Фурье-спектроскопия задержанной фотопроводимости в пленках PbSnTe(In) при низких температурах

А.В. Иконников¹, В.И. Черничкин¹, Д.А. Акопян¹, В.С. Дудин¹, Д.Е. Долженко¹, А.В. Никорич², Л.И. Рябова¹, Д.Р. Хохлов^{1,3}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Ленинские горы, 1, стр. 2, г. Москва, 119991, Россия E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

²Институт прикладной физики АН Молдовы, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

³Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр., 53, г. Москва, 119991, Россия

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2018 г., опубликована онлайн 20 декабря 2018 г.

Выполнены исследования спектров фотопроводимости методом фурье-спектроскопии в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ при низких температурах. Показано, что гашение задержанной фотопроводимости в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ радиоимпульсами очень высокой частоты (100–200 МГц) может быть использовано для записи спектров с фурье-спектрометра. В спектрах обнаружена полоса межзонного поглощения, определена температурная зависимость ее красной границы.

Ключевые слова: PbSnTe, фурье-спектроскопия, фотопроводимость, гашение фотопроводимости.

Введение

Одной из отличительных особенностей твердых растворов теллурид свинца-теллурид олова является высокая статическая диэлектрическая проницаемость, значения которой превышают 1000 при низких температурах. Это обеспечивает сильную поляризацию ближайшего кристаллического окружения примесных центров и дефектов. Корреляционные процессы в системе примесь-кристаллическая решетка во многих случаях индуцируют переменную валентность легирующей добавки и стабилизацию положения уровня Ферми [1–9]. Ряд примесей, проявляющих переменную валентность в твердых растворах на основе PbTe, постоянно пополняется, но наиболее изученной, а возможно, и наиболее значимой для практических приложений, является примесь индия [10–13].

Наряду со стабилизацией уровня Ферми в качестве важнейшего свойства $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ следует выделить эффект задержанной фотопроводимости при температурах ниже $T_c \approx 25$ К [14–16]. Эффект наблюдается как в составах, для которых реализуется полуизолирующее состояние (0,21 < x < 0,29), так и в твердых растворах с вырожденным электронным газом (x < 0,21). Накопле-

ние неравновесных носителей в зоне проводимости обеспечивает высокую фоточувствительность в широком спектральном диапазоне, включая терагерцевую область. При изучении фотоотклика в Pb_{1-x}Sn_xTe(In) при воздействии импульсов терагерцевого излучения, по сути, обнаружить красную границу фотоэффекта не удалось, и процесс представляется практически беспороговым [17-19]. Однако высокая фоточувствительность в области длинных волн имеет и некую «негативную» сторону. Исследование с применением спектроскопических методов оказывается затрудненным как вследствие высокой инерционности неравновесных процессов, так и из-за неустранимой фоновой засветки образцов нагретыми окнами криостата. Тем не менее проведение исследований подобного плана весьма актуально, поскольку в настоящее время имеется много открытых вопросов, связанных с формированием энергетического спектра примесных состояний в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ и его перестройке в процессе изменения степени возбуждения электронного газа. Именно такие исследования необходимы и для понимания характера неравновесных процессов на микроскопическом уровне.

Отметим, что спектральные исследования фотопроводимости в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ при низких температурах

удавалось провести, используя набор длинноволновых (0,69–40 мкм) полупроводниковых инжекционных лазеров [20]. В настоящей работе предложен и реализован подход, позволяющий исследовать спектры фотопроводимости в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ с помощью фурье-спектроскопии. Метод использует явление гашения задержанной фотопроводимости при подаче на образец радиоимпульсов очень высокой или ультравысокой частоты [21,22].

Исследованные образцы и методика эксперимента

Пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ осаждались на подложку BaF_2 методом горячей стенки. Использовалась шихта стехиометрического состава, соответствующая x = 0,25 с добавкой 0,5 мол.% InTe. Выбранный состав соответствует стабилизации уровня Ферми в запрещенной зоне [1,10,11], что обеспечивает полуизолирующее состояние образца и высокую фоточувствительность при низких температурах. Толщина пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ составляла 50 мкм. Характерный размер образцов 2×3 мм.

Для характеризации образцов проводились исследования их электрофизических свойств. Образцы помещались в специальную камеру, полностью экранирующую их от фонового излучения. Камера размещалась на конце криогенной вставки. Медленно опуская вставку в сосуд Дьюара, можно было исследовать температурные зависимости сопротивления. Температура определялась с помощью термопары. Сопротивление измерялось четырехзондовым методом с помощью источника-мультиметра Keithley 2400, для этого на поверхность образца наносились индиевые контакты.

