

## Электрические и фотоэлектрические свойства анизотипного гетероперехода $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se/PbSe$

© Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 декабря 1996 г. Принята к печати 18 марта 1997 г.)

Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства резких анизотипных гетеропереходов  $p\text{-}Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se/n\text{-}PbSe$  с концентрациями дырок в кристалле твердого раствора  $1 \cdot 10^{16} \div 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и электронов в пленке  $PbSe$   $1 \cdot 10^{17} \div 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , изготовленных методом вакуумной эпитаксии пленки  $PbSe$  на монокристалл твердого раствора. Определены условия приготовления резких анизотипных гетеропереходов с минимальной плотностью состояний на металлургической границе ( $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ). Проанализированы зависимости сигнала фотоответа от концентрации носителей тока в базовых областях и особенности спектрального распределения фоточувствительности. Исследованы прямые и обратные вольт-амперные характеристики. В приближении модели идеального гетероперехода построена зонная диаграмма.

Узкозонные твердые растворы халькогенидов свинца и олова ( $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ,  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ) являются перспективными материалами для создания приемников инфракрасного (ИК) излучения в атмосферном окне  $10 \div 14 \text{ мкм}$  [1]. До недавнего времени использование материалов этой группы ограничивалось возможностями технологии выращивания высококачественных кристаллов с требуемым для фотоэлектрических приложений набором свойств. По этой причине круг работ по созданию приборов был ограничен наиболее технологичными твердыми растворами  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  [1,2]. В то же время сравнительный теоретический анализ характеристик материалов показывает ряд преимуществ твердых растворов в селенидной системе для создания фотодиодных структур [3]. Современный уровень технологии выращивания кристаллов (в основном в рамках парофазных методик [4,5]), а также контроля стехиометрии [6] позволяет решить проблему получения кристаллов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  необходимого качества и создает предпосылки для экспериментального исследования свойств фотовольтаических структур на их основе.

В настоящей работе приводятся результаты исследования электрических и фотоэлектрических свойств анизотипного гетероперехода (ГП)  $p\text{-}Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se/n\text{-}PbSe$ . Содержание олова в узкозонном твердом растворе  $x = 0.07$  соответствует ширине запрещенной зоны  $E_g = 0.104 \text{ эВ}$  при  $80 \text{ К}$  и положению красной границы в области  $10 \div 12 \text{ мкм}$ ; для  $PbSe$   $E_g = 0.165 \text{ эВ}$  [7]. В структурном отношении компоненты ГП представляют идеально согласованную для эпитаксии пару — кристаллические решетки изоморфны, параметры решеток различаются на 0.15%, практически не различаются коэффициенты термического расширения [7,8].

Гетеропереход изготавливался путем эпитаксиального наращивания пленки селенида свинца на подложку твердого раствора. Пленки  $PbSe$  наносились вакуумным напылением с использованием метода "горячей стенки" [9], режимы и техника напыления описаны в [10]. Концентрация и тип основных носителей тока в кристаллах и пленках определялись соотношением

