

ОБНАРУЖЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В СПЕКТРАХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x \sim 0,2$)

И. И. Засавицкий, Б. Н. Мацонишвили, А. П. Шотов

В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($0,18 \lesssim x \lesssim 0,22$), легированного Cd и In, обнаружено, что помимо переходов зона — зона наблюдаются линии излучения, связанные с примесями. Сильное легирование Cd приводит к образованию четырехкомпонентного твердого раствора с глубокими примесными уровнями.

Ряд интересных электрических и оптических свойств наблюдался в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при введении примеси In [1 — 3]. Нами в спектрах ФЛ твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированного Cd и In, впервые наблюдалось помимо излучения, обусловленного зона — зонными переходами, также излучение, связанное с примесями. При этом линии излучения, связанные с Cd, имели энергию меньше ширины запре-

щенной зоны (E_g), а введение In приводит к возникновению излучения с энергией, примерно в два раза превышающей E_g нелегированного полупроводника.

Измерения спектров ФЛ проводилось при температурах 2 – 77К на эпитаксиальных слоях $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($0,18 \lesssim x \lesssim 0,22$) выращенных методом жидкофазовой эпитаксии на подложках (100) PbTe и методом мгновенного испарения в вакууме на подложках (111) BaF₂. Концентрация примеси варьировалась в пределах от $8 \cdot 10^{17}$ до $4 \cdot 10^{19}$ см⁻³ при легировании In и от $\sim 10^{19}$ до $\sim 10^{21}$ см⁻³ при легировании Cd. Возбуждение осуществлялось импульсным лазером на основе АИГ: Nd³⁺ ($h\nu \approx 1,2$ эВ) или СО ($h\nu \approx 0,23$ эВ).

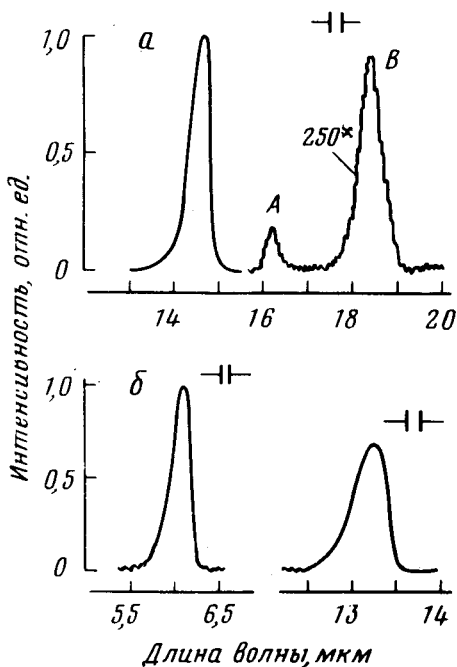


Рис. 1. Спектры ФЛ легированных слоев $Pb_{1-x}Sn_xTe$: а — $x \approx 0,20$; $N_{Cd} \sim 10^{20}$ см⁻³, $T = 4,2$ К; интенсивность возбуждения СО-лазером $I = 1,5 \cdot 10^4$ Вт/см²; б — $x \approx 0,18$; $N_{In} \sim 10^{18}$ см⁻³; $T = 20,4$ К; интенсивность возбуждения АИГ-лазером $I = 6 \cdot 10^4$ Вт/см²

Введение Cd в твердый раствор $Pb_{1-x}Sn_xTe$ приводит к трем следующим основным эффектам. 1) При увеличении концентрации кадмия (N_{Cd}) величина E_g также увеличивается. Это увеличение E_g может достигать $\sim 50\%$. 2) Интенсивность ФЛ с ростом N_{Cd} сначала увеличивается (примерно в пять раз при $N_{Cd} \sim 10^{20}$ см⁻³), а затем уменьшается. 3) С длинноволновой стороны от излучения, соответствующего зона-зонным переходам, при легировании Cd возникают две слабые линии, называемые нами А и В (рис. 1, а). Линии А и В наблюдаются при относительно высоких ($\gtrsim 10^3$ Вт/см²) уровнях возбуждения и при температурах от 2 до ~ 30 К. Интенсивность линий А и В на два — три порядка (в зависимости от концентрации Cd) меньше интенсивности зона-зонных переходов и почти линейно возрастает с уровнем возбуждений. Интенсивность линии В обычно в три — шесть раз больше интенсивности линии А. Ширина линий А и В слабо зависит от температуры и увеличивается с ростом концентрации Cd, изменяясь от 1,7 до 3,2 эВ. Зависимость E_g и энергии линий А и В от концентрации Cd показана на

рис. 2. Видно, что E_g резко возрастает при легировании Cd, а энергетический зазор $E_g - h\nu$ при концентрациях $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$ для линии B примерно в два раза больше, чем для линии A.

Нелегированные слои Pb $_{1-x}$ Sn $_x$ Te ($x \sim 0,2$) имеют обычно p-тип проводимости, который обусловлен вакансиями металла в решетке. Концентрация дырок (вакансий металла) в зависимости от условий роста может составлять $10^{17} - 10^{20}$ см $^{-3}$. При легировании слоев Cd концентрация дырок понижается, а затем происходит инверсия типа проводимости (при $N_{Cd} \sim 10^{19}$ см $^{-3}$).