На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления, полученные в темновых условиях (кривая 1) и при постоянной подсветке миниатюрной лампой накаливания мощностью около 2 мВт (кривая 2), которая находилась в камере рядом с образцом. При температурах $T < T_c$ сопротивление пленки в темновых условиях и при подсветке значительно отличаются. Вставка на рис. 1 иллюстрирует изменение характера релаксации фотопроводимости после выключения источника подсветки при различных температурах. Кинетика фотопроводимости $\Delta \sigma(t)$ имеет задержанный характер; с понижением температуры релаксационный процесс замедляется и при T < 10 К после выключения подсветки рекомбинация неравновесных носителей практически не наблюдается. Амплитуда фотоотклика $\sigma_0 - \sigma_d$ при этом перестает зависеть от температуры (σ_d проводимость в темновом состоянии, σ_0 — «установившееся» значение проводимости в условиях подсветки при данной температуре).

Таким образом, в исследуемых образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ наблюдаются качественные изменения характера фотопроводимости (от «быстрой» к задержанной) при переходе через критическую температуру T_c .

Для изучения спектральной зависимости фотоотклика образцов проводились исследования спектров фото-



Рис. 1. (Онлайн в цвете) Зависимости сопротивления образца $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ от обратной температуры, полученные в темновых условиях (кривая 1) и при подсветке (кривая 2). Стрелками указаны характерные температуры, при которых исследовались спектры фотопроводимости. На вставке показаны характерные кинетики изменения проводимости при выключении подсветки при T = 10 К и T = 25 К, стрелкой указан момент выключения подсветки.

проводимости с помощью фурье-спектрометра Bruker Vertex 70v при различных температурах. Образцы размещались в проточном криостате Oxford Instruments OptistatCF, который устанавливался в спектрометр так, чтобы образец находился в фокусе пучка излучения. Источником широкополосного излучения являлся глобар. Использовался светоделитель Mylar Multilayer. Окна были в криостате из полипропилена и лавсана. Дополнительно применялся холодный фильтр из черного полиэтилена. Спектральное разрешение составляло от 4 до 32 см⁻¹. В этих измерениях образец не экранировался от фонового теплового излучения и при $T < T_c$ в отсутствие импульсов гашения находился в засвеченном состоянии. Сигнал фотопроводимости снимали с двух полосковых индиевых контактов. Измерения проводили при температурах от 5 до 40 К.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры фотопроводимости, измеренные при T = 24–40 К. В этом диапазоне температур фотопроводимость имеет «быстрый» характер. Спектры нормированы так, чтобы у них был одинаковый наклон вблизи 700 см⁻¹, поскольку спад сигнала в этой области связан исключительно со светоделителем. Хорошо видна красная граница фотопроводимости, которая сдвигается в область больших энергий при увеличении температуры. Отсутствие сигнала фотопроводимости в области 705–740 см⁻¹ связано с поглощением в светоделителе и окнами криостата. Множественные небольшие провалы в спектрах фотопро-



Рис. 2. (Онлайн в цвете) Спектры фотопроводимости в образце $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, измеренные при относительно высоких температурах *T*, К: 24 (*1*), 30 (*2*), 40 (*3*). Спектральное разрешение 4 см⁻¹.

водимости также связаны со спектральными особенностями пропускания окон и холодного фильтра. Сигнал фотопроводимости в области < 70 см⁻¹ при T = 40 К вызван низкочастотными шумами, которые проявились на фоне значительного (на несколько порядков) ослабления сигнала межзонной фотопроводимости. При более высоких температурах сигнал фотопроводимости зарегистрировать не удалось из-за сильно возросшей собственной проводимости образца (см. рис. 1).

При T < 24 К сигнал фотопроводимости резко ослабевает. Это связано как со значительным падением сопротивления образца при понижении температуры в условиях постоянной засветки (рис. 1), так и с качественным изменением характера фотопроводимости. При понижении температуры фотопроводимость становится задержанной, а характерные времена фотоотклика образца достигают сотен секунд (см. вставку на рис. 1) и более при T < 10 К. Поэтому для исследования спектров задержанной фотопроводимости в пленках Pb_{1-x}Sn_xTe(In) при низких температурах была использована методика, основанная на способе гашения фотопроводимости в Pb_{1-x}Sn_xTe(In) импульсами очень высокой частоты (OBЧ) [21,22].

