

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

© В.Т.Трофимов, Ю.Г.Селиванов, Е.Г.Чижевский

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия
(Получена 13 февраля 1995 г. Принята к печати 3 июля 1995 г.)

В эпитаксиальных слоях PbSe/BaF₂ как *n*-, так и *p*-типа проводимости толщиной (0.5–2) мкм обнаружена долговременная компонента сигнала фотопроводимости с сильной зависимостью времени релаксации от температуры, энергии кванта и интенсивности возбуждения. При энергии кванта, превышающей ширину запрещенной зоны более чем в 2 раза, наблюдается инверсия знака сигнала фототовета и увеличение времени жизни носителей. Эффект объясняется захватом неравновесных носителей на поверхностные состояния с плотностью порядка 10^{13} см^{-2} , осуществляющие пиннинг уровня Ферми на поверхности полупроводника, и пространственным разделением носителей в области приповерхностного изгиба зон.

Долговременная фотопроводимость (ФП) со временем релаксации, много бóльшим времени прямой межзонной рекомбинации (порядка 10^{-7} с), в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ подробно изучалась только для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0 \div 0.3$), легированного индием [1,2], галлием [3], а также в нелегированных образцах *n*-типа проводимости с низкой (менее 10^{16} см^{-3}) концентрацией носителей [4]. Времена жизни неравновесных носителей при этом составляли от десятков мкс до десятков часов. Эти явления объяснялись с помощью модели двухэлектронного захвата на ян-теллеровский центр в объеме полупроводника, формируемый вакансией халькогена или комплексом вакансия–примесь [5], или захватом неравновесных носителей на медленные поверхностные состояния [6]. Долговременная релаксация фотопроводимости наблюдалась в блочных монокристаллических пленках PbTe, выращенных на слюде [7,8]. При этом фотовозбуждение образцов *p*-типа приводило к увеличению проводимости, а фотовозбуждение образцов *n*-типа — к уменьшению проводимости. Эффект объяснялся перезарядкой связанных состояний на межблочных границах при фотовозбуждении, что приводит к изменению величины потенциальных барьеров на границах блоков. Насколько нам известно, данные о долговременной релаксации неравновесных носителей в монокристаллическом $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в ли-

температуре отсутствуют. Настоящая работа посвящена изучению процессов рекомбинации фотовозбужденных носителей в эпитаксиальных слоях PbSe, толщина которых сравнима с областью пространственного заряда вблизи гетерограницы. В слоях толщиной менее 2 мкм нами наблюдался сигнал ФП с временем релаксации более 10^{-2} с, имеющий сильную зависимость от температуры, энергии кванта и интенсивности возбуждения.

Экспериментальная часть

Эпитаксиальные слои PbSe *n*- и *p*-типа проводимости толщиной $0.05 \div 2$ мкм выращивались на установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) типа ЭП-1201 на сколотых или полированных подложках ВаF₂ (111). Использовались как нелегированные, так и легированные висмутом (*n*-тип) слои. Концентрация и подвижность носителей при $T = 77$ К составляли соответственно $(2-20) \cdot 10^{17}$ см⁻³ и $(5-20) \cdot 10^3$ см²/(В · с). Размеры кристаллических блоков, по данным рентгеновских измерений, составляли примерно 5 мм и превышали диаметр области фотовозбуждения образца. Характеристики части исследованных образцов приведены в таблице. Измерения ФП проводились в бесфоновой камере [9] в интервале температур $4.2 \div 200$ К при импульсном возбуждении излучением полупроводниковых лазеров или светодиодов с длинами волн $0.8 \div 15$ мкм и длительностью импульса, обычно равной $\tau_i = 2 \cdot 10^{-3}$ с. 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 ФП зависела от энергии кванта, мощности возбуждения и температуры. Сигнал, как правило, содержал две компоненты. На рис. 1 представлен сигнал ФП для образца 44 (см. таблицу), на котором хорошо выражены все компоненты сигнала. Первая коротковременная компонента имела время релаксации $\tau_1 < 10^{-6}$ с, что соответствует процессу прямой межзонной рекомбинации. При энергии кванта в интервале $E_g < h\nu < 2E_g$ (E_g — ширина запрещенной зоны PbSe) вторая длинновременная компонента имела время релаксации $\tau_2 = 10^{-2} \div 10^{-6}$ с в зависимости от температуры. При увеличении мощности возбуждения до $Q \simeq 10^{14}$ фотон/(см² · с) амплитуда долговременной компоненты насыщалась и продолжался рост амплитуды

