

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ЛЕГИРОВАННЫХ КАДМИЕМ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ $Pb_{1-x}Sn_xTe$

© В.Н.Водопьянов, В.Л.Волков, М.М.Кондратенко, В.И.Литвинов

Отделение Института проблем материаловедения

Национальной академии наук Украины,

274001 Черновцы, Украина

(Получена 11 мая 1995 г. Принята к печати 10 июля 1996 г.)

Исследованы оптическое и электрическое свойства выращенных методом горячей стенки эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x \approx 0.2$), легированных примесью кадмия в количестве 0.1, 0.5 и 1 ат%. По данным оптических измерений установлено, что в запрещенной зоне имеется примесный уровень, энергия активации которого изменяется с температурой. Из теоретической обработки результатов измерения коэффициента Холла в слоях p -типа проводимости следует, что в запрещенной зоне есть уровень с глубиной залегания 0.009 эВ.

Эпитаксиальные слои $Pb_{1-x}Sn_xTe$ находят применение в оптоэлектронных устройствах инфракрасного диапазона спектра электромагнитного излучения [1]. Поэтому исследование влияния легирующих примесей на их электрические и оптические свойства представляет определенный интерес. Большая часть этих исследований проведена на монокристаллах, в то время как легированию эпитаксиальных слоев посвящены лишь несколько работ, например [2,3]. В настоящей работе исследованы электрические и оптические свойства легированных кадмием эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x \approx 0.2$).

Эпитаксиальные слои были выращены методом горячей стенки на сколах (111) фторида бария. В качестве источников пара применялись предварительно синтеризованные материалы состава $x = 0.2$, содержащие примесь кадмия в количествах 0.1, 0.5 и 1 ат% в эквиатомном соотношении с дополнительным теллуром. Такое легирование в процессе выращивания существенно отличается от легирования посредством диффузионного насыщения. В использованном методе легирования примесь входит в формирующуюся кристаллическую решетку, а не в уже сформированную, поэтому концентрации собственных дефектов в этих случаях различны, как и различен характер взаимодействия дефектов собственного и примесного разупорядочения.

1. Оптические свойства

Исследования оптических свойств эпитаксиальных слоев проведены на образцах p -типа проводимости с концентрацией носителей заряда при $T = 77$ К $p = 10^{17} - 10^{18}$ см $^{-3}$. Образцы были выращены при температурах подложки 280–420 °С и источника пара 480–520 °С.

Из экспериментальных зависимостей коэффициента оптического поглощения α путем вычитания поглощения на свободных носителях заряда были выделены спектры краевого поглощения. При расчете коэффициента оптического поглощения использовались экспериментальные значения показателя преломления \bar{n} , определенные из спектров пропускания тонких слоев. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g определялась из выражения $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, справедливого для прямых разрешенных оптических переходов, экстраполяцией зависимости $\alpha^2(\hbar\omega)$ к значению $\alpha = 0$. На рис. 1 представлена зависимость оптической ширины запрещенной зоны E_g при $T = 300$ К от содержания кадмия в материале источника пара.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения впри температурах 80, 116 и 300 К эпитаксиальных слоев, выращенных из материала источника пара, содержащего 0.5 ат% кадмия. Все приведенные далее результаты относятся к эпитаксиальным слоям, выращенным из материала источника пара, содержащего 0.5 ат% Cd. В этих спектрах наблюдаются полосы дополнительного поглощения, обладающие четкой красной границей. Эти полосы расположены между краем фундаментального поглощения на свободных носителях заряда. Дополнительное поглощение было выделено из экспериментальных кривых вычитанием поглощения на свободных носителях заряда из общего поглощения. При понижении температуры наблюдается смещение красной границы дополнительного поглощения в сторону меньших энергий.