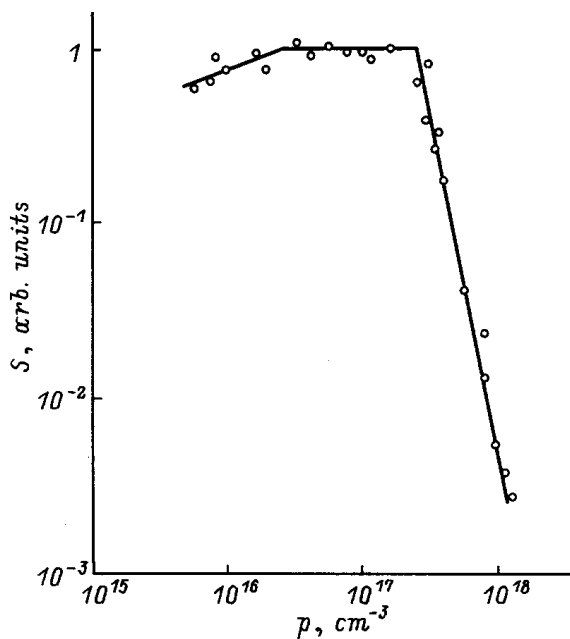
собственных дефектов (отклонением от стехиометрии). Концентрации носителей тока в слоях  $PbSe$  на монокристаллических подложках  $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$  оценивались по результатам измерений коэффициента Холла в контрольных образцах-пленках  $PbSe$  на  $(111) \text{ BaF}_2$  и составляли  $n = 2 \cdot 10^{17} \div 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Качество кристаллов твердого раствора, состав и электрофизические параметры контролировались путем комплексного исследования коэффициента Холла, электропроводности, термоэдс, поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена в диапазоне температур  $77 \div 300 \text{ К}$ , а также оптическими методами, путем исследования коэффициента поглощения вблизи края фундаментального поглощения. В качестве подложек для изготовления ГП использовались ориентированные в плоскости  $(100)$  пластины  $p\text{-}Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$  с концентрацией дырок  $p = 1 \cdot 10^{16} \div 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Перед напылением подложки  $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$  подвергались химико-динамической полировке с применением ферроцианидного травителя [11]. Для исследования электрохимического травления [8] выделялись меза-структуры с площадью перехода  $A = 10^{-3} \text{ см}^2$ . Освещение перехода осуществлялось со стороны широкозонного материала.

Анализ влияния параметров кристаллов на электрические и фотоэлектрические свойства ГП проводился на структурах, подобных диодам Шоттки, где роль металлического электрода выполняла сильно легированная пленка  $PbSe$ . Оценки показывают, что при концентрациях носителей тока в пленке, превышающих  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , диффузионный потенциал практически полностью сосредоточен в кристалле твердого раствора. На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость сигнала фотоответа (фотоэдс) от концентрации дырок в  $p\text{-}Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$  для ГП с сильно легированной пленкой  $PbSe$ . Для всех исследованных ГП концентрация электронов в пленке селенида свинца составляла  $n = (2 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Сигнал фотоэдс ( $S$ ) достигает наибольших значений при концентрациях дырок в кристалле  $p = 3 \cdot 10^{16} \div 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и практически не изменяется в этом диапазоне. При  $p > 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  величина  $S$  быстро убывает с ростом концентрации и при  $p = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  фотоответ практически не регистрируется. При уменьшении концентрации

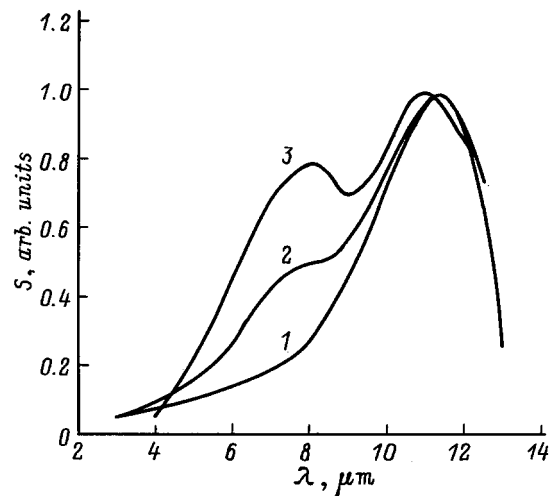
от  $p = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  сигнал фототовета также спадает, однако значительно медленнее.

Спектральные характеристики ГП с сильно легированной пленкой селенида свинца обнаруживают фотототет только в диапазоне длин волн  $10 \div 12 \text{ мкм}$  (рис. 2, кривая 1). При концентрации дырок в  $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$   $p = (1 \div 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  максимум спектральной чувствительности приходится на длину волны  $\lambda = 11.9 \text{ мкм}$ , которая соответствует ширине запрещенной зоны твердого раствора при 80 К. При увеличении концентрации дырок в кристаллах от  $3 \cdot 10^{16}$  до  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  наблюдается сдвиг красной границы в спектральном распределении чувствительности в коротковолновую область, который, с учетом малых значений эффективных масс плотности состояний в твердом растворе [7], связывается с эффектом Бурштейна–Мосса.

