

ВЛИЯНИЕ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ НА СВОЙСТВА НЕЛЕГИРОВАННОГО РbTe

Ковалев А. Н., Фоломин П. И., Золотов С. И.

По результатам совместных исследований фотолюминесценции, примесной фотопроводимости и температурных зависимостей коэффициента Холла обнаружено существование глубоких уровней в запрещенной зоне нелегированного РbTe, которые обусловлены наличием собственных точечных дефектов или ассоциатов на их основе. Уровень $E_1 = E_v + 0.095 + 5.5 \cdot 10^{-4} T \pm 5 \cdot 10^{-3}$ при $T < 200$ К, $E_1 = E_v + 0.208 + 1.4 \cdot 10^{-4} (T - 200) \pm 5 \cdot 10^{-3}$ эВ при $T > 200$ К является акцепторным, а уровни $E_2 = E_v + 0.130$ и $E_3 = E_v + 0.115$ эВ при 80 К — донорными.

Введение. Вопрос об энергетическом положении собственных точечных дефектов (СТД) в халькогенидах свинца (ХС) остается достаточно сложным и малоизученным. Большие концентрации свободных, невымораживающихся носителей заряда существенно затрудняют исследования энергетического спектра СТД в запрещенной зоне этих соединений. Кроме того, наличие высокой диэлектрической проницаемости и малой эффективной массы носителей заряда приводит к тому, что кулоновская часть потенциала дефектов заэкранирована и энергия уровней определяется центральной, сильно локализованной частью потенциала дефекта. Поэтому энергетические уровни дефектов в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ могут располагаться в запрещенной зоне, а также налагаться на континуум разрешенных зон. Исследования оптических эффектов в магнитном поле [1], примесной фотопроводимости [2-4], температурной зависимости коэффициента Холла [5], спектров фотолюминесценции [6, 7], спектров ЭПР [8], а также результатов ионной имплантации [9, 10] указывают на возможность существования уровней дефектов как в разрешенных, так и в запрещенной зонах.

Опубликованные данные свидетельствуют о том, что число и энергетическое положение уровней СТД, вероятно, достаточно разнообразны. Возможна также неоднозначность в интерпретации результатов. Изменение энергетического положения уровня с температурой, кратность вырождения уровня, плотность состояний в зонах могут существенно влиять на температурную зависимость коэффициента Холла, результаты магнитооптических измерений.

С целью обнаружения глубоких уровней мы осуществили совместные измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ), фотопроводимости (ФП) и температурной зависимости коэффициента Холла в чистых нелегированных образцах РbTe с предельно низкой концентрацией носителей заряда ($\leq 10^{16}$ см⁻³). Настоящая работа является продолжением исследований, начатых в [11].

Методика эксперимента

Мы исследовали монокристаллические слои РbTe, выращенные методом горячей стенки (ГС) в квазизамкнутом объеме на свежих сколах BaF₂. Исходный материал предварительно подвергали глубокой очистке методом непрерывной многократной возгонки-кристаллизации и в условиях удаления избыточного компонента приводили к составу, соответствующему минимальному

давлению паров для выбранной температуры сублимации [12]. Содержание примесей в образцах было ниже 10^{-5} – 10^{-6} вес%, что соответствует концентрации остаточных примесей 10^{11} – 10^{13} см $^{-3}$. Варьируя температуру испарения в ГС системе, мы получали слои с различной степенью компенсации СТД вакансий теллура и свинца. Последующих отжигов не применяли. Исследования проводили на компенсированных образцах PbTe с концентрациями носителей заряда $n_{77}=1.7 \cdot 10^{16}$ (образец 527), $p_{77}=6.4 \cdot 10^{16}$ (257), $p_{77} < 5 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ (567).