Несимметричная форма спектральных кривых выделенного дополнительного поглощения $\alpha_1(\hbar\omega)$ и наличие четкой красной границы свидетельствуют об оптических переходах из валентной зоны на примесный уровень, расположенный в запрещенной зоне. Форма полосы примесного поглощения и глубина залегания примесного уровня могут

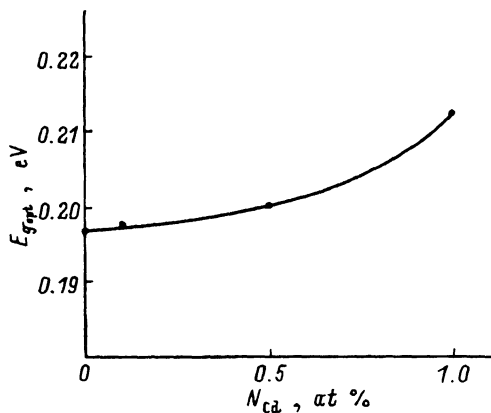


Рис. 1. Зависимость ширины оптической запрещенной зоны E_g эпитаксиальных слоев от концентрации кадмия в материале источника пара.

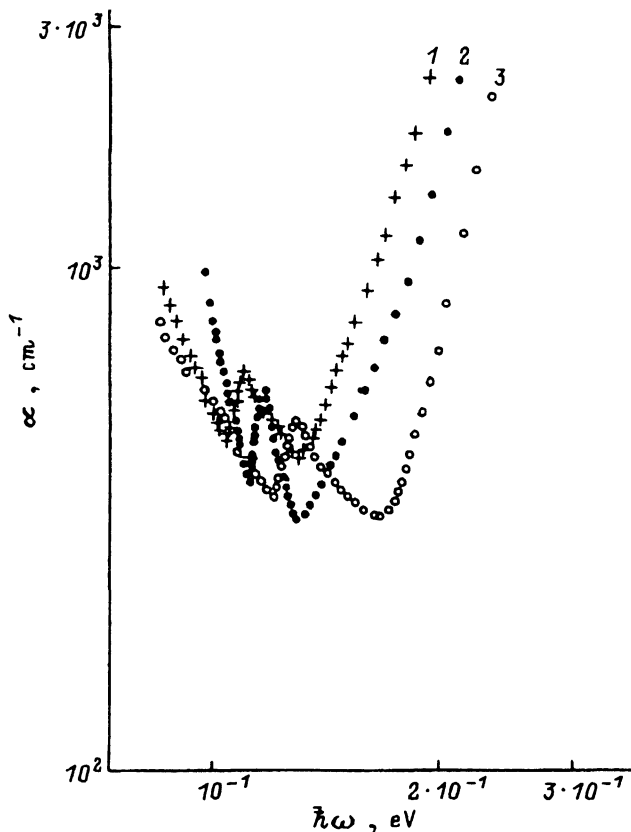


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения эпитаксиальных слоев, выращенных из материала источника пара, содержащего 0.5 ат% кадмия, при температурах, К: 1 — 80, 2 — 116, 3 — 300.

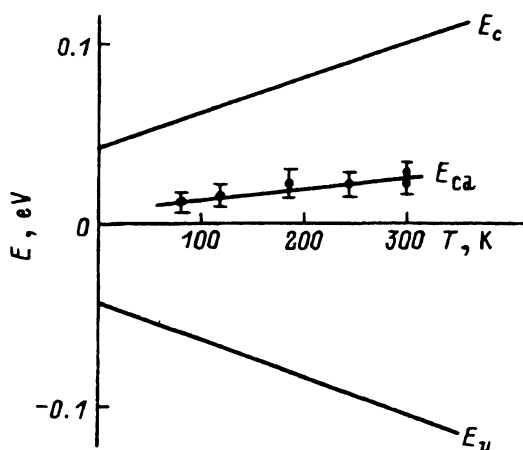


Рис. 3. Температурная зависимость энергетического положения примесного уровня кадмия (E_{Cd}) относительно краев зон проводимости (E_c) и валентной (E_v).

