

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ім. Д. ФЕДЬКОВИЧА

На правах рукопису

ВОДОП'ЯНОВ Володимир Миколайович

ОДЕРЖАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ЛЕГОВАНИХ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ ТЕЛУРИДІВ  
СВИНЦЮ-ОЛОВА-ГЕРМАНІЮ

01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Чернівці – 1993



00815492 (Т)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Чернівецькому відділенні Інституту  
проблем матеріалознавства АН України

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
Слинько Є.І.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
професор  
Лашкар'ов Г.В.  
доктор фізико-математичних наук,  
головний науковий співробітник  
Заячук Д.М.

Провідна організація: Інститут фізики напівпровідників  
АН України, м.Київ

Захист відбудеться " 22 " лютого 1993 р.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.16.01 Чернівецького державного університету ім. Ю.Федьовича.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці держуніверситету /м. Чернівці, вул. Л.Українки, 23/.

Відгуки на автореферат прохання відправляти за адресою:  
274012, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2. Вченому секретарю.

Автореферат розісланий " 25 " серпня 1993 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради

Курганецький М.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сполуки типу  $A^4B^6$  та тверді розчини на їх основі знаходять широке застосування при створенні ефективних фотоприймачів та випромінювачів, які працюють в інфрачервоному діапазоні спектру електромагнітного випромінювання. Великий науковий інтерес до твердих розчинів цього класу обумовлений тим, що їх електрофізичні, оптичні та фотоелектричні властивості змінюються в широких межах в залежності від складу і легуючих домішок. Останнім часом набув розвитку новий напрямок в фізиці вузькозонних напівпровідників, пов'язаний з вивченням дефектних та домішкових станів, які в згідно сучасних уявлень глибокими центрами, від яких залежать тип провідності та концентрація носіїв заряду.

Особливий інтерес викликають дослідження енергетичного спектру домішок III групи, таких, як  $In$  та  $Ga$ , що пов'язано з виявленням в легованих ними матеріалах незвичайних властивостей, таких як стабілізація рівня Фермі, можливість одержання надзвичайно низьких концентрацій носіїв заряду, аномально великі часи релаксації нерівноважних носіїв заряду, які супроводжуються аномально високою фоточутливістю. Легування кадмієм дає можливість збільшувати квантовий вихід фотолюмінесценції.

Сучасні досягнення ІЧ оптоелектроніки, а також прогрес в розвитку цієї галузі техніки пов'язані з розробкою та удосконаленням технології одержання і легування вузькозонних напівпровідникових матеріалів типу  $A^4B^6$ . Особливий інтерес в цьому плані являють собою епітаксіїні шари на ізолюючих підкладках. Одним з перспективних методів вирощування епітаксіїних шарів є метод галчої стінки, який являє собою різновидність вакуумної епітаксії. Розробка технології вирощування та легування епітаксіїних шарів в рамках цього методу з метою одержання однорідних по фізичним властивостям шарів, які дозволяють стандартними методами планарної технології створювати лінійки і матриці фотоприймачів, має велике практичне значення в розв'язуванні актуальної задачі напівпровідникової оптоелектроніки - створенні фотоприймальних пристроїв нового покоління.

Оптимізація умов вирощування та легування епітаксіїних шарів твердих розчинів  $A^4B^6$  з відтворюваними параметрами пов'язана

з необхідністю комплексних досліджень електрофізичних, оптичних та фотоелектричних властивостей, які створюють наукові передумови для розробки фізичних моделей, що пояснюють унікальні явища, які спостерігаються в цих матеріалах.

Тому поставлені в дисертаційній роботі мета і завдання є актуальними і важливими як з точки зору вивчення природи і стану домішок, так і з точки зору практичної реалізації одержаних результатів.

Дослідження, які подані в дисертаційній роботі, виконані у відповідності з планом науково-дослідницьких робіт Чернівецького відділення Інституту проблем матеріалознавства АН України, а саме з планом І.3.7.5 "Розробка фізико-хімічних основ технології одержання нових напівпровідникових матеріалів", затвердженим Президією АН України 27 грудня 1985 р. № 474 /номер державної реєстрації ОІ.86.0.0606674/.

Мета роботи. Розробка принципів технології вирощування та легування багатокomпонентних твердих розчинів і сполук  $A^4B^6$  в квазізамкненому об'ємі методом гарячої стінки, а також комплексне дослідження фізичних властивостей цих матеріалів з метою одержання епітаксійних шарів, які придатні для використання як приймачі і випромінювачі в інфрачервоній області спектру.

