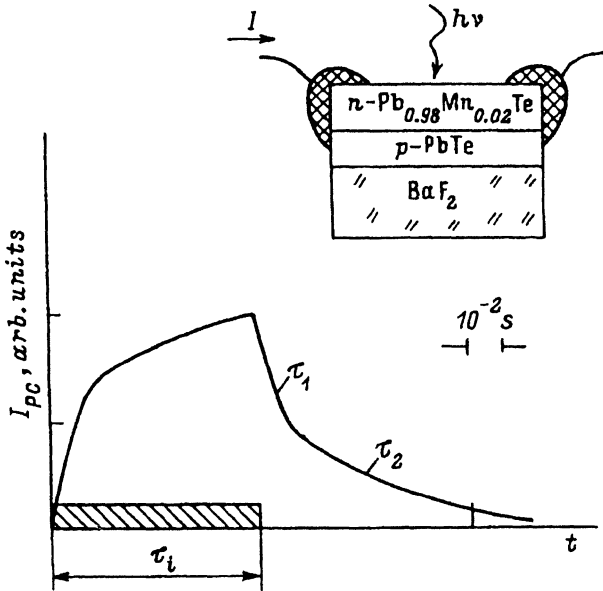


Рис. 1. Форма сигнала фототовета  $I_{PC}$  гетероструктуры  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/p\text{-PbTe}$  ( $x=0.02$ ) при  $T=60$  К.  $\tau_i$  — длительность светового импульса. На вставке — схематическое изображение структуры.

Фотопроводимость измерялась при протекании тока  $I$  вдоль структуры (рис. 1) в интервале температур  $T=4.2\div 150$  К. Контакты изготавливались на торцах выколотого образца размером  $6 \times 1$  мм и тщательно экранировались. При измерении кинетики ФП возбуждение сигнала осуществлялось излучением от импульсных инжекционных лазеров с варьируемыми длиной волны ( $\lambda=0.8\div 10$  мкм) и длительностью импульса ( $\tau_i=10^{-6}\div 10^{-3}$  с). Темновой ток выбирался от 0.1 до 1 мА. Сигнал усиливался широкополосным усилителем с полосой  $10^2\div 10^6$  Гц. Время релаксации определялось на полувысоте кривой спада для каждой составляющей сложного сигнала.

При измерении спектра ФП на образец направлялось монохроматическое излучение (от штифта Нернста через монохроматор ИКМ-1) при частоте модуляции 600 Гц. Сигнал регистрировался селективным нановольтметром UNIPAN-232 В. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при возбуждении излучением YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера.

### Результаты измерений

Измерения проводились на двух гетероструктурах, различающихся толщиной эпитаксиальных слоев. Наиболее яркий эффект долговременной релаксации ФП наблюдался на гетероструктуре с толщинами слоев PbTe и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  соответственно 0.46 и 0.76 мкм. Для получения воспроизводимых результатов после выкальвания и пайки контактов выбирались образцы с тщательно закороченными на торцах гетероструктуры слоями (рис. 1, вставка). Фотовольтаический сигнал при закрытых контактах не наблюдался. Отсутствие долговременной ФП на некоторых образцах связано, по-видимому, с утечкой неравновесных носителей заряда через проколы в  $p$ - $n$ -гетеропереходе. Однородность фототовета по площади выбранного образца проверялась с помощью диафрагмы диаметром  $\sim 0.2$  мм.

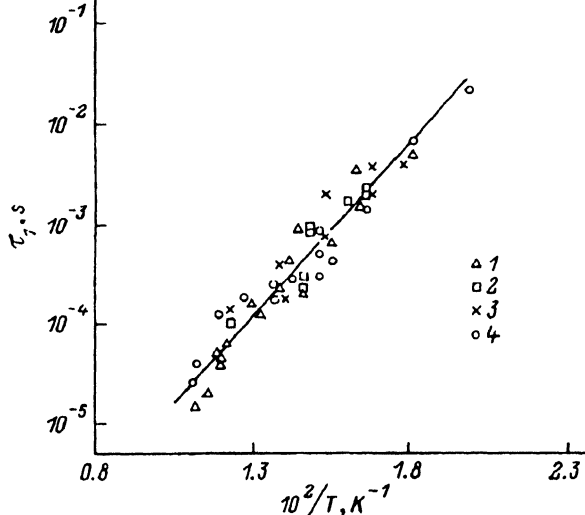


Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации  $\tau_1$  первой компоненты сигнала ФП при воздействии излучением с  $h\nu < E_g$  (PbMnTe) (1) и  $h\nu > E_g$  (PbMnTe) (2—4).  $h\nu$ , мэВ: 1 — 259, 2 — 284, 3 — 375, 4 — 1380.

