

Фотоэлектроника

УДК 537.533

Фотоемкостный эффект в узкозонном PbSnTe<In>

А. Э. Климов, В. Н. Шумский

Институт физики полупроводников СО РАН, г. Новосибирск, Россия

В темноте и при освещении исследована низкочастотная диэлектрическая проницаемость твердого раствора PbSnTe<In>. Найдено, что величина $\epsilon = 2000-300\ 000$ в зависимости от температуры и уровня освещенности. Впервые наблюдалось увеличение ϵ примерно на два порядка при освещении образцов при температуре жидкого гелия. Проведена оценка длинноволнового края наблюдения эффекта. Найдено, что наилучшее соответствие расчетов и экспериментальных данных имеет место, если предположить наличие узкой полосы чувствительности PbSnTe<In> в интервале длин волн 300—400 мкм.

Исследования свойств PbTe и твердых растворов PbTe-SnTe (СОТ), легированных индием, проводились в течение длительного времени [1—5]. Установлено, что при достижении определенного уровня легирования индием концентрация свободных электронов в PbTe выходит на насыщение. Более того, легирование другой донорной примесью не увеличивает концентрации электронов в зоне проводимости до тех пор, пока концентрация этой примеси остается меньше концентрации атомов индия. В работе [1] была высказана гипотеза, что индий в PbTe образует узкую примесную зону, которая расположена при низких температурах в зоне проводимости, а с повышением температуры смещается в запрещенную зону. Эта примесная зона обладает амфотерными свойствами, а ее емкость составляет два электрона на один атом индия. Образование такой зоны и приводит к стабилизации уровня Ферми.

Исследование оптических спектров поглощения PbTe<In> показало, что дополнительная полоса поглощения, которую можно интерпретировать как примесную, четко проявляется на образцах, легированных индием, начиная с концентрации $N_{In} \approx 1$ ат. %, но только при высокой температуре, когда уровень Ферми находится в запрещенной зоне [2]. Аналогичные полосы дополнительного поглощения были обнаружены также в СОТ<In> с $x = 0,2$ вблизи края фундаментального поглощения [4].

Введение олова вносит дополнительные особенности в поведение примесного уровня, связанного с индием. По мере увеличения содержания олова уровень индия уходит из зоны проводимости, пересекает запрещенную зону и опускается в валентную зону. При низких температурах переход из “металлического” состояния n -типа в “диэлектрическое” осуществляется при $x \approx 0,22$, а из “диэлектрического” в “металлическое” p -типа при $x \approx 0,28$. Уровень

химического потенциала движется по зонам похожим образом. В диэлектрическом состоянии СОТ<In> обладает очень высокой фоточувствительностью и большими временами релаксации фотосигнала [6, 7].

Выяснению причины стабилизации концентрации свободных электронов в PbTe<In> при высоких уровнях легирования и больших времен релаксации фотосоответа в СОТ<In> был посвящен ряд теоретических и экспериментальных работ. В работе [5] обсуждалась модель спонтанной диссоциации нейтрального состояния атома индия на положительно и отрицательно заряженные состояния. Эта модель была развита [3] в предположении о том, что в нейтральном состоянии имеются два уровня энергии, и электрон занимает более высокий по энергии уровень (энергия Хаббарда отрицательна). Авторы [8] выдвинули гипотезу о возникновении примесных автолокализованных состояний, связанных с захватом электрона собственной ямой примеси при деформации решетки вокруг примесного атома, отделенных от состояний в кристалле без деформации потенциальным барьером. Возникновение долговременных релаксаций из-за Ян-Теллеровской (ЯТ) неустойчивости кристаллического окружения точечных дефектов в полупроводниках группы A^4B^6 обсуждалось в [9]. Время жизни как связанных на ЯТ центре, так и свободных носителей заряда носит термоактивационный характер с энергией активации около 0,01 эВ.

