

РЕКОМБИНАЦИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$

Троян Ю. Г., Сизов Ф. Ф.

Определены времена релаксации фотопроводимости (ФП) в монокристаллах p - $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, выращенных методами Бриджмена—Стокбаргера и Чохральского, в температурном интервале 20–120 К при возбуждении импульсным CO_2 -лазером ($\hbar\omega=0.118$ эВ, $\Delta t=10^{-7}$ с). Полученные результаты ($\tau_{ФП} \cong 10^{-6}—10^{-7}$ с) в наиболее совершенных кристаллах, выращенных методом Бриджмена—Стокбаргера, объясняются излучательной рекомбинацией с перепоглощением фотонов, эффективно увеличивающим время жизни неравновесных носителей в объеме материала, и рекомбинацией Шокли—Рида, ограничивающей эффективное время жизни неравновесных носителей заряда. Макроскопические потенциальные барьеры в монокристаллах, выращенных методом Чохральского из расплавов, обогащенных металлическими компонентами, определяют большие времена жизни неравновесных носителей и отрицательную фотопроводимость, наблюдаемую в таких кристаллах при $T \lesssim 55$ К.

Процессы фотопроводимости (ФП) в узкощелевом полупроводниковом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ представляют как научный, так и практический интерес, так как определяют эффективность функционирования ИК оптоэлектронных устройств.

Несмотря на большое число публикаций по исследованию физических свойств $Pb_{1-x}Sn_xTe$, экспериментальным исследованиям механизмов рекомбинации неравновесных носителей в них посвящено немного работ (см., например, [1–4]). Сделанные в них заключения о механизмах рекомбинации в кристаллах и слоях не однозначны. Так, в [3] основными механизмами рекомбинации предполагаются излучательная и Оже.

В [1, 2] при концентрациях равновесных носителей $p=10^{16} \div 10^{18}$ см $^{-3}$ в монокристаллах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x \leq 0.20$) одним из основных механизмов рекомбинации полагается оже-рекомбинация. В работе [4] показано, что в эпитаксиальных слоях $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0.20$) в диапазоне $T=15 \div 80$ К основным механизмом рекомбинации является излучательная с последующим «рециклированием» этого процесса. Поэтому установление основных механизмов рекомбинации в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0.20$) является важной задачей.

В настоящей работе проведены систематические исследования времени релаксации ФП в монокристаллах $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ p -типа проводимости при возбуждении импульсами CO_2 -лазера ($\hbar\omega=0.118$ эВ) с длительностью импульсов $\Delta t=2 \cdot 10^{-7}$ с и временем спада $\Delta t_c \leq 10^{-7}$ с. Монокристаллы были выращены методами Бриджмена—Стокбаргера и Чохральского и подвергнуты изотермическому отжигу. Концентрация дырок в них изменялась в пределах $p_{77} = (1 \div 10^2) \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. Поверхность исследованных образцов готовилась методом анодно-механического полирования. При такой обработке скорость поверхностной рекомбинации, определенная из спектральных зависимостей ФП, составляла $\sim 3 \cdot 10^3$ см/с. Контакты к образцам формировались точечной сваркой золотой проволоки, их омичность проверялась по вольтамперным характеристикам.

На рис. 1 представлены температурные зависимости времени релаксации ФП для некоторых образцов, полученных методом Бриджмена—Стокбаргера. Оказалось, что для наиболее совершенных кристаллов толщиной $d=50 \div$

300 мкм, в которых не наблюдалось объемной фотоэдс, кинетика релаксации ФП практически экспоненциальна во всем исследованном температурном интервале $T=20 \div 120$ К и времена релаксации ФП $\tau_{ФП}$ в области плотностей мощности лазерного излучения $W \leq 10^4$ Вт/см² не зависели от уровня возбуждения. У таких монокристаллических образцов отсутствует температурная зависимость $\tau_{ФП}$. При этом для всех образцов величина $\tau_{ФП}$ примерно на порядок превышает величину времени излучательной рекомбинации τ_R , рассчитанную в соответствии с принципом детального равновесия [3], хотя τ_R должно ограничивать $\tau_{ФП}$ сверху ($\tau_{ФП} \leq \tau_R$) при наличии других механизмов рекомбинации в отсутствие отталкивающих центров и макроскопических потенциальных барьеров; присутствие последних приводит, как правило, к неэкспоненциальному спаду сигнала фототовета.

В таком прямозонном полупроводнике, как $Pb_{1-x}Sn_xTe$, с высокой плотностью состояний в c - и v -зонах (по 4 эллипсоида равной энергии в точке L зоны Бриллюэна)

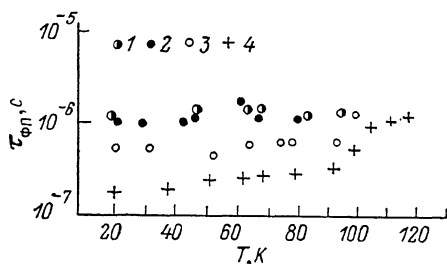


Рис. 1. Температурные зависимости времени релаксации фотопроводимости в монокристаллах $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, выращенных методом Бриджмена.