В геометрии, использованной нами для измерения ФП, неравновесные носители заряда разделяются внутренним полем  $p$ — $n$ -гетероперехода, время их жизни резко возрастает, и при приложении внешнего смещения вдоль  $p$ — $n$ -гетероперехода они могут двигаться, создавая сигнал фотоответа с большим временем релаксации. Типичная форма сигнала приведена на рис. 1. На кривой релаксации можно выделить две составляющие сигнала, которые характеризуются разными временами спада  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Пороговая энергия фотона для возбуждения обеих составляющих одна и та же и примерно равна ширине запрещенной зоны PbTe.

Время спада первой составляющей зависит от температуры ( $T$ ) и уменьшается от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  с при увеличении  $T$  от 45 до 110 К. При этом зависимость  $\tau_1(T)$  имеет активационный характер  $\tau_1 = \tau_\infty \exp(W/kT)$  (рис. 2) с предэкспоненциальным множителем  $\tau_\infty \approx 4 \cdot 10^{-9}$  с и энергией активации  $W \approx 68 \pm 3$  мэВ. Зависимость  $\tau_1(T)$  не изменяется при варьировании энергии кванта возбуждения в широком интервале энергий  $E_g$  (PbTe)  $< h\nu < 1.38$  эВ.

Вторая составляющая имеет время спада  $\tau_2 \geq 10^{-3}$  с, слабо зависит от  $T$  и также не зависит от энергии кванта возбуждения  $h\nu$ . Соотношение между амплитудами сигналов второй и первой компонент  $A_2/A_1$  можно увеличить путем увеличения длительности импульса возбуждения  $\tau_i$ . Кроме того, это отношение возрастает при увеличении энергии кванта возбуждения до величины, большей, чем  $E_g$  (PbMnTe), и уменьшается при возбуждении со стороны слоя PbTe. Анализ кривой нарастания фотоответа также позволяет выделить две компоненты сигнала с временами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ .

На рис. 3 приведен спектр ФП гетероструктуры при  $T = 77$  К. При этой температуре времена релаксации составляют  $\tau_1 \sim 10^{-3}$  и  $\tau_2 \sim 10^{-2}$  с, поэтому при частоте модуляции 600 Гц спектр ФП фактически аналогичен спектру первой компоненты сигнала. Красная граница ФП соответствует 189 мэВ при  $T = 77$  К, что на 26 мэВ меньше  $E_g$  (PbTe) при данной температуре. Максимум амплитуды сигнала соответствует энергии фотона  $h\nu \approx E_g$  (PbMnTe).

В спектре фотолюминесценции (ФЛ) при возбуждении со стороны слоя PbTe наблюдались 2 линии излучения, характеризующие ширину запрещенной

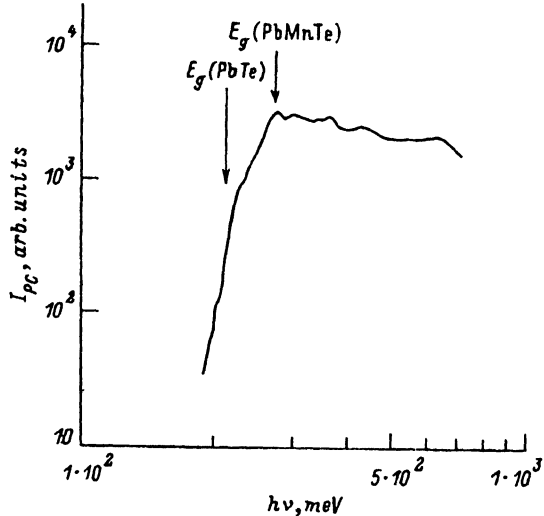


Рис. 3. Спектр сигнала ФП  $I_{PC}$  для первой компоненты при  $T = 77$  К и частоте модуляции 600 Гц.

зоны PbTe и  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ , соответственно 189 и 254 мэВ при  $T = 4.2$  К, 215 и 275 мэВ при  $T = 77$  К. На рис. 4 показана зависимость энергии линий от температуры. Интенсивность ФЛ была весьма слабой и наблюдалась только при мощностях накачки более  $10^3$  Вт/см<sup>2</sup>, при этом интенсивность линии PbTe была, как правило, на порядок больше интенсивности линии  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ . Величина  $dE_g/dT$  составляла  $4.5$  и  $3.7 \cdot 10^{-4}$  эВ/К соответственно для PbTe и  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ . Таким образом, разница между шириной запрещенной зоны PbTe и  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  уменьшается от  $\sim 65$  мэВ при  $T = 4.2$  К до  $\sim 60$  мэВ при  $T = 77$  К.