Все рассмотренные модели в принципе объясняют экспериментальные факты и, по сути, сводятся к тому, что при изменении зарядового состояния примеси индия происходит перестройка окружающей кристаллической решетки, а переход к начальному зарядовому состоянию носит активационный характер. Однако все они исходят из представлений о примесной фотопроводимости (ФП). Основная трудность срав-

нения теории и эксперимента по спектральной зависимости ФП заключается в необходимости размещения спектрометра в охлаждаемом рабочем объеме с образцом вследствие высокой чувствительности $\text{COT} \langle \text{In} \rangle$ и большой величины потока фонового излучения. В то же время это практически невозможно или чрезвычайно затруднено из-за очень низких ($T < 20 \text{ K}$) используемых температур. Вследствие этого большинство экспериментальных работ по ФП выполнено без использования спектрометров. Обычно использовалось излучение, инициирующее переходы зона—зона, и в малой степени — переходы, лежащие вблизи края собственного поглощения. К их числу относится работа [10], в которой были проведены измерения ФП в бесфоновых условиях. Лишь недавно появилась работа [11], в которой приводятся данные о наличии фотоответа в области длин волн около 115 мкм, но о его природе ничего не сообщается.

В то же время в литературе достаточно долго обсуждается наличие сегнетоэлектрического фазового перехода (СЭФП) в PbTe , SnTe и их твердых растворах [12—17]. Из термодинамической теории СЭФП [17] следует, что вблизи критической температуры (точки Кюри), помимо возникновения спонтанной поляризации и изменения диэлектрической проницаемости, возникает либо скачок в величине (фазовый переход первого рода — ФП 1), либо скачок температурных коэффициентов (ФП 2) ширины запрещенной зоны и энергетического положения уровней. Кроме того, наличие свободных (или локализованных) носителей заряда, наоборот, влияет как на температуру Кюри и спонтанную поляризацию, так и на другие параметры СЭФП. Таким образом, наблюдаемое в $\text{COT} \langle \text{In} \rangle$ резкое увеличение времени релаксации фотоответа при $T < 20 \text{ K}$ может быть связано, в частности, и с СЭФП. Однако имеющиеся в литературе экспериментальные данные не позволяют уверенно высказываться о наличии СЭФП в $\text{COT} \langle \text{In} \rangle$, не говоря уже о его влиянии на электрофизические характеристики.

Основной целью данной работы было изучение температурной зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости, влияния на эту зависимость излучения разного спектрального состава, разделения емкостной и омической компонент фототока и оценка длинноволнового края чувствительности пленок $\text{COT} \langle \text{In} \rangle$.

Эксперимент

Образцы представляли собой пленки COT толщиной 1—5 мкм, полученные методом МЛЭ. Структура для измерения емкости и проводимости представляла собой аналог плоского конденсатора с расстоянием между обкладками от 8, 20 или 30 мкм. Совместные измерения емкости и проводимости осуществлялись по стандартной

мостовой схеме в парах гелия либо в жидком гелии в экранированной от внешнего излучения камере. Для облучения образцов использовались источники излучения, включая модель абсолютно черного тела (АЧТ), расположенные непосредственно в охлаждаемой измерительной камере.

Схема измерений приведена на рис. 1. Схема полностью исключала влияние фонового излучения на результаты измерений. Выходное окно источника излучения из кристаллического кварца ориентации (111) играло роль “холодного” оптического фильтра. При измерениях использовался также дополнительный отрезающий длинноволновой фильтр, представляющий собой алюминиевую фольгу с отверстиями диаметром 200 мкм.