#### Основні завдання.

1. Удосконалювання методу гарячої стінки з метою одержання однорідних за електричними властивостями епітаксійних шарів великої площі.
2. Оптимізація технологічних умов вирощування епітаксійних шарів багатокomпонентних твердих розчинів і сполук типу  $A^4B^6$ .
3. Розробка способів легування багатокomпонентних твердих розчинів і сполук типу  $A^4B^6$ .
4. Дослідження електрофізичних, оптичних і фотоелектричних властивостей та фотолюмінесценції епітаксійних шарів.
5. Дослідження впливу легуючих домішок на параметри зонної структури твердих розчинів і сполук т.п.у  $A^4B^6$ .
6. Дослідження стабільності електрофізичних властивостей епітаксійних шарів твердих розчинів  $A^4B^6$ , легуваних кадмієм та

індієм.

Наукова новизна роботи.

1. Розроблений комплекс технологічних методик вирощування на ізолюючих підкладках однорідних за електрофізичними властивостями епітаксієвих шарів  $A^{4B}O$  великої площі з високою однорідністю за складом і товщиною, які придатні для формування на них лінійок і матриць фоточутливих елементів методами планарної технології. Новизна ряду технологічних методик підтверджена авторськими свідоцтвами СРСР № 312035, 1587964, 1771219, 318721.

2. Розроблена методика дифузійного відпалу легованих кадмієм та нелегованих епітаксієвих шарів. Новизна методики підтверджена авторським свідоцтвом СРСР № 1753881.

3. Розроблена методика вирощування епітаксієвих шарів легованих індієм багатокомпонентних твердих розчинів  $A^{4B}O$ , які мають високу фоточутливість при температурах  $T \leq 25$  К, що дає можливість створювати фотоприймальні пристрої, які працюють в режимі накопичення фотоносіїв і мають високу питому виявну здатність  $D^* \geq 10^{13}$  см<sup>2</sup>Гц<sup>1/2</sup>Вт<sup>-1</sup>. Новизна підтверджена позитивними рішеннями на видачу патентів СРСР № 15456, 15457 від 18.10. 1991 р.

4. Розроблена методика вирощування епітаксієвих шарів свинець-олово-телур, легованих кадмієм, які мають підвищений квантовий вихід фотолюмінесценції порівняно з нелегованими. Новизна підтверджена авторським свідоцтвом СРСР № 1625067.

5. Встановлено, що при легуванні епітаксієвих шарів свинець-олово-телур кадмієм спостерігається розширення області гомогенності з боку металевих компонентів, що дає можливість одержувати стабільні за електричними параметрами зразки п-типу провідності.

6. Встановлені залежності швидкостей росту легованих індієм, галієм і кадмієм та нелегованих епітаксієвих шарів сполук і твердих розчинів типу  $A^{4B}O$ , а також концентрацій і рухливостей носіїв заряду від технологічних режимів вирощування.

7. Визначені температурні залежності відношення рухливостей електронів і дірок та власної концентрації носіїв заряду в легованих кадмієм епітаксієвих шарах  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$

8. З температурних залежностей коефіцієнта Холла і питомого спору в легованих індієм епітаксієвих шарах  $Pb_{1-x}Ge_xSn_yTe$

визначені енергії активації ян-теллерівського центру і розраховані його параметри.

9. Встановлені залежності ширини забороненої зони, високочастотної діелектричної проникливості та величини квантового виходу фотолюмінесценції в легованих кадмієм епітаксієвих шарах  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$  від концентрації домішки в джерелі пари.

10. Встановлено, що в легованих кадмієм епітаксієвих шарах  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$  утворюються комплекси, які складаються з домішкових атомів і власних дефектів, визначена температурна залежність енергетичного положення локального рівня, який утворений цими комплексами.

11. Вперше одержані епітаксієві шари халькогенідів свинцю і олова n-типу провідності з вмістом телуриду олова більше як 30 мол.%, які володіють fotocутливістю при кімнатній температурі в діапазоні довжин хвиль 8 - 10 мкм.

12. В легованих галієм епітаксієвих шарах  $PbTe$  і  $Pb_{1-x}Ga_xTe$  виявлені енергетичні рівні в забороненій зоні. Визначена залежність  $\Gamma_x$  енергетичного положення від температури.

### Практична цінність роботи.

Розроблений комплекс оптимальних технологічних методик вирощування і легування багатокомпонентних твердих розчинів і сполук типу  $A^2B^6$ , які дають можливість вирощувати епітаксієві шари великої площі з високою однорідністю електрофізичних властивостей, придатні для виготовлення гетероструктур, лінійок і матриць fotocутливих елементів, які працюють в інфрачервоній області спектру.

Розроблений спосіб одержання легованих індієм багатокомпонентних твердих розчинів  $A^2B^6$ , які мають аномально високу fotocутливість при  $T \leq 25$  К, що дає можливість виготовляти з них фотоприймальні пристрої, які працюють на принципі накопичення фотоносіїв.