N образца	Легирующая примесь	<i>d</i> , мкм	Тип проводимости	<i>n</i> , <i>p</i> , см ⁻³	μ , см ² /(В · с)
51	—	1.9	<i>n</i>	$1.9 \cdot 10^{17}$	18700
44	—	0.78	<i>p</i>	$3.6 \cdot 10^{17}$	7500
83	Bi	0.267	<i>p</i>	$9.9 \cdot 10^{17}$	4900
84	—	0.216	<i>p</i>	$1.0 \cdot 10^{18}$	6500
93	Bi	0.162	<i>n</i>	$1.3 \cdot 10^{18}$	9400
92	Bi	0.099	<i>n</i>	$2.2 \cdot 10^{18}$	12000
115	—	0.073	<i>p</i>	$2.3 \cdot 10^{18}$	4900

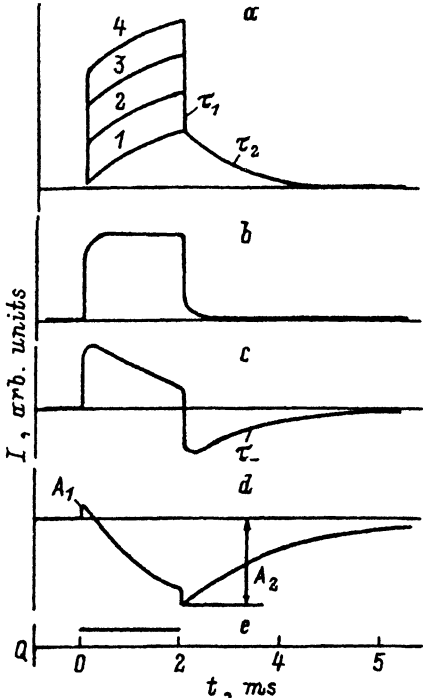


Рис. 1. Форма сигнала фотответа для образца $p\text{-PbSe/BaF}_2$ N 44 при $T = 4.2$ К. а — $h\nu = 240$ мэВ; для сигналов 1-4 мощность возбуждения последовательно увеличивалась на одну и ту же величину $\Delta Q \approx 2 \cdot 10^{14}$ фотон/(см² · с). На остальных кривых: энергия кванта $h\nu = 1.38$ эВ; мощность возбуждения Q , фотон/(см² · с): б — 10^{15} , с — $5 \cdot 10^{16}$, д — 10^{18} . A_1 и A_2 — амплитуды первой и второй компонент фотосигнала; е — форма импульса возбуждения.

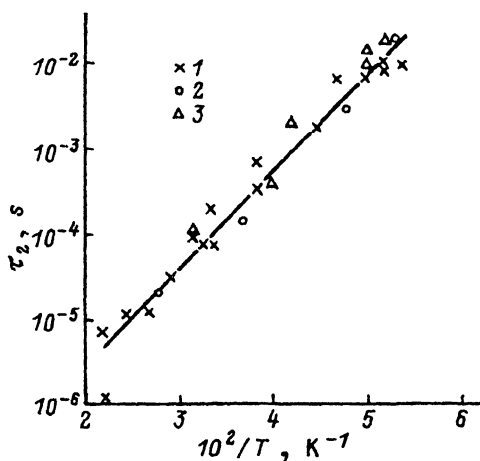


Рис. 2. Зависимость времени релаксации второй компоненты сигнала фотответа τ_2 от обратной температуры при возбуждении эпитаксиального слоя $n\text{-PbSe/BaF}_2$ N 51 излучением с энергией кванта $h\nu$, эВ: 1 — 1.38, 2 — 0.24, 3 — 0.15, при интенсивности $Q \approx 3 \cdot 10^{14}$ фотон/(см² · с).