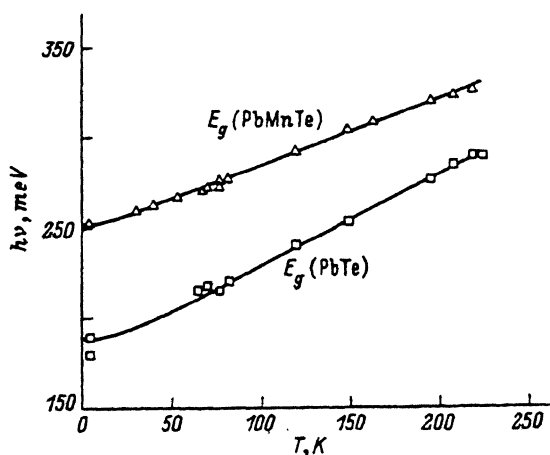


Рис. 4. Зависимость от температуры положения линий фотолуминесценции в спектре гетероструктуры  $Pb_{1-x}Mn_xTe/PbTe/BaF_2$  ( $x \approx 0.02$ ) при возбуждении излучением лазера  $YAG : Nd^{3+}$ . Возбуждение со стороны слоя PbTe.

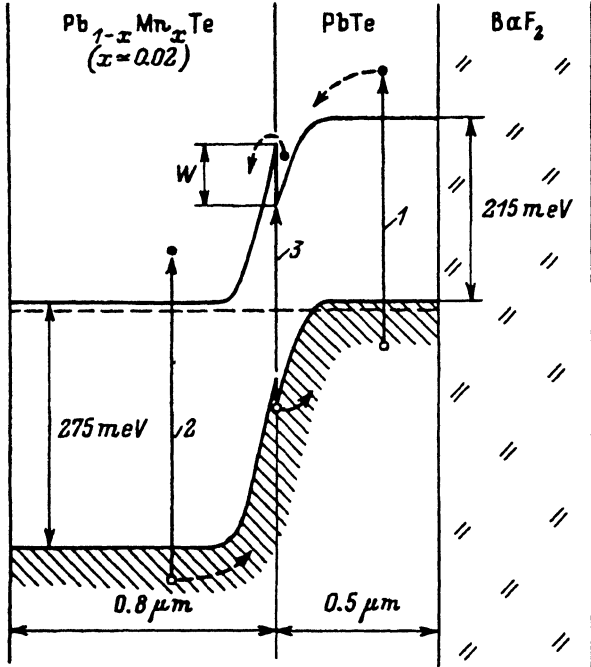


Рис. 5. Энергетическая диаграмма гетероперехода  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/p\text{-PbTe}/\text{BaF}_2$  ( $x = 0.22$ ) при  $T = 77$  К. Область объемного заряда составляет 0.20 и 0.16 мкм соответственно для слоев  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и  $p\text{-PbTe}$ .

### Обсуждение результатов

Долговременная фотопроводимость ( $\tau > 10^{-6}$  с) твердых растворов на основе PbTe может быть связана с глубокими состояниями [8] или с электронами и дырками, разделенными в координатном пространстве макроскопическими полями гетеропереходов, поверхностными изгибами зон и т. д. В PbTe глубокие состояния с большими временами жизни носителей ( $\tau > 10^{-3}$  с) до настоящего времени наблюдались только в легированном и нелегированном материале  $n$ -типа проводимости [9, 10], а в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  — только при сильном легировании материала индием [8] или галлием [11].

Следует отметить, что большие времена жизни неравновесных носителей и аномальная красная граница ФП (с энергией, почти в 2 раза меньшей ширины запрещенной зоны более узкозонного компонента) наблюдались нами ранее на сверхрешетках  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{Te}$ , что объяснялось ковариантным характером энергетической диаграммы [12]. Типичные величины энергетических барьеров в этом случае отличались от полученных в данной работе и составляли 20—30 мэВ.

Наблюдаемые особенности кинетики ФП могут быть обусловлены существованием  $p$ — $n$ -гетероперехода в структуре. Их можно объяснить на основе энергетической диаграммы, в которой почти весь разрыв зон приходится на зону проводимости (рис. 5). Диаграмма построена в предположении отсутствия поверхностных состояний и диполей на гетерогранице. Рассмотрим влияние энергии фотона на механизмы возбуждения сигнала ФП в гетероструктуре.