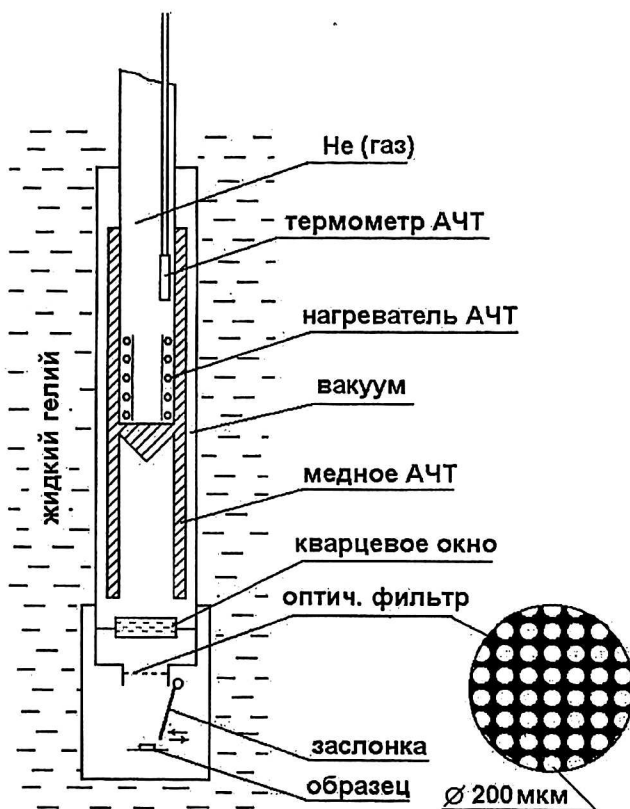


Рис. 1. Схема эксперимента

Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась в приближении плоского конденсатора в предположении равномерности свойств COT в пространстве между обкладками конденсатора и отсутствия заметного вклада в измерения емкости приконтактных областей. Правомомерность такого подхода была подкреплена:

обратно пропорциональной зависимостью между измеряемой емкостью и расстоянием между обкладками;

слабой зависимостью измеряемого емкостного тока от частоты в интервале $f = 30\text{--}10\,000 \text{ Гц}$.

Зависимость емкости от температуры приведена на рис. 2. Можно видеть, что без освещения емкость и, следовательно, диэлектрическая проницаемость уменьшаются с уменьшением

температуры. Ниже $T = 20\text{--}30\text{ К}$ величина $1/\epsilon$ зависит от температуры линейно (на рисунке не показано). Это соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу в случае, если он имеет место. Точка Кюри этого перехода соответствует примерно $T_K = 20\text{--}22\text{ К}$. Полученная величина T_K хорошо согласуется с данными [15]. При освещении емкость и диэлектрическая проницаемость увеличиваются. Это увеличение зависит как от температуры измерений, так и от величины освещенности. Изменение величины диэлектрической проницаемости больше при большей интенсивности освещенности и меньшей температуре. При малых уровнях освещенности изменение хода температурной зависимости диэлектрической проницаемости в интервале $T = 10\text{--}25\text{ К}$ может быть объяснено как сдвиг точки Кюри в область более низких температур, что согласуется с предсказаниями теории. В температурном интервале $T = 4,2\text{--}6\text{ К}$ и при больших уровнях освещенности ϵ возрастает в 100–130 раз по сравнению с ее темновой величиной, т. е. наблюдается фотоэлектрический эффект.

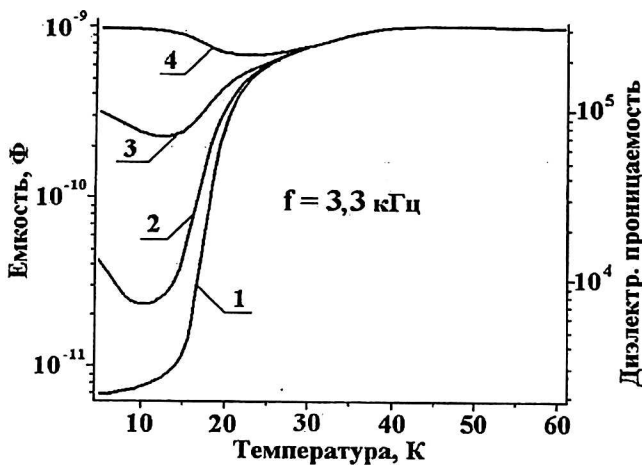


Рис. 2. Температурные зависимости емкости образца в темноте (1) и при освещении (2–4). Интенсивность освещения увеличивается от (2) к (4)