На образец подавались радиоимпульсы с частотой заполнения ~100 МГц, амплитудой 2 В, длительностью 90 мкс и частотой повторения 10 Гц (ВЧ импульс на рис. 3). В момент подачи ОВЧ импульса образец частично выводился из «засвеченного» состояния, после чего медленно релаксировал к нему (сигнал ФП на рис. 3). На образец также подавалось постоянное смещение, сигнал с образца подавался на усилитель, который имел возможность компенсации постоянного тока, усиленный сигнал поступал на вход аналогово-цифрового преобразователя (АЦП) спектрометра. Импульсы гашения подавались на образец постоянно, поэтому он



Рис. 3. Временная диаграмма, иллюстрирующая методику измерений спектров фотопроводимости в условиях ОВЧ гашения фотопроводимости.

находился в некотором промежуточном положении между «темновым» и «засвеченным» состояниями. В результате этого образец мог реагировать на излучение глобара. Спектрометр в данном случае работал в режиме пошагового сканирования — при фиксированном положении зеркала записывалась кинетика сигнала фотоотклика образца (моменты оцифровки ФП на рис. 3), затем зеркало сдвигалось в новую позицию, и процесс повторялся. Момент начала оцифровки сигнала фотоотклика в спектрометре был синхронизован с импульсом гашения. В результате записывалась интерферограмма сигнала фотопроводимости в различные моменты времени (рис. 4). На рисунке хорошо видно, как сигнал фотопроводимости зависит от положения зеркала. После фурье-преобразования получается спектр фотопроводимости в различные моменты времени (рис. 5).

Наибольший фотоотклик наблюдается во время импульса гашения. После импульса интенсивность отклика медленно спадает. Отметим, что фотоотклик наблюдается только при достаточно большой амплитуде



Рис. 4. (Онлайн в цвете) Типичная кинетика интерферограммы фотопроводимости в образце $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в условиях ОВЧ гашения.



Рис. 5. (Онлайн в цвете) Типичная кинетика спектра фотопроводимости в образце $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в условиях ОВЧ гашения. Спектральное разрешение — 32 см⁻¹.

ОВЧ импульса, уменьшение амплитуды приводит к достаточно резкому уменьшению сигнала фотопроводимости. Низкочастотные особенности спектра в области ниже 100 см⁻¹, наиболее вероятно, связаны с медленными флуктуациями в системе (например, изменением температуры, дрифтом постоянной составляющей сигнала с усилителя и т.п.) или с низкочастотными наводками. Однако возможно и наличие «полезной» составляющей среди этих особенностей. Как уже отмечалось во Введении, Pb_{1-x}Sn_xTe(In) обладает фоточувствительностью вплоть до 20 см⁻¹ [17–19], поэтому естественно ожидать появление спектрального отклика на низких частотах. В то же время фотовозбуждение в работах [17–19] осуществлялось с помощью мощного лазерного импульса, интенсивность которого значительно превышала интенсивность фоновой засветки теплыми частями криостата. В эксперименте, описываемом в настоящей работе, источник излучения является тепловым, поэтому мощность излучения терагерцевого спектрального диапазона существенно ниже интенсивности излучения среднего ИК диапазона. Так или иначе, можно сделать вывод о том, что квантовая эффективность для излучения субщелевой области существенно ниже, чем для квантов, обеспечивающих межзонное поглощение, поэтому фотопроводимость терагерцевого спектрального диапазона может маскироваться собственным поглощением. Для более точного определения вида спектра фотопроводимости при субщелевых значениях энергии кванта необходимо экранирование излучения, обеспечивающего межзонное поглощение, с помощью холодных фильтров.

Сравнение спектров фотопроводимости в условиях ОВЧ гашения и без представлено на рис. 6. Видно, что красные границы спектров близки друг к другу, однако граница спектра, полученного при низкой температуре,



Рис. 6. (Онлайн в цвете) Спектры фотопроводимости в образце $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, измеренные при T = 24 К со спектральным разрешением 4 см⁻¹ (кривая *I*) и при T = 6,2 К со спектральным разрешением 8 см⁻¹ в условиях ОВЧ (кривая *2*). Выбран спектр, соответствующий моменту времени сразу после импульса гашения.

немного сдвинута в область меньших энергий. Такое изменение является естественным, поскольку измерения проведены при несколько различных температурах.