Фотолюминесценция возбуждалась Nd $^{+}$ -лазером с модулированной добротностью ($\tau_{\text{нмп}} \sim 150$ нс, $\lambda=1.06$ мкм). Уровень возбуждения составлял $\bar{W} \sim 10^3 \div 10^5$ Вт/см 2 . Люминесцентное излучение собиралось коллиматором из

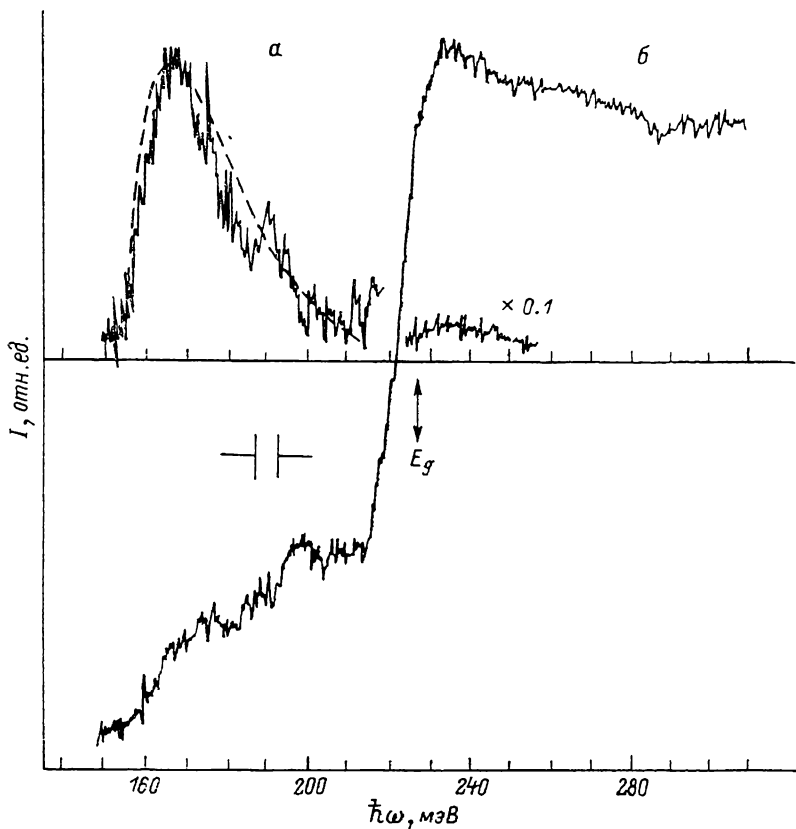


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (а) и фотопроводимости (б) образца PbTe (257) при $T=107$ К.

Штриховая линия — расчет по [13].

KCl-линз на входную щель решетчатого монохроматора, с его выхода с помощью такого же коллиматора — на фотоприемник, а затем сигнал поступал в детектор ВСИ-280. На этой же установке снимали и спектры ФП. При этом на место криостата с образцом устанавливали в качестве излучателя черное тело, а сам образец помещали на место фотоприемника. Часть излучения с выхода монохроматора направлялась на пироэлектрический фотоприемник с постоянной спектральной чувствительностью в исследуемом диапазоне длин волн, с выхода которого в качестве нормирующего сигнала — в детектор. Омические контакты (In для n -типа, Au для p -типа) при снятии спектров ФП были защищены от света. Измерения зависимости эффекта Холла от температуры $R(T)$ проводили при $B=1$ Т, когда выполняется условие сильного поля и холл-фактор равен единице.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ и ФП образца *p*-типа (257). Видно, что в области энергий кванта $\hbar\omega < E_g$ на приведенных спектрах имеется интенсивная полоса. В обоих случаях интенсивность выходного сигнала линейно зависела от мощности возбуждающего излучения. Спектр ФП в этой области имеет вид ступеньки, форма которой указывает на ФП с участием глубоких уровней с сильно локализованным потенциалом. В образце *n*-типа подобная полоса не была обнаружена. Следует отметить высокую интенсивность при-