На рис. 3 показана связь между емкостью и проводимостью в темноте, когда они растут вследствие увеличения температуры образца (кривая 1) или включения освещения (кривые 2, 3) при фиксированной температуре жидкого гелия. Для второй кривой энергия фотонов была примерно в 10 раз больше ширины запрещенной зоны, для третьей кривой — по крайней мере в полтора раза меньше ширины запрещенной зоны. Можно видеть, что в последнем случае емкость увеличивается в несколько раз быстрее по сравнению с проводимостью, чем при использовании высокоэнергетических фотонов.

Кардинальное отличие всех трех кривых друг от друга однозначно показывает, что изменение емкости не является прямым следствием изменения проводимости и, следовательно, концентрации свободных носителей заряда, а зависит

также от спектрального состава используемого излучения.

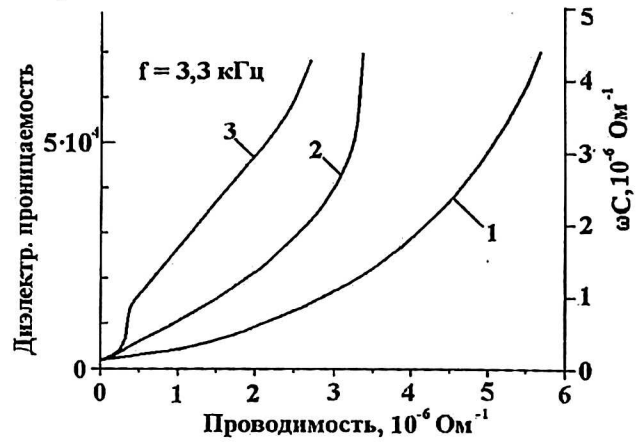


Рис. 3. Соотношение между величинами емкости и проводимости:

1 — увеличение проводимости и емкости в темноте вследствие роста температуры образца от 4,2 до 25 К; 2 — увеличение проводимости и емкости вследствие освещения образца при фиксированной температуре 4,2 К ($\lambda < 2\text{ мкм}$); 3 — то же при $\lambda > 30\text{ мкм}$

Для оценки области спектральной чувствительности пленок $\text{COT} \langle \text{In} \rangle$ был измерен фотоотклик в зависимости от температуры излучателя, представляющего собой модель АЧТ. Для проведения измерений был выбран образец, время релаксации фотосигнала в котором при гелиевой температуре и не очень больших уровнях возбуждения превышало десятки минут. На рис. 4 показана зависимость постоянного тока через образец от времени при закрытии и открытии заслонки источника АЧТ, температура которого увеличивалась от цикла к циклу измерений (слева направо). Моменты открытия заслонки показаны стрелками вверх, закрытия — вниз. Температура АЧТ увеличивалась от цикла к циклу измерений слева направо и была постоянной при открытой заслонке.

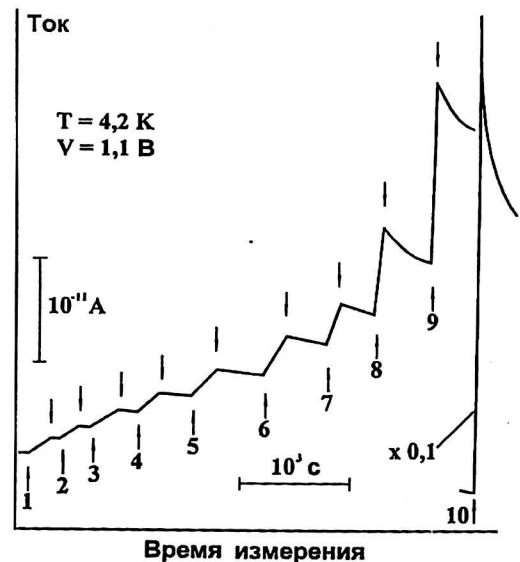


Рис. 4. Постоянный ток через образец в зависимости от времени измерения. Температура АЧТ увеличивается от 1 к 10