Обращает на себя внимание другая особенность спектра, полученного в условиях ОВЧ гашения. В отличие от «высокотемпературных» спектров (рис. 2), синяя граница которых определялась спектральными характеристиками установки, в низкотемпературном спектре фотопроводимости, измеренном в условиях ОВЧ гашения, наблюдается резкий спад амплитуды фотопроводимости при k > 540 см⁻¹. Этот спад не связан с поглощением в светоделителе или в элементах криостата, а обусловлен особенностями исследуемого материала. Природа наблюдаемого сужения спектра фотопроводимости при ОВЧ гашении может быть связана со следующим обстоятельством. В области собственного поглощения наибольшая глубина проникновения излучения в образец соответствует квантам, энергия которых близка к ширине запрещенной зоны полупроводника. При большем значении энергии кванта излучение поглощается в более тонком поверхностном слое, в котором имеется значительное количество центров рекомбинации. В результате амплитуда фотопроводимости падает при увеличении энергии кванта, а спектр фотопроводимости имеет максимум энергии, близкой к ширине запрещенной зоны. По всей вероятности, гашение фотопроводимости при подаче ОВЧ импульса происходит неравномерно по толщине образца, причем оно наиболее эффективно именно в поверхностной области. Причиной может быть скин-эффект. В этом случае фотопроводимость в относительно коротковолновой области может быть существенно подавлена по сравнению с возбуждением с энергией кванта, равной ширине запрещенной зоны.



Рис. 7. Зависимость положения красной границы фотопроводимости в образце $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ от температуры. Сплошные символы — результаты измерений при относительно высоких температурах, открытые — при низких температурах в условиях ОВЧ гашения. Пунктирная линия — эмпирическая зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для $Pb_{0,754}Sn_{0,246}Te(In)$ (из работы [24]).

Исследования спектров фотопроводимости в условиях OBЧ гашения позволили установить зависимость положения красной границы фотопроводимости от температуры в области низких температур (рис. 7). Известно, что в отличие от большинства полупроводников, ширина запрещенной зоны $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с ростом температуры увеличивается. В литературе имеется несколько эмпирических формул для описания зависимости ширины запрещенной зоны от состава и температуры [23], мы использовали формулу из работы [24]:

$$E_g(x,T) = 190 - 543x + \frac{0,45T^2}{T+50}$$
.

Наибольшее согласие с экспериментальными данными получается при x = 24,6%, что близко к исходным ростовым параметрам. Сдвиг положения экспериментальных точек, соответствующих низким температурам, в область больших энергий относительно расчетной кривой, по-видимому, связан с эффектом Бурштейна– Мосса.

Заключение

В настоящей работе продемонстрировано, что использование OBЧ гашения позволяет производить измерения кинетики низкотемпературных спектров задержанной фотопроводимости в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ с помощью фурье-спектрометра, работающего в режиме степ-скан. Спектр фотопроводимости $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ имеет резкий максимум, длинноволновый спад которого соответствует границе собственного поглощения. Установлено, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ имеет тенденцию к насыщению в

низкотемпературной области. Показано, что применение ОВЧ гашения приводит к заметному сужению спектра фотопроводимости, что может быть обусловлено неравномерным по толщине образца гашением задержанной фотопроводимости.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №16-12-10071. Адаптация метода ОВЧ гашения задержанной фотопроводимости для использования в составе спектрометра выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-02-00795.

- Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, УФН 172, 875 (2002) [Phys.-Usp. 45, 819 (2002)].
- E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, L.A. Skipetrova, V.V. Belousov, and A.M. Mousalitin, *J. Cryst. Growth* 210, 292 (2000).
- С.А. Белоконь, Л.Н. Верещагина, И.И. Иванчик, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, ФТП 26, 264 (1992) [Sov. Phys. Semicond. 26, 148 (1992)].
- Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, С.М. Чудинов, О.Б. Яценко, *Письма в ЖЭТФ* 31, 304 (1980) [*JETP Lett.* 31, 279 (1980)].
- Е.П. Скипетров, Ф.А. Пакпур, Н.А. Пичугин, В.Е. Слынько, ФТП 41, 1053 (2007) [Semiconductors 41, 1035 (2007)].
- Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, ФНТ **37**, 269 (2011) [Low Temp. Phys. **37**, 210 (2011)].
- I.I. Ivanchik, D.R. Khokhlov, A.V. Morozov, A.A. Terekhov, E.I. Slyn'ko, V.I. Slyn'ko, A. de Visser, and W.D. Dobrowolski, *Phys. Rev. B* 61, *R* 14889 (2000).
- E.P. Skipetrov, O.V. Kruleveckaya, L.A. Skipetrova, and V.E. Slyn'ko, *J. Appl. Phys.* **121**, 045702 (2017).
- Е.П. Скипетров, А.В. Кнотько, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько, ФНТ 41, 185 (2015) [Low Temp. Phys. 41, 141 (2015)].
- В.И. Кайданов, Ю.И. Равич, УФН 145, 51 (1985) [Sov. Phys. Usp. 28, 31 (1985)].
- Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, *Письма в ЖЭТФ* 80, 143 (2004) [*JETP Lett.* 80, 133 (2004)].
- Б.А. Акимов, А.В. Никорич, Д.Р. Хохлов, С.Н. Чесноков, ФТП 23, 668 (1989) [Sov. Phys. Semicond. 23, 418 (1989)].
- А.Э. Климов, В.С. Эпов, *Письма в ЖЭТФ* 106, 426 (2017) [*JETP Lett.* 106, 446 (2017)].
- B.A. Akimov, N.B. Brandt, S.O. Klimonskiy, L.I. Ryabova, and D.R. Khokhlov, *Phys. Lett. A* 88A, 483 (1982).
- Б.А. Акимов, А.В. Албул, А.В. Никорич, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, ФТП 18, 1778 (1984) [Sov. Phys. Semicond. 18, 1112 (1984)].
- B.A. Akimov, N.B. Brandt, S.N. Chesnokov, K.N. Egorov, and D.R. Khokhlov, *Solid State Commun.* 66, 811 (1988).
- D. Khokhlov, L. Ryabova, A. Nicorici, V. Shklover, S. Ganichev, S. Danilov, and V. Bel'kov, *Appl. Phys. Lett.* 93, 264103 (2008).
- А.В. Галеева, Л.И. Рябова, А.В. Никорич, С.Д. Ганичев, С.Н. Данилов, В.В. Бельков, Д.Р. Хохлов, *Письма в* ЖЭТФ 91, 37 (2010) [*JETP Lett.* 91, 35 (2010)].

- Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, УФН 184, 1033 (2014) [Phys.-Usp. 57, 959 (2014)].
- И.И. Засавицкий, А.В. Матвеенко, Б.Н. Мацонашвили, В.Т. Трофимов, ФТП 20, 214, (1986) [Sov. Phys. Semicond. 20, 135 (1986)].
- B.A. Akimov and D.R. Khokhlov, *Semicond. Sci. Technol.* 8, S352 (1992).
- A.V. Galeeva, V.I. Chernichkin, D.E. Dolzhenko, A.V. Nicorici, L.I. Ryabova, and D. R. Khokhlov, *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 7, 172 (2017).
- 23. H. Preier, Appl. Phys. 20, 189 (1979).
- 24. W. Anderson, IEEE J. Quant. Electron. 13, 532 (1977).

Фур'є-спектроскопія затриманої фотопровідності в плівках PbSnTe(In) при низьких температурах

А.В. Іконніков, В.І. Черничкін, Д.А. Акопян, В.С. Дудін, Д.Є. Долженко, А.В. Нікорич, Л.І. Рябова, Д.Р. Хохлов

Виконано дослідження спектрів фотопровідності методом фур'є-спектроскопії у твердому розчині $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ при низьких температурах. Показано, що загасання затриманої фотопровідності у $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ радіоімпульсами дуже високої частоти (100–200 МГц) може бути використано для запису спектрів з фур'є-

спектрометра. В спектрах виявлено смугу міжзонного поглинання, визначено температурну залежність її червоної границі.

Ключові слова: PbSnTe, фур'є-спектроскопія, фотопровідність, загасання фотопровідності.

Fourier-transform spectroscopy of the persistent photoconductivity in PbSnTe(In) films at low temperatures

A.V. Ikonnikov, V.I. Chernichkin, D.A. Akopian,V.S. Dudin, D.E. Dolzhenko, A.V. Nikorici,L.I. Ryabova, and D.R. Khokhlov

In this work, photoconductivity spectra were studied by the Fourier-transform spectroscopy in the solid solution of $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ at low temperatures. It is shown that quenching of the persistent photoconductivity in $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ by radio pulses of very high frequency (100–200 MHz) can be used to obtain spectra using a Fourier-transform spectrometer. In the spectra, the interband absorption band was observed, and the temperature dependence of its red cut-off boundary was determined.

Keywords: PbSnTe, Fourier transform infrared spectroscopy, photoconductivity, quenching of photoconductivity.