только коротковременной компоненты (кривые а на рис. 1). Красная граница ФП для первой компоненты сигнала примерно совпадала с верхней границей запрещенной зоны PbSe, для второй компоненты при $T = 4.2$ К сигнал ФП наблюдался вплоть до энергии кванта, равной примерно $E_g/2$.

При слабом возбуждении (при котором отсутствует насыщение амплитуды второй компоненты сигнала) величина τ_2 быстро уменьшалась от 10^{-2} до 10^{-6} с при повышении температуры от 20 до 50 К. Зависимость $\tau_2(T)$ носила термоактивационный характер $\tau_2 = \tau_\infty \exp(W/kT)$ с энергией активации $W \approx 30$ мэВ, которая в первом приближении не зависела от энергий кванта возбуждения (рис. 2). Отношение амплитуд A_2/A_1 (см. рис. 1) для второй и первой компонент сигнала увеличивалось с уменьшением толщины слоя. При толщине эпитаксиального слоя меньше 1000 \AA коротковременная компонента сигнала исчезала. Форма сигнала ФП и зависимость времени релак-

сации от температуры были полностью аналогичны для образцов n - и p -типа, нелегированных и легированных Bi , что существенно отличало их от эпитаксиальных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, в которых длинные времена релаксации наблюдались только при проводимости n -типа.

При энергии кванта возбуждения, превышающей $2E_g$, форма сигнала фототовета сильно зависела от интенсивности возбуждения (точнее, от дозы, равной произведению потока фотонов Q на длительность импульса возбуждения τ_i , которая обычно выбиралась равной 2 мкс). При $Q \leq 5 \cdot 10^{14}$ фотон/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) форма сигнала фототовета и зависимость времени релаксации от температуры не отличались от случая $h\nu < 2E_g$. Наблюдалась активационная зависимость $\tau_2(T)$ с той же величиной энергии активации. Однако при постепенном увеличении интенсивности возбуждения Q до величины 10^{18} фотон/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) происходило постепенное самогашение сигнала фототовета с последующей инверсией знака длинновременной составляющей сигнала (зависимости $b-d$ на рис. 1). Форма релаксационной кривой отличалась от экспоненциальной, поэтому определить аналитическую зависимость времени жизни от температуры оказалось затруднительно. С увеличением температуры наблюдалось постепенное укорочение времени спада отрицательного сигнала τ_- (измеренное на уровне половины амплитуды) от десятков мс при $T = 4.2 \text{ K}$ до десятков мкс при $T = 77 \text{ K}$ и одновременное уменьшение его амплитуды. При температуре в интервале от 65 до 85 K долговременная компонента сигнала изменяла свой знак и становилась положительной, форма сигнала при этом аналогична сигналу на рис. 1, b .

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 в полупроводниках $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ является акцептором, поэтому окисление полупроводника может приводить к возникновению обедненного слоя вблизи поверхности в образцах n -типа и обогащенного — в образцах p -типа [10,11]. Для проверки влияния кислорода на процесс ФП было проведено окисление слоев PbSe толщиной (0.5–1) мкм n - и p -типа проводимости на воздухе при температуре 200°C в течение 2 ч. В другом случае для защиты поверхности от кислорода были изготовлены слои, на поверхность которых непосредственно в установке МЛЭ после полного остывания подложки напылялся слой Se толщиной около 150 \AA . И тот и другой процесс приводил к возрастанию амплитуды долговременной составляющей сигнала A_2 и к уменьшению амплитуды быстрой составляющей A_1 . Этот эффект наиболее сильно проявлялся для отрицательной компоненты сигнала в слоях толщиной порядка 1000 \AA , для которой отношение A_2/A_1 увеличивалось на порядок.