Полученная для ГП экспериментальная зависимость фотототет от концентрации дырок качественно удовлетворительно совпадает с результатами теоретического расчета [3] зависимости  $R_0A$  ( $R_0$  — темновое сопротивление перехода при нулевом смещении) для прибора с односторонним  $p$ - $n$ -переходом на базе  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  от концентрации дырок в кристалле. Это совпадение касается характерных значений концентраций, при которых наблюдается изменение хода зависимости сигнала фотототет от концентрации носителей тока в  $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$ . Сигнал фотототет зарегистрирован в диапазоне концентраций дырок ( $p < 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), который соответствует протеканию в ГП диффузионных токов, причем наибольших значений фотототет достигает в области значений концентраций, при которых доминирует оже-рекомбинация. В области  $p > 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при увеличении концентрации дырок наблюдается быстрое падение



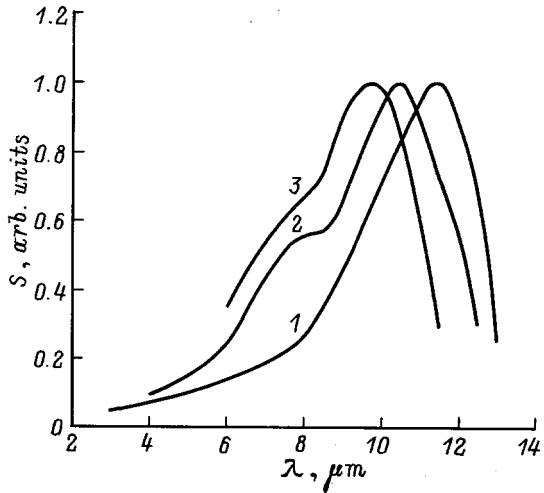
**Рис. 1.** Зависимость сигнала фотототет ГП  $p$ - $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se/n$ - $PbSe$  от концентрации дырок в твердом растворе.  $T = 80 \text{ К}$ .



**Рис. 2.** Спектральные характеристики ГП  $p$ - $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se/n$ - $PbSe$  при концентрации дырок в кристалле  $p = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и концентрации электронов в пленке  $n$ ,  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 10, 2 — 6, 3 — 2.  $T = 80 \text{ К}$ .

$R_0A$  и величины фотототет из-за роста туннельной составляющей проводимости.

При понижении концентрации носителей тока в пленке  $PbSe$  в спектральных характеристиках фотототет ГП обнаруживается пик фоточувствительности в коротковолновой области спектра с максимумом при  $\lambda = 8 \text{ мкм}$  (рис. 2, кривые 2, 3). В рамках используемой для изготовления ГП эпитаксиальной технологии уменьшение концентрации носителей тока в пленке достигается путем добавления селена в основной поток пара. Эффективность этого приема для управления дефектным составом и электронными свойствами пленки зависит от степени отклонения условий роста от равновесных, т.е. от величин пересыщения пара и температуры конденсации ( $T_c$ ) [8,9]. Эксперимент показывает, что при  $T_c < 350^\circ\text{C}$  даже при самых малых пересыщениях пара в зоне кристаллизации не удается достигнуть концентраций носителей тока ниже уровня  $(1 \div 2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Причиной тому являются неравновесные дефекты, количество которых контролируется главным образом величинами  $T_c$  [9]. Однако увеличение  $T_c$ , сопровождающееся снижением концентрации неравновесных дефектов в пленке, одновременно стимулирует процессы атомной диффузии в области контакта компонентов ГП. Анализ распределения элементов вблизи металлургической границы ГП, выполненный с помощью оже-спектроскопии, показывает, что при температурах конденсации, превышающих  $350^\circ\text{C}$ , становится заметной диффузия олова из подложки в растущий слой селенида свинца. В результате происходит размытие металлургической границы ГП, которое при высоких  $T_c$  за времена напыления пленки может достигать нескольких десятых микрометра. Применительно к рассматриваемой эпитаксиальной гетероструктуре при  $T_c > 350^\circ\text{C}$  характерные геометрические размеры областей размытия становятся сопоставимыми