Если  $h\nu > E_g$  (PbMnTe), то неравновесные носители заряда генерируются в обоих слоях гетероперехода, при этом генерация в слое PbTe происходит за счет «хвоста» излучения, прошедшего слой  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , а при очень большой энергии фотона  $h\nu$  также за счет диффузии горячих электронов. Неравновесные дырки беспрепятственно (или через небольшой энергетический барьер  $\sim 10$  мэВ)

переходят в слой  $p$ -PbTe, а неравновесные электроны частично захватываются потенциальной ямой на гетерогранице, которая образуется в результате разрыва края зоны проводимости. Этот процесс будет более эффективным при освещении со стороны слоя PbTe. Утечку неравновесных носителей заряда через контакты замедляет высокое контактное сопротивление ( $\sim 10$  кОм). Наиболее вероятным процессом релаксации этих электронов является термоактивационный выброс в слой  $n$ -Pb $_{1-x}$ Mn $_x$ Te через барьер высотой  $W \approx 68$  мэВ. Поскольку электроны в Pb $_{1-x}$ Mn $_x$ Te имеют подвижность меньше, чем в PbTe, при переходе электрона в этот слой будет происходить уменьшение амплитуды сигнала. В результате будет наблюдаться спад сигнала ФП со временем  $\tau_1$ , зависимость от температуры которого будет иметь активационный характер.

При  $E_g$  (PbTe)  $< h\nu < E_g$  (PbMnTe) происходит генерация фотоносителей только в слое PbTe и все неравновесные электроны захватываются в потенциальную яму. В результате вклад первой компоненты в сигнал ФП увеличивается.

Таким образом, наблюдаемый в кинетике ФП потенциальный барьер  $W$  позволяет определить разрыв зон на гетерогранице с относительной высотой (около 3 мэВ) точностью. Используемый метод является одним из немногих дифференциальных методов определения разрывов зон в узкозонных полупроводниках.

Пространственно разделенные фотоносители — электроны в слое Pb $_{1-x}$ Mn $_x$ Te и дырки в слое PbTe — могут рекомбинировать за время  $\tau_2 > \tau_1$  с помощью туннельного механизма или через внешние цепи за счет разряда емкости  $p$ - $n$ -перехода. В этом случае температурная зависимость  $\tau_2$  ( $T$ ) будет слабой. Из-за большой величины потенциального барьера ( $\sim 0.2$  эВ) рекомбинация таких носителей заряда через активацию будет происходить при высокой температуре, когда сигнал ФП становится слишком слабым для наблюдения.

Отсутствие сигнала ФП с временем релаксации  $\leq 10^{-7}$  с, соответствующим прямой межзонной рекомбинации, объясняется эффективным разделением носителей полем гетероперехода. Вследствие этого мала интенсивность ФЛ в такой структуре.

Релаксация сигнала ФП описывается простыми кинетическими уравнениями, которые для приближения слабого сигнала имеют вид

$$\frac{d\Delta_n}{dt} p = G_p - \frac{\Delta n}{\tau_1} p,$$

$$\frac{d\Delta_n}{dt} n = G_n + \frac{\Delta n}{\tau_1} p - \frac{\Delta n}{\tau_2} n, \quad (1)$$

где  $\Delta n_n$  и  $\Delta n_p$  — концентрации неравновесных электронов в слоях  $n$ -Pb $_{1-x}$ Mn $_x$ Te и  $p$ -PbTe соответственно,  $G_n$  и  $G_p$  — скорости генерации неравновесных электронов в этих слоях, которые зависят от энергии фотона и геометрии возбуждения сигнала.

Величина фотопроводимости для спада сигнала (при  $t > \tau_i$ ) равна

$$\Delta\sigma = eG_p(\mu_p\tau_1 - \mu_n\tau)[1 - \exp(-\tau_i/\tau_1)] \exp[-(t - \tau_i)/\tau_1] + e\mu_n[(G_n + G_p)\tau_2 + G_p\tau][1 - \exp(-\tau_i/\tau_2)] \exp[-(t - \tau_i)/\tau_2], \quad (2)$$

где  $\mu_n$  и  $\mu_p$  — подвижности электронов в слоях  $n$ -Pb $_{1-x}$ Mn $_x$ Te и  $p$ -PbTe,  $\tau = \tau_2\tau_1/(\tau_2 - \tau_1) \approx \tau_1$ ,  $\tau_i$  — длительность импульса излучения. Таким образом, величина первой компоненты сигнала ФП пропорциональна  $(\mu_p\tau_1 - \mu_n\tau) \approx (\mu_p - \mu_n)\tau_1$ , т. е. разности подвижности электронов в слоях  $p$ -PbTe и  $n$ -Pb $_{1-x}$ Mn $_x$ Te. Считаем, что в процессе фотопроводимости участвуют только электроны. Полученное

решение хорошо описывает форму сигнала фотоответа при различных  $T$  и  $h\nu$ , если предположить, что  $G_p \leq G_n$ .