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают, что долговременная компонента сигнала ФП определяется поверхностью эпитаксиального слоя, причем влияние кислорода на состояние поверхности является сходным с влиянием избытка селена на ней. 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 n -, так и p -типа проводимости, в том числе на слоях n -PbSe(Bi) и p -PbSe толщиной $d \simeq 1000 \text{ \AA}$, сравнимой с толщиной слоя объемного заряда вблизи поверхности эпитаксиального слоя.

Для выяснения причины красного сдвига порога ФП была сделана оценка изменения ширины запрещенной зоны в результате упругих напряжений и снятия вырождения между основной $[111]$ и «наклонными» к ней $\langle 11\bar{1} \rangle$ долинами. Мы использовали экспериментальные значения разности деформационных потенциалов для зоны проводимости и валентной зоны, определенные в [12], и величину деформации, равную $1.4 \cdot 10^{-3}$, которая возникает из-за разности коэффициентов термического расширения эпитаксиального слоя и подложки при охлаждении образца до криогенных температур. Получено, что величина E_g увеличивается на примерно 13 мэВ для основной и на примерно 4 мэВ для наклонных долин. Для оценки величины «косой» в импульсном пространстве щели между расщепленными экстремумами основной $[111]$ и наклонных $\langle 11\bar{1} \rangle$ долин использованы расчетные значения деформационных потенциалов для зоны проводимости и валентной зоны из теоретической работы [13], результаты которой хорошо подтверждаются в эксперименте. В результате получено уменьшение косой щели всего приблизительно на 2 мэВ. Таким образом, сильный красный сдвиг порога ФП нельзя объяснить наличием упругих напряжений в эпитаксиальных слоях PbSe/BaF₂.

Мы объясняем полученные экспериментальные результаты существованием на поверхности PbSe глубоких поверхностных состояний вблизи середины запрещенной зоны с плотностью порядка 10^{13} 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, схожее с ян-теллеровским центром в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. 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 (рис. 3, a, b). Толщина обедненного слоя, оцененная по формуле

$$L = \sqrt{\varepsilon(eU)/2\pi ne^2},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, $eU \simeq E_g/2$ — положение поверхностного уровня по отношению к уровню Ферми, дает при концентрации носителей $n \simeq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ величину порядка 500 \AA . При плотности поверхностных состояний примерно 10^{13} см^{-2} они осуществляют пиннинг уровня Ферми на поверхности даже при концентрации носителей в объеме порядка 10^{18} см^{-3} . Поверхностные состояния отделены от зонных состояний потенциальными барьерами, которые делают медленным процесс обмена носителей с объемом полупроводника (рис. 3, a, b). Частично заполненные поверхностные уровни обозначены буквами A и D для акцепторных и донорных состояний. Такие состояния используются для объяснения приповерхностного изгиба зон в Si, GaAs [14] и PbS [15]. Мы не рассматриваем границу между PbSe и BaF₂,