Обсуждение результатов

Из рис. 4 хорошо видно увеличение крутизны зависимости фототока от времени при открытой заслонке по мере роста температуры АЧТ. При обработке экспериментальных результатов эта крутизна была выбрана нами в качестве амплитуды сигнала. Полученные результаты приведены на рис. 5, на котором можно выделить две характерные области температуры АЧТ — примерно до 40 К и свыше 50 К. Первая из них характеризуется медленным, близким к линейному, нарастанием сигнала в зависимости от температуры АЧТ, а вторая — стремительным ростом сигнала на несколько порядков при увеличении температуры АЧТ примерно на ту же величину. Введение длинноволнового фильтра, ослабляющего пропускание излучения с длиной волны более 200 мкм, приводит к тем большему относительному ослаблению сигнала, чем меньше температура АЧТ.

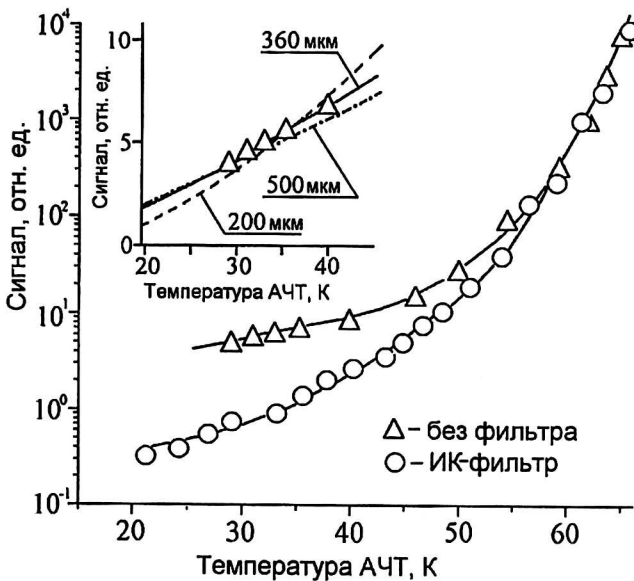


Рис. 5. Зависимость сигнала от температуры АЧТ

Полученные результаты могут быть хорошо объяснены, если предположить, что существуют две спектральные области чувствительности $SOT \langle In \rangle$: коротковолновая, соответствующая собственному поглощению, и длинноволновая. Рассмотрим рис. 6, на котором дана спектральная схема взаимного положения предполагаемых в данной работе областей чувствительности $SOT \langle In \rangle$, пропускания кварца и спектра излучения АЧТ для двух температур в произвольных масштабах. Чувствительность $SOT \langle In \rangle$ включает в себя межзонную область и далекую инфракрасную область.

Зависимость фототока от времени в мало-сигнальном приближении записывается как $i \sim \Delta n_{cm} (1 - e^{-t/\tau})$, где $\Delta n_{cm} = g_0 \tau$ — стационарная концентрация неравновесных носителей заряда, g_0 и τ — скорость и время жизни неравновесных носителей заряда. Отсюда следует, что при

$$t/\tau \ll 1 \text{ скорость нарастания фототока } \frac{di}{dt} \sim g_0.$$

Поскольку g_0 пропорциональна потоку фотонов, то сигнал в этом случае должен линейно зависеть от величины потока квантов.