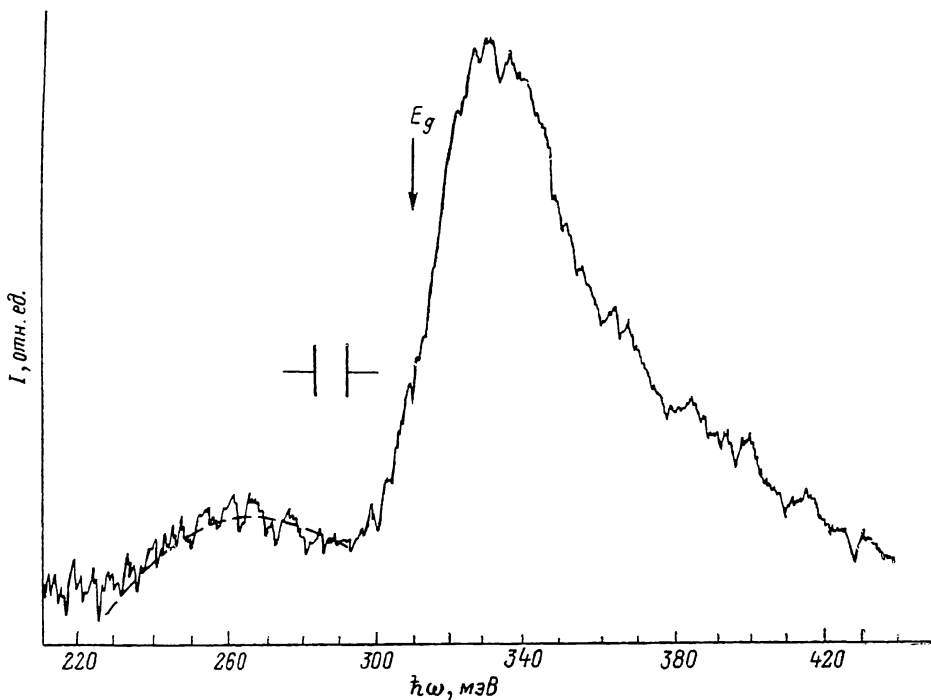


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции образца RbTe (257) при 300 К.

Штриховая линия — расчет по [13].

месной полосы ФЛ. Для аппроксимации формы спектра ФЛ с учетом [13] для невырожденного полупроводника можно получить следующее выражение:

$$r(\hbar\omega) = A\hbar\omega \left(\frac{\hbar\omega}{E_1} - 1 \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right),$$

где E_1 — энергия ионизации уровня, A — подбираемые константы.

Как видно из рис. 1 и 2, экспериментально наблюдаемые спектры ФЛ достаточно хорошо описываются этим выражением во всем интервале температур. Аналогичные спектры ФЛ с различными интенсивностями были обнаружены и в других образцах как *p*-, так и *n*-типа проводимости, т. е. уровень возбуждения ФЛ был достаточно велик, так что происходила полная перезарядка локального уровня E_1 независимо от положения равновесного уровня Ферми.

Отметим, что наблюдаемые эффекты не могут быть связаны с наличием деформации на границе RbTe—BaF₂, так как они имели место на образцах различной толщины (5–20 мкм) и при этом энергетическое положение пиков ФЛ было неизменным. Из измерений на двухкристальном спектрометре установлено, что деформация на границе незначительна; параметр решетки слоев соответствовал параметру решетки объемного монокристалла RbTe.

На основе анализа спектров ФЛ и ФП была построена температурная зависимость положения локального уровня относительно края валентной зоны, $E_p=0$ (рис. 3). Как следует из спектров ФП на образцах p -типа, уровень расположен ближе к E_c , а ФЛ и ФП обусловлены переходами между валентной зоной и локальным уровнем E_1 . С повышением температуры он смещается в высокоэнергетичную область: $E_1=E_p+(0.095+5.5)\cdot 10^{-4} T\pm 5\cdot 10^{-3}$ эВ при $T < 200$ К, $E_1=E_p+(0.208+1.4)\cdot 10^{-4} (T-200)\pm 5\cdot 10^{-3}$ эВ при $T > 200$ К.

В спектрах ФЛ при температурах $80\div 120$ К обнаружена еще одна полоса излучения, имеющая при 80 К два максимума с энергетическими положениями $E_2=E_p+130$ и $E_3=E_p+115$ мэВ. Возможности установки в этом диапазоне