$p_{77} \cdot 10^{-17}$, см⁻³: 1 — 0.2, 2 — 0.25, 3 — 0.8, 4 — 1.

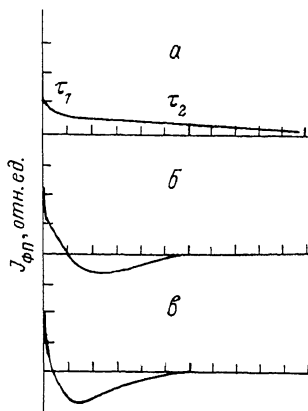


Рис. 2. Кинетика релаксации фотопроводимости в монокристаллах $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, выращенных методом Чохральского, при различных температурах.

$p_{77} = 8 \cdot 10^{16}$ см⁻³. T , К: а — 83, б — 52, в — 38. 20 мс/дел.

излучательная рекомбинация при низких температурах в совершенных кристаллах является доминирующим процессом и при наличии других механизмов рекомбинации должно выполняться условие $\tau_R > \tau_{ФП}$. Наблюдаемое обратное соотношение, по-видимому, обусловлено излучательной рекомбинацией, однако с последующим перепоглощением фотонов в объеме кристаллов, а также присутствием другого, менее эффективного процесса релаксации ФП, ограничивающего $\tau_{ФП}$. В [5] показано, что при выполнении условия баланса энергии на поверхности раздела, а не внутри неограниченного образца, как это было выполнено в [6], перепоглощение фотонов должно приводить к увеличению времени жизни неравновесных носителей заряда при условии преобладающей излучательной рекомбинации. Для случая однородной генерации, т. е. при $d < L$, где d — толщина полупроводника, L — диффузионная длина, может быть достигнуто «эффективное» увеличение τ_R на множитель $c = 2n^2 ad / P_{a0}$, где n — показатель преломления, d — усредненный коэффициент поглощения,

$$P_{a0} = \frac{1}{q} \int_{E_g}^{\infty} q(E) \frac{(1-R)[1 - \exp(-ad)]}{[1 - R \exp(-ad)]} dE$$

— вероятность поглощения фотонов в образце, q — усредненная плотность фотонов в образце. Для толстых образцов, изученных в данной работе ($d > L$, где для $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ $L \sim 10$ мкм), соотношения, полученные в [5], не применимы, так как в [5] не учтен диффузионный вклад, связанный с неоднородной генерацией. Однако рекомбинационный вклад остается тем же и при наличии неоднородной генерации, что приведет к увеличению эффективного времени жизни фотовозбужденных носителей при условии преобладающей излучательной рекомбинации. При этом максимальное увеличение времени жизни при излучательной рекомбинации составляет $c \approx 2n^2 \approx 80$. При $T=20$ К для

исследованных образцов получено $\tau_{\text{ФП}}/\tau_R = 40 \div 80$, что согласуется с полученной оценкой.

Показанные на рис. 1 слабые температурные зависимости $\tau_{\text{ФП}}$ наряду с излучательной рекомбинацией могут быть объяснены и вносящей меньший вклад рекомбинацией неравновесных носителей через уровень в запрещенной зоне.

Если для невырожденных кристаллов выполняется соотношение $|E_F - E_V| < |E_d - E_{C,V}|$, где $|E_d - E_{C,V}|$ — расстояние между уровнем рекомбинации E_d и краем ближайшей зоны, то время жизни неравновесных носителей заряда практически не зависит от температуры [7], а определяется лишь характеристиками самих центров — сечениями захвата и концентрацией центров, величина которой зависит от условий получения кристаллов. Для отдельных образцов при $T \sim 100$ К наблюдается участок роста величины $\tau_{\text{ФП}}$ (рис. 1, образец 4), что связано с увеличением заполнения центров рекомбинации. Температура, соответствующая перегибу температурной зависимости величины $\tau_{\text{ФП}}$, позволяет оценить расстояние между уровнем E_d и краем ближайшей зоны $|E_d - E_{C,V}| \cong 25$ мэВ, что совпадает с положением дефектного уровня, определенного в [8], в кристаллах *n*-типа.

При использовании значений концентраций дефектных состояний в запрещенной зоне из [8] сечения захвата при рекомбинации через такие состояния $S \leq 10^{-17}$ см².