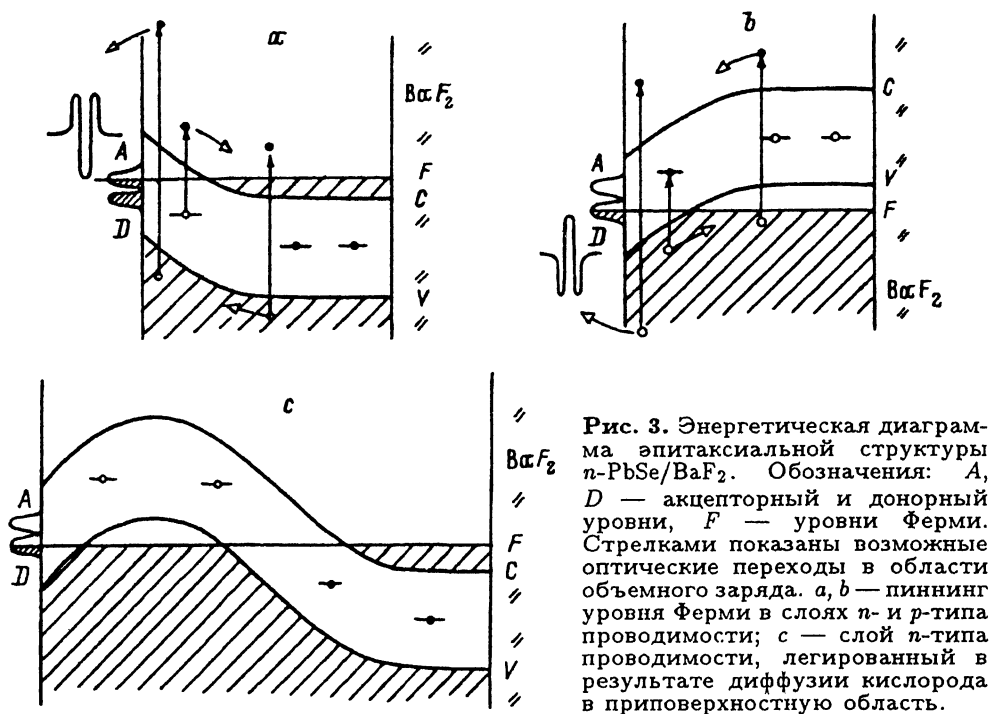


Рис. 3. Энергетическая диаграмма эпитаксиальной структуры $n\text{-PbSe}/\text{BaF}_2$. Обозначения: A, D — акцепторный и донорный уровни, F — уровни Ферми. Стрелками показаны возможные оптические переходы в области объемного заряда. a, b — пиннинг уровня Ферми в слоях n- и p-типа проводимости; c — слой n-типа проводимости, легированный в результате диффузии кислорода в приповерхностную область.

поскольку в работе [16] показано, что плотность поверхностных состояний на этой гетерогранице не превышает 10^{12} см^{-2} , а время жизни носителей на них менее 10^{-10} с .

Долговременная релаксация сигнала ФП при $E_g < h\nu < 2E_g$ и относительно малой интенсивности возбуждения объясняется пространственным разделением фотовозбужденных электронов и дырок в области приповерхностного изгиба зон. В результате, их рекомбинация становится возможной только путем преодоления потенциального барьера высотой порядка величины этого изгиба. Зависимость времени жизни от температуры при этом носит активационный характер. Насыщение долговременного сигнала при увеличении интенсивности возбуждения связано с уменьшением величины приповерхностного изгиба зон в результате пространственного разделения носителей. Обмена носителями между объемом полупроводника и поверхностными состояниями при этом не происходит, так как этот процесс является более медленным по сравнению со временем теплового выброса носителя из области изгиба зоны. При толщине слоя менее 1000 \AA происходит полное разделение фотовозбужденных носителей и коротковременная составляющая сигнала исчезает. Фотопроводимость при $h\nu < E_g$ связана или с оптическим возбуждением поверхностных состояний, или с фотовозбуждением носителей с примесных уровней [17-19] в области пространственного заряда, которые в области изгиба зон становятся долгоживущими (рис. 3, a, b).

Для объяснения процесса ФП при энергии кванта возбуждения $h\nu > 2E_g$ рассмотрим для определенности слой n-типа проводимости. При увеличении энергии кванта возбуждения глубина проникновения