быть найдены из выражения [4,5]

$$\alpha_1 \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega(E_g - E_{Cd} + \hbar\omega)^2} (1 - f_0), \quad (1)$$

где

$$f_0 = \left(\exp \left(\frac{\hbar\omega - E_{Cd} + \mu}{T} \right) + 1 \right)^{-1},$$

где μ , E_{Cd} — химический потенциал и энергия уровня Cd, отсчитываемые от потолка валентной зоны. При расчетах учтено температурное изменение ширины запрещенной зоны в соответствии с зависимостью $E_g = 0.09 + 4 \cdot 10^{-4}T$ (эВ) [6].

На рис. 3 представлено рассчитанное положение примесного уровня E_{Cd} относительно краев зон в температурном интервале 77–300 К. При понижении температуры примесный уровень в легированных кадмием эпитаксиальных слоях $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x \approx 0.2$) приближается к зоне проводимости со скоростью $1.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

При увеличении концентрации кадмия в материале источника пара величина дополнительного оптического поглощения α_1 увеличивается при одних и тех же концентрациях носителей заряда. При уменьшении концентрации носителей заряда вследствие отжига α_1 уменьшается и при переходе образцов к проводимости n -типа не наблюдается. В нелегированных образцах дополнительное поглощение отсутствует.

2. Эффект Холла

В образцах с концентрацией носителей заряда $p = 10^{18}$ см⁻³ эдс Холла мала, и с целью понижения концентрации носителей заряда образцы отжигались в парах, обогащенных металлическими компонентами. Начальная температура отжига составляла 650–720 °С, затем она ступенчато понижалась и процесс отжига заканчивался при температуре, характерной для низкой концентрации носителей заряда в соответствии с диаграммой состояния.

В температурных зависимостях коэффициента Холла (R_H) образцов с концентрацией носителей заряда $p = 10^{16} - 10^{17}$ см⁻³ наблюдаются активационные участки (рис. 4), обусловленные, как мы полагаем, примесным уровнем, расположенным в запрещенной зоне. Для определения его энергетического положения был выполнен теоретический расчет $R_H(T)$ по формуле

$$R_H = \frac{1(p - b^2n)}{e(p + bn)^2}, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, p, n — концентрации дырок и электронов соответственно, $b = \mu_n/\mu_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок. В интервале температур 10–300 К $b \approx 2.6$ [7,8].

В уравнении нейтральности учитывалось наличие как электронов на акцепторах с концентрацией n_a , так и наличие носителей с концентрацией p_0 , число которых не зависит от температуры. Их концентрация определяется отклонением состава твердого раствора от стехиометрического. Энергетический спектр носителей в двухзонной модели

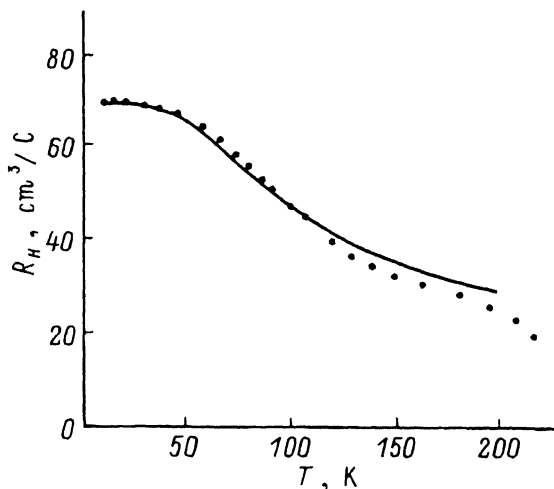


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента Холла эпитаксиального слоя, выращенного из материала источника пара, содержащего 0.5 ат% кадмия. Точки — эксперимент, кривая — расчет по формуле (2).

имеет вид

$$E_{1,2}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} + \frac{E_{gt}}{2}\right)^2 + \hbar^2 \mathbf{k}^2 v^2}, \quad (3)$$

где \mathbf{k} — квазиимпульс, E_{gt} — термическая ширина запрещенной зоны, m^* — эффективная масса (полагалась одинаковой для электронов и дырок), $v = 10^7$ см/с — межзонная скорость.