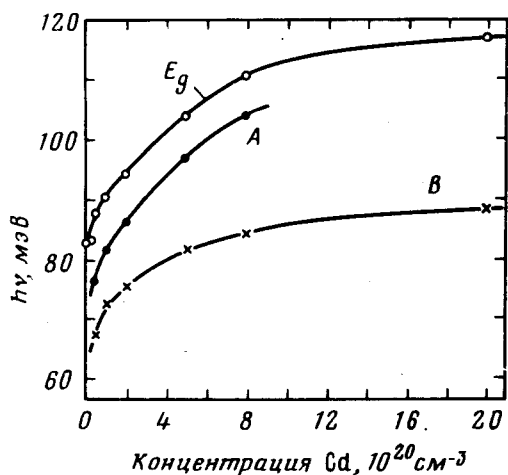


Рис. 2. Зависимость энергетического положения линий ФЛ от концентрации Cd для образца Pb $_{0,8}$ Sn $_{0,2}$ Te

Как было показано [4, 5], электрически активными однако является лишь часть положительно заряженных атомов, занимающая отрицательно заряженные вакансии металла. Большая же часть вводимых атомов является нейтральным и занимает положения в междузлиях решетки. Мы полагаем, что наиболее вероятные положения атомов такие, когда они находятся в тетраэдрическом окружении в подрешетке теллура. Это структура, аналогичная широкозонному полупроводнику CdTe. Это предположение и тот факт, что E_g сильно изменяется с увеличением концентрации Cd позволяет заключить, что электрически активные атомы Cd залечивают точечные дефекты в материале, повышая тем самым квантовый выход люминесценции, а нейтральные атомы Cd приводят к образованию четырехкомпонентного твердого раствора PbTe - SnTe - CdTe.

Следует отметить, что образование четырехкомпонентного твердого раствора становится заметным в спектрах люминесценции уже при концентрациях кадмия $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$, т. е. по изменению E_g можно определить концентрацию Cd, начиная с $\sim 0,1$ ат.%. Проведенные нами измерения формы линии краевого излучения и ее расщепления в квантующем магнитном поле, аналогично [6], показали, что переходы являются зона-зонными, по крайней мере, при концентрациях до $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$.

Нейтральные атомы Cd выполняют и вторую роль: они являются эффективными центрами захвата неосновных носителей тока, т. е. дырок.

Действительно, в образцах, легированных Cd, при низких температурах было обнаружено [7], что время жизни на два — три порядка выше для электронов, чем для дырок. Поскольку Cd может находиться в двух зарядовых состояниях (Cd^+ и Cd^{++}), он должен иметь два уровня излучательного захвата для электронов из зоны проводимости. Предлагаемая схема излучательных переходов в $PbTe - SnTe - CdTe$ показана на рис. 3. Уровни Cd являются глубокими, поскольку энергия ионизации водородо-подобных и экситонных состояний в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ очень мала ($\lesssim 10^{-4}$ эВ).

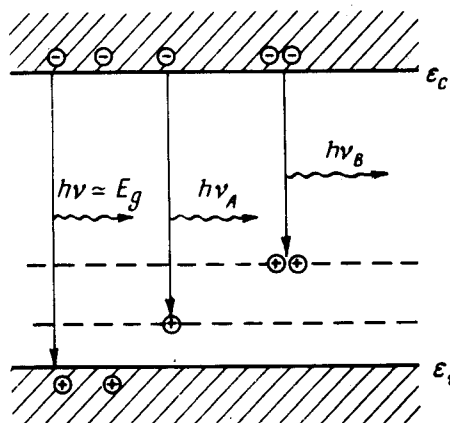


Рис. 3. Предлагаемая схема излучательных переходов в $PbTe - SnTe - CdTe$.

Для слоев, легированных In, при возбуждении их СО-лазером интенсивность ФЛ резко уменьшалась: на порядок величины при $N_{In} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ по сравнению с нелегированным материалом. Когда слои возбуждались АИГ-лазером, при указанной концентрации In в спектрах ФЛ с коротковолновой стороны появлялась новая линия излучения (рис. 1, б), которая больше E_g нелегированного слоя. В переходной области концентраций In ($1 - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) на некоторых образцах наблюдается излучение с энергией 0,13 — 0,16 эВ. С ростом концентрации In наблюдается только линия 0,2 эВ. При увеличении температуры линия 0,2 эВ смещается в коротковолновую сторону (на 20 — 22 мэВ при 77К). Она наблюдается, как правило, при высоких ($10^5 - 10^6 \text{ Вт/см}^2$) уровнях возбуждения. Одним из возможных объяснений коротковолнового излучения являются переходы из резонансных уровней в зоне, которые принадлежат не обязательно In. Роль In сводится к образованию эффективных центров безызлучательных зона-зонных переходов.

Физический институт им. П.Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 июня 1980 г.

Литература

- [1] Ю.В. Андреев, К.И. Гейман, И.А. Драбкин, А.В. Матвеев, Е.А. Можайев, Б.Я. Мойжес. ФТП, 9, 1873, 1975.
[2] Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, С.А. Богословский, Л.И. Рябова, С.М. Чудинов. Письма в ЖЭТФ, 29, 11, 1979.

- [3] Б.М.Вул, И.Д.Воронова, Г.А.Калюжная, Г.С.Мамедов, Т.Ш.Раги-
мова. Письма в ЖЭТФ, 29, 21, 1979.
- [4] H.R.Vudyanath. J.Appl. Phys., 47, 5003, 1976.
- [5] E.Silberg, A.Zemel. J.Electron. Materials, 8, 99, 1979.
- [6] Д.М.Гуреев, И.И.Засавицкий, Б.Ю.Мацонашвили, А.П.Шотов. ФТП,
12, 705, 1978.
- [7] С.П.Чашин, И.П.Гужова, Н.С.Барышев, Ю.С.Харионовский. ФТП,
13, 1654, 1979. †