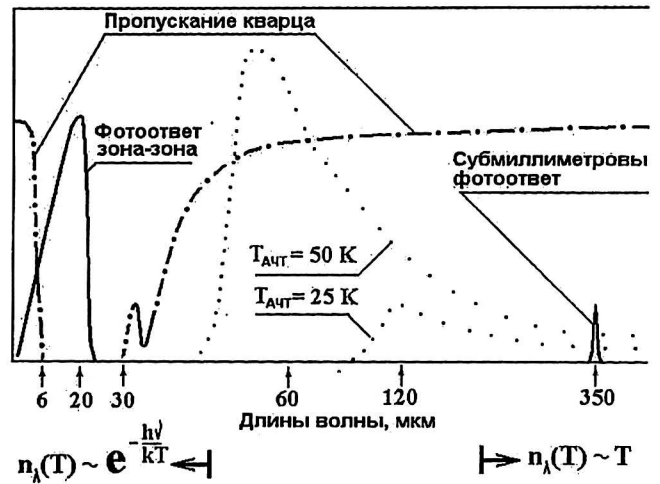


Рис. 6. Спектральная схема взаимного положения в произвольных шкалах чувствительности $SOT \langle In \rangle$, пропускания кварца и спектров АЧТ для двух температур

Пропускание кварца в дальней ИК-области начинается примерно с 35—40 мкм и имеет большую величину вплоть до миллиметровых длин волн. Для всех использованных температур АЧТ зависимость потока фотонов от температуры АЧТ несильна в области длин волн свыше примерно 200 мкм, поскольку это существенно дальше положения максимума спектра АЧТ. Коротковолновая часть области чувствительности $SOT \langle In \rangle$ определяется пересечением области пропускания кварца и области поглощения зона—зона в SOT с краем не более чем 6—6,5 мкм при температуре жидкого гелия. В результате в этой области поток фотонов зависит от температуры АЧТ почти экспоненциально и очень сильно, поскольку отношение $h\nu/kT$ в формуле Планка при $\lambda = 6,5$ мкм равняется примерно 40 даже при $T = 60$ К и увеличивается с понижением температуры АЧТ. Например, при $T_{abb} = 25$ К расчетная плотность потока фотонов в спектральной области до 6,5 мкм составляет примерно 10^{-20} фотонов/см²·с. Как следствие при температуре АЧТ менее $T_{abb} = 40$ К поток фотонов в коротковолновой части области чувствительности $SOT \langle In \rangle$ практически отсутствует, и полный сигнал определяется только фотонами дальней ИК-области спектра. Форма зависимости сигнала от T_{abb} сильно связана с положением области дальней ИК-чувствительности SOT по отношению к положению максимума спектра АЧТ. Для случая, показанного на рис. 6, сигнал должен почти линейно зависеть от температуры АЧТ, когда она невелика. Когда она превысит в нашем случае примерно $T_{abb} \approx 40$ К, поток фотонов в первой области станет достаточно боль-

шим для появления фотоответа зона—зона, который будет быстро возрастать с увеличением температуры АЧТ.

Оценка положения области длинноволновой чувствительности была сделана в простейшем приближении, а именно считалось, что линия fotocувствительности в субмиллиметровой области спектра очень узкая. На вставке рис. 5 показаны расчетные кривые зависимости сигнала от температуры АЧТ для трех положений длинноволновой полосы чувствительности. Как видно из рис. 5, наилучшее согласие достигается, если эта полоса расположена вблизи $\lambda = 360$ мкм. Сильное отклонение расчетных данных от эксперимента наблюдается как для $\lambda = 200$ мкм, так и для $\lambda = 500$ мкм.

Дополнительное существование узкой линии fotocувствительности между 300 и 400 мкм убедительно подтверждается изменением формы зависимости при использовании отрезающего фильтра типа сетки (см. рис. 1). Как и ожидалось, форма зависимости изменилась только в области температур АЧТ, где мы предполагаем наблюдение субмиллиметрового фотоответа. Более того, уменьшение амплитуды субмиллиметрового ответа приблизительно в 3—10 раз находится в хорошем согласии с предположением о том, что линия на самом деле узкая и лежит в интервале 300—400 мкм (использовался фильтр с отверстиями диаметром 200 мкм).