Уравнение нейтральности относительно химического потенциала μ имеет вид

$$p - n = p_A + p_0,$$

$$p = \frac{(m^* E_{gt})^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} F(\mu), \quad n = \frac{(m^* E_{gt})^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} F(-\mu), \quad p_A = \frac{N_a}{1 + 2 \exp \frac{E_a - \mu}{T}},$$

$$F(\mu) = \int_0^\infty \left(1 + \exp \left(\frac{\frac{E_{gt}}{2} \sqrt{(1+t)^2 - \frac{4m^* v^2}{E_{gt}} t} + \mu}{T} \right) \right)^{-1} \sqrt{t} dt, \quad (4)$$

где E_a — энергия активации акцепторного уровня, отсчитанная от середины запрещенной зоны. В расчетах использовалось значение эффективной массы $m^* = 0.12m_0$. Концентрация акцепторных состояний, обусловленных примесью кадмия, определенная в эксперименте, равна $N_a = 3 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Отклонение от стехиометрического состава в сторону образования проводимости p -типа обуславливает наличие концентрации носителей, которая не зависит от температуры и для данного образца равнялась $p_0 = 9 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Учитывалось также то, что ширина запрещенной зоны E_{gt} изменяется с температурой по приведенной выше зависимости. Экспериментальная кривая на рис. 4 воспроизводится при $E'_a = 0.009$ эВ (штрих означает расчет энергии от потолка

валентной зоны). Предполагается, что энергия активации E'_a не зависит от температуры.

Таким образом, на основании измерений коэффициента Холла можно сделать вывод о том, что в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ существует акцепторный уровень, который располагается в запрещенной зоне на 0.009 эВ выше потолка валентной зоны, в то время как уровень, определенный из оптических измерений, расположен выше в запрещенной зоне. Есть основания полагать, что наблюдаются два уровня, обусловленные наличием кадмия в решетке $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Акцепторный уровень с малой энергией активации нельзя обнаружить оптическими измерениями, поскольку он проявлялся бы при такой длине волны излучения, на которой подложка из VaF_2 непрозрачна.

3. Обсуждение результатов

Приведенные данные позволяют сделать некоторые выводы о характере поведения примеси кадмия в эпитаксиальных слоях $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

В процессе выращивания слоя с концентрацией носителей заряда $p \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ атомы кадмия преимущественно входят в междоузлия. В пользу этого предположения свидетельствует резкое увеличение как параметра решетки a_0 , так и термической ширины запрещенной зоны E_{gt} , экстраполированной к $T = 0$ при легировании кадмием (рис. 5).

Находясь в междоузлии в тетраэдрическом окружении атомов теллура, кадмий может образовать комплекс с вакансией в катионной подрешетке. Уровень этого комплекса проявляется в оптическом поглощении и является причиной появления дополнительного поглощения с коэффициентом $\alpha_1(\hbar\omega)$. В пользу наличия комплекса свидетельствует оценка сечения оптического поглощения в образце после отжига ($p \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$) $\alpha_1 \approx 200 \text{ см}^{-1}$, $\sigma = \alpha_1/N_a$, откуда $\sigma = 10^{-15} \text{ см}^2$, т.е. значение, характерное более для комплекса, чем для точечного дефекта [9].

В процессе диффузионного отжига в парах собственного материала, обогащенного металлическими компонентами, равновесное число вакансий в катионной подрешетке (V_{Me}) и концентрация комплексов $[Cd_i V_{Me}]^x$ уменьшаются, где Cd_i означает положение кадмия в междоузлии. По этой причине в отожженных образцах n -типа проводимости

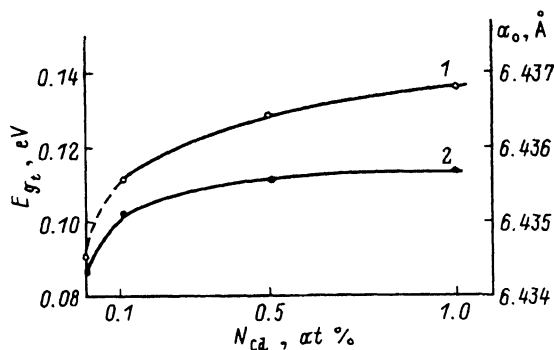


Рис. 5. Зависимость термической ширины запрещенной зоны E_{gt} (1) и параметра кристаллической решетки a_0 (2) от содержания кадмия в материале источника пара.