излучения в слой уменьшается. При этом в зоне проводимости в области порядка нескольких тысяч ангстрем вблизи поверхности генерируются «горячие» электроны с энергией более или порядка E_g , которые могут захватываться на поверхностные состояния, преодолевая потенциальный барьер, отделяющий эти состояния от объема полупроводника. Возникающие при этом дырки за время порядка времени межзонного перехода рекомбинируют с электронами зоны проводимости, в результате чего концентрация электронов в зоне проводимости уменьшается. Механизм возврата электронов с поверхностных состояний в зону проводимости при низкой температуре, по-видимому, носит туннельный характер. Этот процесс описывается кинетическим уравнением, приведенным в работе [20]. Полная амплитуда сигнала ФП при $\tau^* < \tau_i, \tau_-$ равна

$$2G_1\tau^* - G_2\tau_-[1 - \exp(-\tau_i/\tau_-)],$$

где G_1 — скорость межзонной генерации носителей, G_2 — скорость захвата носителей на поверхностное состояние, τ^* — эффективное время жизни неравновесных носителей в зоне с учетом их пространственного разделения, τ_- — время выброса электрона с поверхностного состояния, которое и определяет время релаксации отрицательного сигнала ФП. Видно, что амплитуда сигнала ФП становится отрицательной только при достаточно большой дозе облучения. Окисление эпитаксиального слоя и/или напыление на него селена увеличивает плотность поверхностных состояний и в результате ведет к увеличению амплитуды отрицательного сигнала ФП, это особенно заметно при толщинах слоев порядка L . Таким образом, долговременные компоненты сигнала ФП положительной и отрицательной полярности определяются разными процессами. В первом случае происходит пространственное разделение носителей в области изгиба зон, а во втором случае — захват носителей на поверхностные состояния. Поэтому времена релаксации сигналов разной полярности различаются.

При увеличении температуры изменяется заселенность поверхностных уровней. При этом увеличение или уменьшение заселенности зависит от соотношения между поверхностной плотностью состояний и эффективной плотностью состояний в области пространственного заряда в объеме полупроводника. Для вырожденного полупроводника с концентрацией электронов порядка 10^{18} см^{-3} и толщине обедненного слоя около 500 \AA эффективная плотность состояний в области изгиба зон не превышает $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Если плотность поверхностных состояний превышает эту величину, то их заселенность при повышении температуры будет увеличиваться. В результате с увеличением температуры уменьшается величина отрицательного сигнала ФП, а при полном заполнении поверхностных состояний он исчезает. Схема захвата на поверхностные уровни в слоях p -типа полностью аналогична при замене верхнего акцепторного состояния на нижнее донорное и электронов — на дырки валентной зоны.

Мы считаем, что предположение о пиннинге уровня Ферми на поверхности PbSe не противоречит результатам ряда работ, согласно которым поверхностный слой PbSe на глубине до 1.5 мкм обладает p -типом проводимости вследствие захвата кислорода на поверхность и его последующей диффузии в объем полупроводника [10,11]. Действительно, в работах по изучению окисления PbSe рассматривалась не собственно поверхность, а приповерхностный слой толщиной порядка

1 мкм. Ипользовались слои, выращенные без контроля стехиометрии состава, или поликристаллы с высокой концентрацией точечных дефектов, в результате чего облегчался вакансионный механизм диффузии кислорода. В слоях же, выращенных методом МЛЭ, особенно легированных висмутом, степень компенсации ниже и диффузия кислорода подавлена. На это указывает получение эпитаксиальных слоев n -типа толщиной менее 1000 Å. Кроме того, пиннинг уровня Ферми на поверхности может иметь место и при наличии легированного кислородом слоя p -типа (рис. 3, с). Природа поверхностных состояний может быть связана с избытком Se на поверхности эпитаксиального слоя и его некомпенсированными валентными связями. Возможно, что влияние кислорода на увеличение плотности поверхностных состояний происходит через окисление свинца (который имеет большую электроотрицательность) и обогащение поверхности селеном. К этому же приводит напыление на нее селена.

Таким образом, в работе обнаружены долговременные компоненты сигнала ФП на эпитаксиальных слоях PbSe/BaF₂ толщиной, сравнимой с областью пространственного заряда вблизи поверхности. Результаты объясняются захватом неравновесных носителей на поверхностные состояния PbSe с плотностью порядка 10^{13} см⁻², которые осуществляют пиннинг уровня Ферми на поверхности, и пространственным разделением неравновесных носителей в области приповерхностного изгиба зон.