Заключение

Таким образом, полученные экспериментальные и расчетные данные позволяют предположить, что имеет место взаимодействие субмиллиметрового излучения с пленкой $\text{SOT}\langle\text{In}\rangle$, приводящее к появлению фототока. Природа этого фотоотклика в настоящий момент неясна. Соответствующая энергия фотона, равная примерно 0,004 эВ или меньше, не позволяет описать полученные результаты в терминах традиционного примесного поглощения, поскольку это не согласуется с очень низкой проводимостью образцов без освещения. Можно лишь осторожно предположить, что в данном случае имеет место решеточное поглощение с пере-

стройкой решетки (или ее отдельных областей, например, области вблизи примеси индия), ведущей к изменению и проводимости, и емкости (диэлектрической проницаемости). Вместе с тем это предположение нуждается в независимых измерениях характеристик образца, прямо связанных с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, например, постоянных решетки или спонтанной поляризации.

Работа получила поддержку в рамках гранта РФФИ № 02-02-17802.

Литература

1. Аверкин А. А., Кайданов В. И., Мельник Р. Б.// ФТП. 1971. Т. 5. В. 1. С. 91.
2. Дробкин И. А., Захарюгина Г. Ф., Ефимова Б. А., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Нельсон И. В.// Там же. 1973. Т. 7. В. 5. С. 794.
3. Дробкин И. А., Мойжес Б. Я.// Там же. 1981. Т. 15. В. 4. С. 625.
4. Вейс А. Н., Кайданов В. И., Равич Ю. И., Рябцева И. А., Уханов Ю. И.// Там же. 1976. Т. 10. В. 1. С. 104.
5. Андреев Ю. В., Гейман К. И., Дробкин И. А., Матвеевко А. В., Можжаев Е. А., Мойжес Б. Я.// Там же. 1975. Т. 9. В. 10. С. 1873.
6. Вул Б. М., Воронова И. Д., Калюжная Г. А., Магомедов Т. С., Рагимова Т. Ш.// Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. В. 1. С. 21.
7. Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Богословский С. А., Рябова Л. И., Чудинов С. М.// Там же. 1979. Т. 29. В. 1. С. 11.
8. Каган Ю., Кикоин К. А.// Там же. 1980. Т. 31. В. 6. С. 367.
9. Волков Б. А., Панкратов О. А.// ДАН СССР. 1980. Т. 255. С. 93.
10. Засавицкий И. И., Матвеевко А. В., Мацонашвили Б. Н., Трофимов В. Т.// ФТП. 1987. Т. 21. В. 10. С. 1789.
11. Khokhlov D. R., Ivanchik I. I., Rains S. N., Watson D. M., Pipher J. L.// Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 20. P. 2835.
12. Rate R. T., Carter D. L., Wrobel J. S.// Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 159.
13. Nishi S., Kawamura H., Murase K.// Phys. Stat. Sol (b). 1980. V. 97. P. 581.
14. Акимов Б. А., Борщевский В. В., Брандт Н. Б., Пирогов Ю. А.// ФТП. 1990. Т. 1. С. 273.
15. Виноградов В. С., Кучеренко И. В.// Там же. 1991. Т. 33. С. 9.
16. Herrmann K. H., Kalyuzhnaya G. A., Mollmann K.-P., Wendt M.// Phys. Stat. Sol (a). 1982. V. K21. P. 71.
17. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. — М.: Наука, 1979. С. 264.

Photocapacitance effect in narrow band gap $\text{PbSnTe}\langle\text{In}\rangle$

A. E. Klimov, V. N. Shumsky

Institute of Semiconductor Physics, Novosibirsk, Russia

Low frequency permittivity of $\text{PbSnTe}\langle\text{In}\rangle$ solid solution was investigated in darkness and under illumination. $\epsilon = 2000\text{--}300\ 000$ was found depending on temperature and illumination. For the first time the increase of ϵ under illumination by about two orders was observed at LH temperature. Far IR cut off of the effect was estimated. It was found that the best correlation of calculations with experimental data took place if we supposed the presence of narrow band of $\text{PbSnTe}\langle\text{In}\rangle$ sensitivity within 300—400 μm spectral region.