дополнительное оптическое поглощение не наблюдается. При понижении концентрации дырок в результате отжига до $p = 10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при исследовании эффекта Холла проявляется уровень вблизи валентной зоны с энергией активации E'_a . Этот уровень тоже связан с атомами кадмия, не образующими упомянутого выше комплекса с вакансией металла.

Приведенные выше соображения не являются окончательными, но соответствуют наблюдаемой ситуации и не противоречат общим принципам поведения примеси кадмия в кристаллической решетке $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

Альтернативой может быть предположение о различном положении уровня кадмия в зависимости от его заполнения электронами. В мягкой решетке $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ может оказаться энергетически выгодной локальная деформация вблизи центра кадмия, занятого электронами. В этом случае пустой и занятый электроном центры имеют разные положения уровней в запрещенной зоне, причем уровень пустого центра расположен выше [10,11]. Оптические переходы на этот уровень могут наблюдаться в эксперименте и обуславливать дополнительное поглощение с коэффициентом α_1 . Аналогичную возможность представляет модель ян-теллеровского центра [12].

Для полной идентификации наблюдаемых уровней необходимы дополнительные исследования.

Список литературы

- [1] G. Nimitz, D. Schlicht. *Narrow gap semiconductors* (Berlin e.a., 1985) p. 1.
- [2] Т.П. Абрютина, К.И. Гейман, В.Г. Грич, Д.М. Гуреев, Н.И. Засавицкий, А.В. Матвеев, Б.Н. Мацонашвили, М.И. Николаев, О.В. Пелевин, А.П. Шотов. *ФТП*, **15**, 949 (1981).
- [3] I.I. Zsavitvsky, B.N. Matsonashvili, G.V. Flusov. *Lett. Notes Phys.*, **152**, N 12, 449 (1982).
- [4] А.Н. Вейс, С.А. Немов. *ФТП*, **13**, 1661 (1979).
- [5] И.А. Дабкин, Ю.Я. Елисеева. *ФТП*, **8**, 1947 (1974).
- [6] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к галькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., 1968).
- [7] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, М.М. Кондратенко. Тез. докл. сем. «Энергетическая структура неметаллических кристаллов с разным типом химической связи» (Ужгород, 1991) с. 10.
- [8] В.Н. Водопьянов, М.М. Кондратенко. Деп. в ВИНТИ, 1991. № 2290-В91.
- [9] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, Р.Ю. Крупицкая, Р.Б. Мельник, С.А. Немов. *ФТП*, **14**, 2349 (1980).
- [10] Ю. Каган, К.А. Кикоин. Письма ЖЭТФ, **31**, 367 (1980).
- [11] В.И. Литвинов, К.Д. Товстюк. *ФТТ*, **24**, 896 (1982).
- [12] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. ДАН СССР, 255, 93 (1980).

Редактор В.В. Чалдышев

Energetical impurity states in cadmium-doped $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ epitaxial layers

V.N. Vodop'yanov, V.L. Volkov, M.M. Kondratenko, V.I. Litvinov

Institute of Materials Science Problems, Ukrainian Academy of Sciences,
274001 Chernovtsy, the Ukraine

Optical and electrical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ epitaxial layers ($x \approx 0.2$), containing cadmium impurities, have been studied. Samples with hot wall epitaxy method. The impurity levels induced by cadmium have been found from optical and Hall measurements. The nature of the levels observed is discussed.