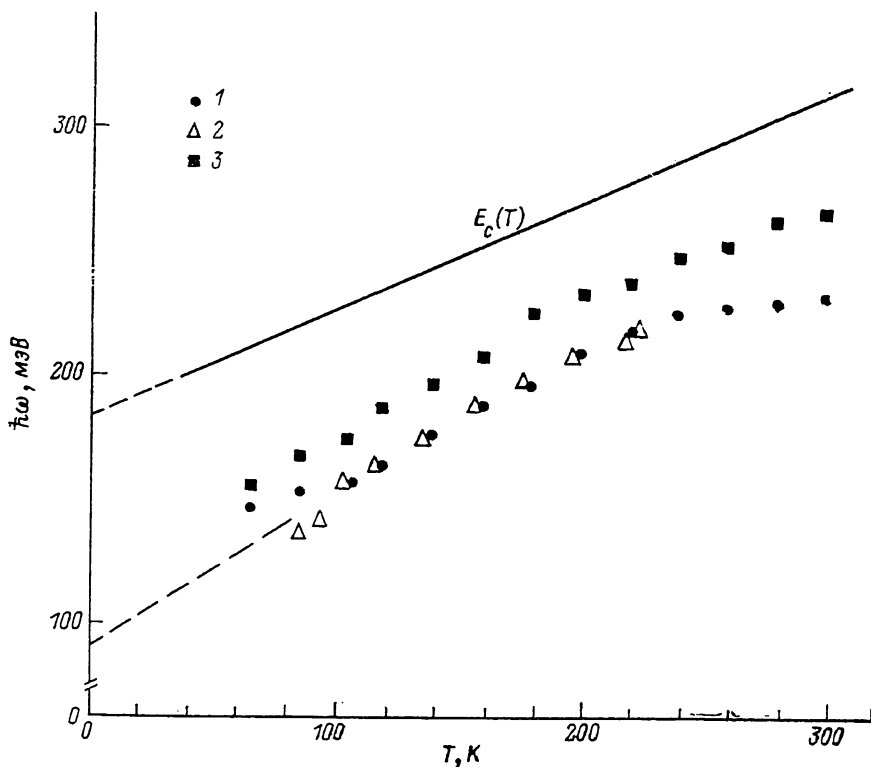


Рис. 3. Температурные зависимости положения глубокого уровня E_1 по спектрам ФЛ (1), ФП (2) и положения максимума спектра фотолуминесценции (3) относительно края валентной зоны.

длин волн не позволили провести анализ формы спектров и точно определить энергетическое положение уровней E_2 и E_3 . Этой полосе ФЛ не соответствует сколько-нибудь заметный сигнал ФП.

Влияние локальных уровней существенно сказывается на температурной зависимости коэффициента Холла R . Расчеты зависимости $R(T)$ без учета вклада носителей из состояний в запрещенной зоне по формуле

$$R(T) = (p - nb^2) / [ec(p + nb^2)],$$

где $b = \mu_n / \mu_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок, не дают удовлетворительного согласия с экспериментальными зависимостями $R(T)$ для образцов как n -, так и p -типа проводимости (рис. 4, кривые 1' и 2'), которые не могут быть объяснены и изменением механизма рассеяния носителей тока. При расчете $R(T)$ учитывали температурные зависимости $b(T)$, $n_i(T)$ [14] и температурные изменения эффективных масс [15]. Характер зависимости $R(T)$ в исследуемых образцах при комнатной температуре близок к собственному, однако и величины подвижностей, и ход $R(T)$ в интервале $300\div 200$ К не могут быть объяснены за счет $R_i(T)$. Увеличение R с уменьшением темпе-

ратуры в интервале $150 \div 40$ К, далеко от области собственной проводимости, тем более связано с изменением концентрации носителей заряда, обусловленным захватом носителей уровнями в запрещенной зоне.

Для анализа температурной зависимости $R(T)$ образца p -типа (257) провели расчет с учетом вклада ΔR в R от дырок, переходящих в валентную зону