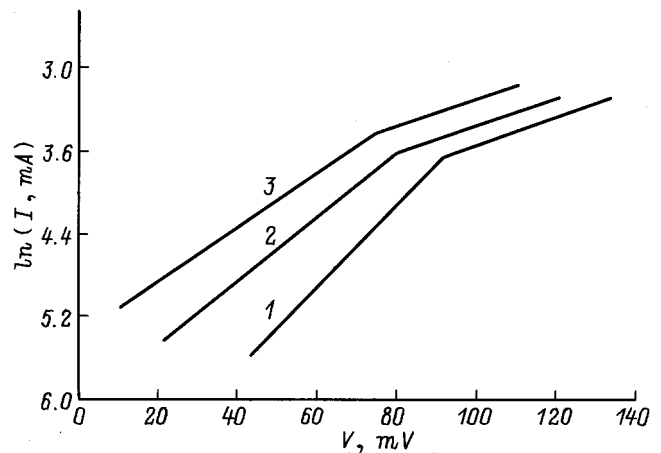
**Рис. 3.** Спектральные характеристики ГП  $p\text{-Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}/n\text{-PbSe}$ , изготовленных при температурах конденсации  $T_c$ , °C: 1 — 300, 2 — 350, 3 — 400.  $T = 80$  K.

с протяженностью областей пространственного заряда, и ГП приобретает характеристики варизонной структуры. Это обстоятельство находит отражение, в частности, в спектральных характеристиках ГП, приводя к смещению максимума фототока в области чувствительности твердого раствора в коротковолновую область (рис. 3). Одновременно пик чувствительности в области широкозонной составляющей ГП смещается в область больших длин волн. Таким образом, в рамках вакуумной эпитаксиальной технологии изготовления ГП  $p\text{-Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}/n\text{-PbSe}$  возможно получение гетероструктур двух типов — резкого анизотипного ГП со спектральным распределением фоточувствительности ( $T_c < 300^\circ\text{C}$ ), определяемыми характеристиками компонентов ГП в базовых областях, и варизонных структур ( $T_c > 350^\circ\text{C}$ ), в которых характер спектрального распределения отражает характеристики материалов в области металлургической границы. В дальнейшем будут рассмотрены свойства приборов первого типа.

В отличие от идеализированного одностороннего перехода ГП имеет принципиальные особенности, связанные с влиянием металлургической границы раздела компонентов ГП на распределение контактных электрических полей и процессы рекомбинации, соответственно — на электрические и фотоэлектрические свойства. Причиной такого влияния являются поверхностные заряды, вызываемые различными поверхностными нарушениями в области металлургической границы ГП — дислокациями несоответствия, загрязнением посторонними примесями, а также изменения электрических свойств границ из-за присутствия окисных диэлектрических фаз. Очевидно, уровень влияния перечисленных факторов зависит как от структурных особенностей компонентов ГП, так и от уровня поверхностной технологии.

Основные типы технологических загрязнений в изучаемых ГП выявлены по результатам анализа оже-спектров

пленок PbSe при их последовательном ступенчатом травлении (ионными пучками Ar) вплоть до металлургической границы, а также приконтактных областей твердого раствора. Обычно в пленках селенида свинца и на металлургической границе ГП обнаруживаются атомы углерода и кислорода. Углерод достаточно равномерно распределен по толщине пленки и отсутствует в кристалле твердого раствора. Концентрация углерода зависит от давления остаточных газов в камере испарения и может быть снижена до уровня чувствительности метода определения при  $P = 5 \cdot 10^{-7}$  Тор и ниже. Появление кислорода в пленке также связано с влиянием остаточных газов в камере испарения. Однако в отличие от углерода кислород неоднородно распределен по толщине пленки. Для всех пленок обнаруживается повышенное содержание кислорода на наружной поверхности, контактирующей с атмосферой. В то же время в некоторых образцах кислород в заметных количествах присутствует на металлургической границе ГП. Содержание этого кислорода коррелирует главным образом с условиями обработки поверхности кристаллов твердого раствора перед напылением пленки, и при правильном сочетании режимов химико-динамической полировки, точного соблюдения концентраций ингредиентов травителя, в особенности строгого контроля pH раствора, количество поверхностного кислорода может быть снижено до уровня, определяемого загрязнением из остаточных газов. При  $P = 5 \cdot 10^{-7}$  Тор кислород на металлургической границе практически не регистрируется. Таким образом, в рамках используемой для изготовления ГП эпитаксиальной технологии имеется возможность подбора такого сочетания параметров процесса, при которых плотность поверхностных состояний на границе раздела компонентов ГП определяется величиной рассогласования параметров решеток. Для рассматриваемого резкого ГП  $\text{Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}/\text{PbSe}$  плотность состояний, связанная с рассогласованием параметров решеток, составляет  $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , т.е. величину, при которой ГП может рассматриваться как идеальный [12]. Это заключение