Процессы ударной рекомбинации, которые в соответствии с расчетами могли бы ограничивать значения $\tau_{\text{ФП}}$ ($\tau_A^{77} = 2 \cdot 10^{-8}$ с) и имеющие сильные температурные и концентрационные зависимости ($\tau_A \sim p^{-2}$), несущественны в данном диапазоне температур и концентраций равновесных носителей заряда.

Исследования $\tau_{\text{ФП}}$ в монокристаллах $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$, выращенных методом Чохральского, показали, что кинетика релаксации ФП в таких кристаллах, как правило, имеет две компоненты (рис. 2). Быстрая компонента τ_1 (неэкспоненциальная) изменяется в пределах $\tau_1 \cong 10^{-7} \div 10^{-6}$ с и слабо зависит от температуры. Медленная компонента τ_2 описывается степенным законом. Быструю компоненту τ_1 , имеющую тот же порядок, что и в кристаллах, выращенных методом Бриджмена—Стокбаргера, можно связать с тем же механизмом рекомбинации, что и в кристаллах, выращенных методом Бриджмена—Стокбаргера. Медленная компонента $\tau_2 = 10^{-2} \div 10^{-3}$ с связана с другими процессами рекомбинации неравновесных носителей заряда в исследованных кристаллах. Монокристаллы PbSnTe , полученные методом Чохральского из расплавов, обогащенных металлическими компонентами, как правило, обнаруживали фотоздс при экранированных контактах, что свидетельствует о наличии в них макроскопических потенциальных барьеров. О наличии такого рода барьеров свидетельствуют и данные работ [9, 10]. Хотя окончательная природа этих барьеров остается невыясненной, однако, как это следует из феноменологических моделей [11], их наличие приводит к большим временам релаксации ФП. Степенной закон релаксации ФП, наблюдаемый в данном случае, согласуется с выводами [11].

Перезарядка таких потенциальных барьеров может приводить и к явлениям отрицательной ФП (ОФП), наблюдавшимся в данном случае для ряда образцов $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$, выращенных методом Чохральского, при $T \leq 55$ К (рис. 2). Подобный эффект наблюдался при исследовании ФП пленок PbTe *p*-типа проводимости [12, 13] и связан с перезарядкой потенциальных барьеров на границах блоков [12] или захватом неравновесных носителей заряда на «медленные» поверхностные состояния, обусловленные окисным поверхностным слоем [13].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что ОФП в данном случае обусловлена в основном перезарядкой объемных барьеров, связанных с микровключениями, поскольку образцы представляли собой монокристаллы толщиной 50 ÷ 300 мкм, и влиянием вклада приповерхностного изгиба зон в фоточувствительность можно пренебречь. Кроме того, как показали результаты электронной оже-спектроскопии, поверхность монокристаллов после анодно-механической обработки «обогащена» кислородом в пределах ≤ 8 Å, что связано, скорее, с адсорбированным слоем O_2 , влияние которого на захват носителей, по-видимому, несущественно, так как ОФП в обработанных таким же образом кристаллах, выращенных методом Бриджмена—Стокбаргера, не наблюдалась.

Л и т е р а т у р а

- [1] Nimtz G. — Phys. Rep., 1980, v. 63, N 5, p. 265—300.
- [2] Hoai T. X., Herrman K. H. — Phys. St. Sol.(b), 1977, v. 83, N 2, p. 465—470.
- [3] Zier O., Genzov D., Mocker M., Herrman K. H. — Phys. St. Sol. (b), 1980, v. 99, N 1, p. 129—138.
- [4] Weiser K., Ribak E., Ainhorn M. — Infr. Phys., 1981, v. 21, N 3, p. 149—154.
- [5] Humphreys R. G. — Infr. Phys., 1986, v. 26, N 6, p. 337—342.
- [6] Roosbroeck W., Shockley W. — Phys. Rev., 1954, v. 94, N 6, p. 1558—1560.
- [7] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 496 с.
- [8] Сизов Ф. Ф., Орлецкий В. Б., Радченко М. В. — ФТП, 1980, т. 14, в. 1, с. 2117—2122.
- [9] Schlicht B., Dornhaus R., Nimtz G., Haas L. D., Jakebus T. — Sol. St. Electron., 1978, v. 21, N 11-12, p. 1481—1485.
- [10] Nucciotti A., De Stefano P., Mascheretti P., Sammoggia G. — Phys. St. Sol. (a), 1972, v. 12, N 1, p. 193—198.
- [11] Шейнкман М. К., Шик А. Я. — ФТП, 1976, т. 10, в. 2, с. 209—233.
- [12] Григорьев А. В., Казьмин С. А. — ФТП, 1983, т. 17, в. 5, с. 934—936.
- [13] Матвеевко А. В., Медведев Ю. В., Пашковский М. В. — ФТП, 1986, т. 20, в. 11, с. 2016—2022.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Получена 30.03.1987
Принята к печати 1.03.1988