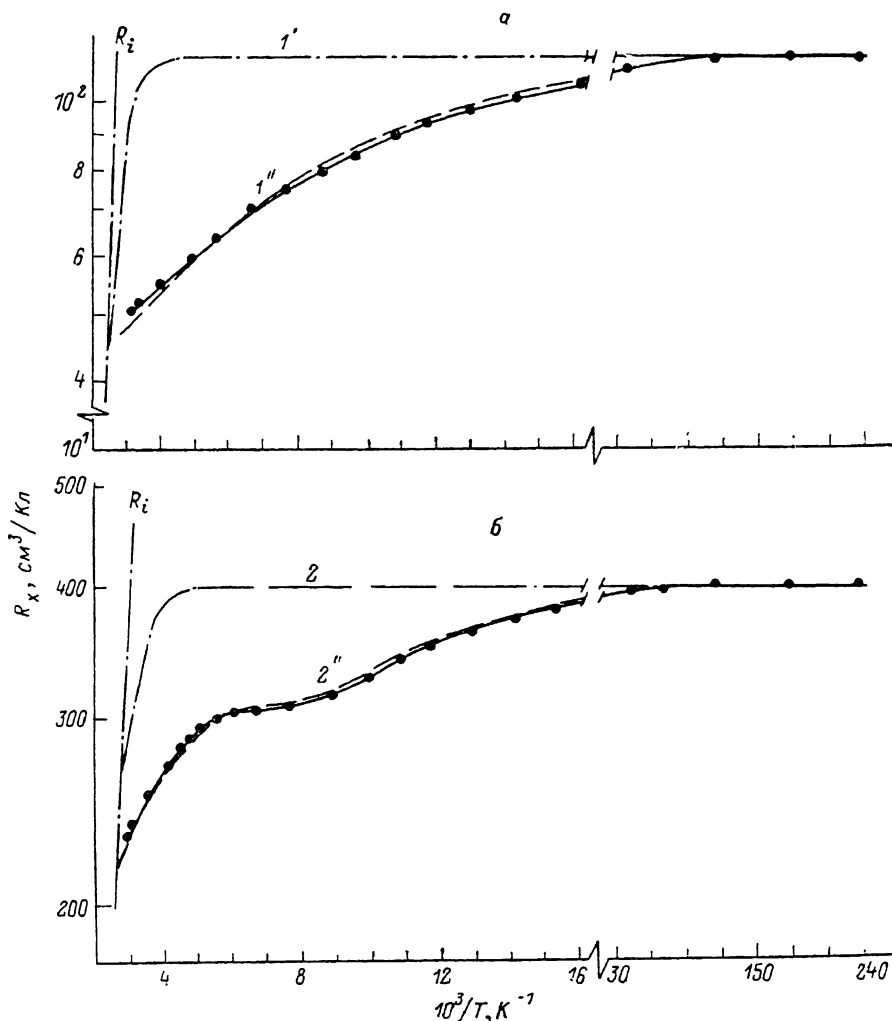


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Холла нелегированных образцов RbTe p - (257) (а) и n -типа (527) (б).

с акцепторного уровня в запрещенной зоне с энергией E_A (рис. 4, а). Величину ΔR рассчитывали по формуле

$$\Delta R(T) = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4N_A}{\beta N_v} \exp\left(\frac{E_g - E_A}{kT}\right)}}{2ecN_A},$$

справедливой для невырожденного электронного газа; $\beta=1/2$ — фактор спинового вырождения; $N_v = 4.83 \cdot 10^{16} (m_{dp}/m_0)^{3/2} T^{3/2}$ — плотность состояний в валентной зоне. Совмещение расчетных и экспериментальных зависимостей $R(T)$ (кривая $1''$) происходит при $E_A = E_1$ и значении $N_A = (1.5 \div 4.5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что соответствует концентрации СТД в этом образце, полученном при температуре испарения 838 К. Согласно оценкам [16], вблизи термодинамического p - n -перехода концентрация вакансий свинца $N_{V_{Pb}}(838 \text{ К}) = 3.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, можно сделать вывод, что вакансии свинца имеют не только уровни, расположенные на фоне разреженных состояний валентной зоны, но также и уровень E_1 , лежащий несколько выше середины запрещенной зоны. Полученные результаты находятся в согласии с расчетами, выполненными в [17] с учетом межэлектронного взаимодействия.

В интервале $200 \div 300$ К глубокий уровень E_1 слабо смещается относительно края E_g и дает высокие значения интенсивности ФЛ и ФП на длине волны 5.3 мкм. Существование этого уровня в РbТе может быть использовано для создания как источника, так и приемника излучения (при азотных температурах — до 9 мкм).