**Рис. 4.** Прямые ветви ВАХ ГП  $p\text{-Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}/n\text{-PbSe}$ .  $p = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $n = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .  $T$ , K: 1 — 80, 2 — 100, 3 — 125.

подтверждается результатами исследования электрических свойств ГП.

Резкие анизотипные ГП с концентрациями носителей тока в пленке  $n = (0.5 \div 5.0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и в подложке  $p = (0.3 \div 3.0) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  обладают выпрямляющими свойствами, при более высоких концентрациях дырок в подложке вольт-амперные характеристики (ВАХ) линейны. Прямые ветви нелинейных ВАХ содержат два экспоненциальных участка (рис. 4). При увеличении температуры измерения от 80 до 125 К оба участка сохраняются. При малых прямых смещениях общий ток через переход ограничивается рекомбинацией носителей на границе раздела и прямая ветвь ВАХ описывается соотношением

$$I = q s_0 N_D \exp \left\{ -\frac{q(V_{Dn} - BV)}{kT} \right\},$$

где  $s_0$  — скорость рекомбинации на границе раздела,  $N_D$  — концентрация доноров в широкозонном материале,  $V_{Dn}$  — контактная разность потенциалов, приходящаяся на область  $n$ -типа;  $B = 1/\beta_1$ . При 80 К коэффициент  $\beta_1$  равен 2–3, при повышении температуры  $\beta_1$  увеличивается.

В области высоких прямых смещений прохождение тока определяется туннелированием и описывается формулой

$$I = I_0 \exp(CV),$$

где  $C = 1/\beta_2$ , коэффициент  $\beta_2 = 10$  и не зависит от температуры (рис. 4).

Обратные ветви ВАХ описываются степенной зависимостью. Расчеты показывают, что прямые токи удовлетворительно моделируются механизмом рекомбинация–туннелирование на границе раздела [11]. В широкозонном материале течет термоэмиссионный ток, в узкозонном — туннельный. Величины токов определяются рекомбинацией носителей тока на границе раздела.

Исследования электрических и фотоэлектрических свойств ГП (ВАХ, фотоэдс насыщения), дополненные результатами измерений электрических и оптических свойств кристаллов и пленок, дают необходимую информацию для построения диаграмм энергетических зон ГП. На рис. 5 представлена диаграмма энергетических зон типичного резкого анизотипного ГП  $p\text{-Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}/n\text{-PbSe}$ , полученного при таких условиях, когда диффузионным размытием металлургической границы перехода можно пренебречь. Для рассматриваемого ГП концентрации носителей тока в базовых областях кристалла твердого раствора и эпитаксиальной пленки селенида свинца, равные соответственно  $p = 2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $n = 6.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , определены по результатам измерения коэффициента Холла. Равновесный диффузионный потенциал  $V_D = 0.059 \text{ эВ}$ , парциальные величины  $V_{Dp} = 0.040 \text{ эВ}$  и  $V_{Dn} = 0.013 \text{ эВ}$ . Разрывы зон проводимости и валентной составляют  $\Delta E_c = 0.059 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E_v = 0.118 \text{ эВ}$ . Все данные для зонной диаграммы приведены при 80 К.