В рамках предложенной энергетической диаграммы можно объяснить сдвиг красной границы ФП в сторону меньших энергий фотона на 26 мэВ. Сигнал ФП при  $h\nu < E_g$  (РbТе) может быть следствием «косого» в координатном пространстве перехода из слоя  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  в РbТе (переход 3 на рис. 5), энергия которого, согласно приведенной диаграмме, составляет  $\sim 190$  мэВ. Такие переходы наблюдаются в ковариантных сверхрешетках на основе РbТе/ $Pb_{1-x}Sn_xTe$  [12]. Другой причиной сдвига могут быть косые переходы в импульсном пространстве между различными долинами в РbТе. Снятие вырождения между [111] и тремя остальными эквивалентными долинами происходит в результате упругих напряжений в структуре, возникающих из-за разности постоянных решеток и коэффициентов термического расширения подложки и эпитаксиальных слоев. Скорее всего, на сдвиг красной границы ФП влияют оба этих фактора. В настоящее время экспериментальных фактов недостаточно для более точной расшифровки энергетической диаграммы с учетом напряжений на гетерограницах.

В исследованной гетероструктуре с широкозонным  $p$ - и узкозонным  $n$ -слоями сигнал ФП с временем релаксации  $\tau_1(T)$  возникает вследствие того, что разрыв зон на гетерогранице приходится в основном на зону проводимости. Проведенный нами анализ показывает, что в инверсной структуре (широкозонный  $p$ - и узкозонный  $n$ -слой) дополнительный барьер для носителей не возникает и первая компонента сигнала ФП должна отсутствовать. В изотипных гетероструктурах  $n$ - и  $p$ -типа ее, по-видимому, можно наблюдать только при достаточно низкой концентрации носителей заряда,  $< 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Таким образом, при измерении кинетики ФП гетероструктуры  $n$ - $Pb_{1-x}Mn_xTe/p$ - $PbTe/BaF_2$  ( $x \approx 0.02$ ) при пропускании тока вдоль гетероперехода обнаружена долговременная компонента сигнала с активационной зависимостью времени релаксации от температуры. Энергия активации составляет  $W \approx 68$  мэВ и не зависит от энергии кванта возбуждения. Красная граница ФП имеет длинноволновый сдвиг по сравнению с линией фотолуминесценции. На основании экспериментальных данных построена энергетическая диаграмма гетероперехода, в которой разрыв зон величиной  $\approx 68$  мэВ приходится на зону проводимости.

Авторы выражают благодарность Б. Н. Мацонашвили и Е. А. Приходько за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] J. Niewodniczanska-Zawadzka, A. Szczerbakow. Sol. St. Commun., 34, 887 (1980).
- [2] И. И. Засавицкий, Л. Ковальчик, Б. Н. Мацонашвили, А. В. Сазонов. ФТП, 22, 2118 (1988).
- [3] M. Escorne, A. Manger, I. L. Tholence, R. Triboulet. Phys. Rev. B, 29, 6306 (1984).
- [4] И. И. Засавицкий, А. В. Сазонов. ФТТ, 30, 1669 (1988).
- [5] H. Pascher, P. Rothlein, G. Bauer, M. Ortenberg. Phys. Rev. B, 40, 10469 (1989).
- [6] G. Bauer, H. Pascher, W. Zawadzki. Semicond. Sci. Techn., 7, 703 (1992).
- [7] H. Clemens, P. C. Weigl, U. Stromberger, G. Bauer. J. Vac. Sci. Techn. A7, 3197 (1980).
- [8] В. И. Кайданов, Ю. И. Равич. УФН, 145, вып. 1, 51 (1985).
- [9] И. И. Засавицкий, К. Лишка, Х. Хайнрих. ФТП, 19, 1058 (1985).
- [10] И. И. Засавицкий, Б. Н. Мацонашвили, В. Т. Трофимов. ФТП, 23, 2019 (1989).
- [11] Б. А. Акимов, С. А. Белоконь, З. М. Дашевский, К. Н. Егоров, В. М. Лакеенков, А. В. Никорич, Л. И. Рябова. ФТП, 25, 250 (1991).
- [12] И. И. Засавицкий, А. В. Матвеевко, Б. Н. Мацонашвили, В. Т. Трофимов. ФТП, 26, 2031 (1992).