В случае образца n -типа (527) для описания зависимости $R(T)$ следует предположить существование нескольких уровней в запрещенной зоне (рис. 4, б). Воспользовавшись результатами ФЛ и данными по $R(T)$ образца 257, расчет $R(T)$ образца 527 провели с учетом существования в запрещенной зоне акцепторного уровня с энергией E_1 и двух донорных уровней с энергиями E_2 и E_3 , образующих при 80 К полосу излучения $100 \div 140$ мэВ [11]. Считая, что сумма всех ионизированных доноров равна сумме всех электронов в зоне проводимости и электронов, захваченных компенсирующими акцепторами, вклад в эффект Холла электронов, переходящих в зону проводимости с уровней в запрещенной зоне, рассчитывали по формуле [18]

$$\Delta R(T) = \frac{1 + \beta_1^{-1} [1 + \mathcal{F}_1] \exp\left(\frac{F - E_c + E_2}{kT}\right)}{ecN_{D_1}} + \frac{1 + \beta_2^{-1} [1 + \mathcal{F}_2] \exp\left(\frac{F - E_c + E_3}{kT}\right)}{ecN_{D_2}} - \frac{1 + \beta_3^{-1} [1 + \mathcal{F}_3] \exp\left(\frac{F - E_c + E_1}{kT}\right)}{ecN_A},$$

где \mathcal{F}_i — функция, учитывающая влияние возбужденных состояний (0, 1, 2). Удовлетворительное согласие расчетных кривых ($2''$) с экспериментальными достигается при значениях $N_{D_1} = (0.8 \div 2) \cdot 10^{17}$, $N_{D_2} = (1 \div 6) \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$.

Существование глубоких уровней в запрещенной зоне нелегированного РbТе обусловлено наличием собственных точечных дефектов, наиболее вероятно, вакансий металла и теллура или ассоциатов на их основе.

Очищая исходный материал от остаточных примесей и выращивая из него монокристаллические слои с высоким структурным совершенством, мы способствовали подавлению безызлучательной рекомбинации и выявлению каналов излучательной рекомбинации через глубокие уровни в запрещенной зоне образцов с низкой концентрацией носителей заряда.

Список литературы

- [1] Niewodniczanska-Zawadzka J., Lischka K. // Acta Phys. Polon. 1985. V. 67A. N 1. P. 33—37.
- [2] Lischka K., Huber W. // Sol. St. Electron. 1978. V. 21. N 12. P. 1509—1512.
- [3] Berndt P., Gensov D., Hermann K. H. // Phys. St. Sol. 1976. V. 38A. N 2. P. 497—503.
- [4] Zogg H., Vogt W., Baumgartner W. // Sol. St. Electron. 1982. V. 25. N 12. P. 1147—1155.
- [5] Schlicht B., Dornhaus R., Nimtz G. // Sol. St. Electron. 1978. V. 21. N 12. P. 1481—1485.
- [6] Засавицкий И. И., Мационашвили Б. Н., Шотов А. П. // Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 32. В. 3. С. 156—160.
- [7] Kaufman B. // Phys. St. Sol. 1984. V. 81A. N 1. P. K31—K35.
- [8] Браташевский Ю. А., Прозоровский В. Д., Харитоновский Ю. С. // ФНТ. 1977. Т. 3. В. 1. С. 120.
- [9] Gresslehner K. H., Palmetshofer L., Heinrich H. // Phys. Narrow Gap Semicond. 1981. V. 152. P. 444—448.
- [10] Palmetshofer L. // Appl. Phys. 1984. V. 34A. N 3. P. 139—153.
- [11] Ковалев А. Н., Остробородова В. В., Фоломин П. И. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 9. С. 1601—1603.
- [12] Ковалев А. Н., Парамонов В. И. // Электрон. техн. Сер. Материалы. 1986. № 4 (215). С. 26—31.

- [13] Lucovsky G. // Sol. St. Commun. 1965. V. 3. N 9. P. 299—302.
[14] Orletsky V. B., Sizov F. F., Lashkarev G. V. // Sol. St. Commun. 1974. V. 15. N 11. P. 1263—1265.
[15] Preier H. // Appl. Phys. 1979. V. 20. N 1. P. 189—206.
[16] Sealy B. J., Crocker A. J. // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. N 10. P. 1737—1743.
[17] Панкратов О. А., Поваров П. П. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 3. С. 880—882.
[18] Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964. 392 с.

Московский институт стали
и сплавов

Получена 23.12.1988
Принята к печати 26.01.1989