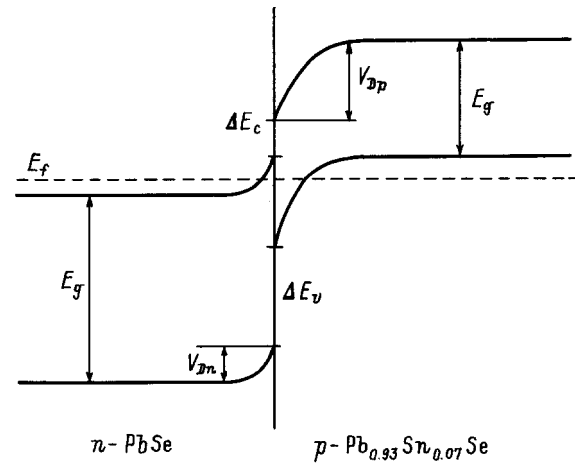


Рис. 5. Диаграмма энергетических зон анизотипного ГП  $p\text{-Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}/n\text{-PbSe}$ .  $p = 2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $n = 6.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .  $T = 80 \text{ К}$ .

Исследования фотоэдс насыщения ГП позволили определить концентрацию носителей тока в базовой области пленки селенида свинца, входящей в состав ГП. После экспериментального выделения фотоэдс насыщения в длинноволновой части спектра (для рассматриваемого ГП эта величина составила 40 мэВ) легко вычисляются равновесный изгиб зон в области PbSe и концентрация электронов в пленке. Концентрация оказывается равной  $6.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Эта величина хорошо согласуется со значением концентрации электронов в пленке селенида свинца, выращенной при тех же условиях на диэлектрической подложке (111)  $\text{BaF}_2$ , —  $n = 6.9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Удовлетворительное совпадение величин концентраций свидетельствует о том, что оценки концентраций носителей тока в пленке ГП по результатам измерений эффекта Холла в контрольных образцах — пленках PbSe на подложках (111)  $\text{BaF}_2$  — являются корректным приемом.

## Список литературы

- [1] *Фотоприемники видимого и ИК диапазона*, под ред. Р.Ж. Кисса (М., 1985).
- [2] Ф.Ф. Сизов. *Зарубеж. электрон. техн.*, **24**, 31 (1977).
- [3] Н. Preier. *Infr. Phys.*, **18**, 43 (1978).
- [4] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. *P-T-x диаграммы состояния систем металл–халькоген* (М., 1987).
- [5] Г.А. Калужная, К.В. Киселева. *Тр. ФИАН*, **177**, 5 (1987).
- [6] G. Nimtz, B. Schliht. *Springer Tracts in Mod. Phys.*, **98** (1983).
- [7] T.C. Harman, I. Mendailis. *Sol. St. Sci.*, **4**, 1 (1974).
- [8] A. Lopez-Otero. *Thin Sol. Films*, **49**, 3 (1978).
- [9] Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков. *Электрон. техн. Материалы*, вып. 7, 35 (1990).
- [10] В. Bretsamer, W. Harman, H. Lane. *Kristal Technik*, **15**, 497 (1978).
- [11] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл–полупроводник* (М., 1975).

Редактор Л.В.Шаронова

## Electrical and photoelectrical properties of anisotypic $\text{Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}/\text{PbSe}$ heterojunctions

T.A. Gavrikova, V.A. Zykov

State Technical University,  
195251 St.Petersburg, Russia

**Abstract** The electrical and photoelectrical properties of the abrupt anisotype  $p\text{-Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}/n\text{-PbSe}$  heterojunctions prepared by vacuum epitaxy method have been investigated. Hole concentration in  $\text{Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}$  single crystals was  $1 \cdot 10^{16} \div 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , electron concentration in PbSe epitaxial film was  $1 \cdot 10^{17} \div 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Necessary technological conditions for preparation of the abrupt anisotype  $p\text{-Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}/n\text{-PbSe}$  heterojunctions with minimum value of density of states at the metallurgical boundary estimated as  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  have been determined. Dependences of photosensitivity on charge carrier concentrations in base regions and specific features of spectral distribution of photosensitivity have been analyzed. The current-voltage characteristics have been studied. In the framework of ideal heterojunction model, the energy band diagram has been calculated.