Авторы выражают благодарность М.В. Валейко за помощь в работе и Ю.В. Копаеву за обсуждение результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 93-02-17261 и 94-02-05849-а).

Список литературы

- [1] Б.М. Вул, И.Д. Воронова, Г.А. Калюжная, Т.С. Мамедов, Т.Ш. Рагимова. Письма ЖЭТФ, **29**, 21 (1979).
- [2] Б.А. Акимов, Н.В. Брандт, Л.И. Рябова, В.В. Саковщин. ЖЭТФ, **87**, 1349 (1984).
- [3] А.И. Белогорохов, Е.И. Слынько, Д.Р. Хохлов. Письма ЖТФ, **25**, 207 (1992).
- [4] Б.М. Вул, И.Д. Воронова, С.П. Гришечкина, Т.Ш. Рагимова. Письма ЖЭТФ, **33**, 346 (1981).
- [5] И.И. Засавицкий, Б.Н. Мацонашвили, О.А. Панкратов, В.Т. Трофимов. Письма ЖЭТФ, **42**, 3 (1985).
- [6] А.В. Матвеевко, Ю.В. Медведев, М.В. Пашковский. ФТП, **20**, 2016 (1986).
- [7] С.А. Казьмин, В.И. Кайданов, С.С. Шевченко. ФТП, **19**, 530 (1985).
- [8] С.А. Казьмин, В.И. Кайданов, С.С. Шевченко. В сб.: *Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по физике узкозонных полупроводников* (М., 1985) с. 33.
- [9] И.И. Засавицкий, А.В. Матвеевко, Б.Н. Мацонашвили, В.Т. Трофимов. ФТП, **20**, 214 (1986).
- [10] J.D. Jensen, R.B. Schoolar. J. Vac. Sci. Technol., **13**, 920 (1976).
- [11] K. Seetharama Bhat, V. Damodara Das. Phys. Rev. B, **32**, 6713 (1985).
- [12] M.V. Valeiko, I.I. Zsavitvskii, A.V. Matveenko, B.N. Matsonashvili. Superlat. Microstruct., **9**, 195 (1991).
- [13] S. Rabii. Phys. Rev., **167**, 801 (1968).
- [14] J. Tersóff. J. Vac. Sci. Technol. B, **3**, 1157 (1985).
- [15] T. Grandke, M. Cardona. Surf. Sci., **92**, 385 (1980).
- [16] H. Zogg, W. Vogt, H. Melchior. Appl. Phys. Lett., **45**, 286 (1984).
- [17] K. Lischka, H. Preier. Phys. St. Sol. (b), **101**, K129 (1980).

[18] А.Н. Вейс, Л.В. Прокофьева. ФТП, **20**, 160 (1986).

[19] Б.Д. Копыловский, И.В. Кучеренко, А.Е. Свистов. ФТТ, **21**, 2049 (1987).

[20] И.И. Засавицкий, А.В. Матвеевко, Б.Н. Мацонашвили, В.Т. Трофимов. ФТП, **26**, 2031 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

Photoconductivity in thin lead selenide epitaxial layers

V.T. Trofimov, Yu.G. Selivanov, E.G. Chizhevsky

P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow, Russia

Photoconductivity signal component with a long time decay was found both in *n*- and *p*-type PbSe/BaF₂ epitaxial layers of 0.05–2 μm thickness. It proved to strongly depend on test temperature, incident photon energy and exceeds the band gap twofold value, inversion of the photoresponse sign and an enhancement of the free carrier lifetime are observed. The effect is explained in terms of capture of nonequilibrium carriers at the surface states having 10¹³ cm⁻² density, which results in the Fermi level pinning on the surface of the semiconductor, as well as a spatial separation of carriers in the surface band bending region.