Розроблений спосіб одержання легованих кадмієм епітаксієвих шарів твердих розчинів свинець-олово-телур, які мають підвищений квантовий вихід фотолюмінесценції порівняно з нелегованими матеріалами, придатних для створення випромінювачів в інфрачервоному діапазоні спектру.

Розроблений комплекс технологічних методик одержання високостабільних за електричними параметрами легованих кадмієм епітаксійних шарів твердого розчину  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ .

Одержані результати досліджень фізичних властивостей і параметрів епітаксійних шарів багатоконцентних твердих розчинів і сполук  $A^4B^6$ , а також їх залежність від технологічних умов виробування є важливим для оптимізації і підвищення фотоелектричних характеристик тонкоплівкових фотоприймальних пристроїв.

#### На захист виносяться

1. Комплекс технологічних методик виробування легованих багатоконцентних епітаксійних шарів  $A^4B^6$  з одного джерела пари.

2. Особливості залежностей параметрів легованих епітаксійних шарів від технологічних умов виробування.

3. Результати досліджень впливу домішок на електрофізичні і оптичні властивості та енергетичний спектр епітаксійних шарів багатоконцентних твердих розчинів і сполук  $A^4B^6$ .

4. Результати досліджень впливу легуючих домішок  $In$ ,  $Ga$ ,  $Cd$  на фотоелектричні і флюоресцентні властивості багатоконцентних твердих розчинів і сполук типу  $A^4B^6$ .

#### Апробація роботи.

Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на 5 Всесоюзній конференції з хімії, фізики і технічному застосуванню халькогенідів /Баку, 1979/, 4 Українській республіканській конференції з фізики і технології тонких плівок складних напівпровідників /Ужгород, 1981/, Нараді з фізики вузькозонних напівпровідників /Москва, 1980/, 3 Всесоюзній конференції "Стан і перспективи розвитку методів одержання монокристалів" /Харків, 1980/, 5 Всесоюзній конференції "Потрібні напівпровідники та їх застосування" /Кишинів, 1987/, 7 Всесоюзній конференції "Хімія, фізика та технічне застосування халькогенідів" /Ужгород, 1988/, 2 Уральській конференції "Синтез і дослідження халькогенідних плівок" /Свердловськ, 1988/, 2 Всесоюзному семінарі "Фізика і хімія напівпровідників" /Павлодар, 1989/, 3 Всесоюзній конференції з фізики і технології тонких та напівпровідникових плівок /Івано-Франківськ, 1990/, Всесоюзному науковому семінарі "Багатошарові

структури на основі вузькозонних напівпровідників" /Лукус, 1990/, Всесоюзному семінарі "Енергетична структура неметалічних кристалів з різним типом хімічного зв'язку" /Ужгород, 1991/, I Міжвузівській конференції "Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу" /Ніжин, 1991/, 8 Всесоюзному симпозиумі "Напівпровідники з вузькою забороненою зоною та напівметали" /Львів, 1991/, 3 Всесоюзній конференції "Матеріалознавство халькогенідних напівпровідників" /Чернівці, 1991/, а також на наукових семінарах Чернівецького відділення Інституту проблем матеріалознавства АН України.

Публікації. На основі проведених досліджень опубліковано 40 робіт, з них 6 авторських свідоцтв на винахід і 2 позитивних рішення на видачу патентів.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури з 208 найменувань, додатків. Об'єм дисертації 188 сторінок машинописного тексту, включаючи 46 малюнків та 7 таблиць.

### КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі огрунтована актуальність вибраної теми, мета і завдання роботи, її наукова новизна і практична цінність. Сформульовані положення, які виносяться на захист, наведені дані про апробацію роботи, кількість публікацій та короткий зміст дисертаційної роботи.

У першому розділі наведений огляд літературних даних, в якому подані результати досліджень механізмів входження домішок індію, галію та кадмію в кристалічну ґратку сполук і твердих розчинів типу  $A^{4\pm 6}$  та їх вплив на фізичні властивості монокристалів і епітаксійних шарів. Вказано, що легування сполук і твердих розчинів  $A^{4\pm 6}$  елементами третьої групи приносить до таких явищ, як стабілізація рівня Фермі, можливість одержання надзвичайно низьких концентрацій носіїв заряду, довгочасові релаксаційні процеси перетікання нерівноважних носіїв заряду, які супроводжуються високою фотоцут. живістю і мають певний практичний інтерес, можливість спостереження переходу метал-діелектрик.

Розглядаються існуючі теоретичні моделі, які пояснюють ці явища.

Згідно з літературними даними, легуюча дія вказаних домішок істотно залежить від способу їх впровадження в кристалічну ґратку, чим пояснюються суперечливі дані, які трапляються в літературі, про вплив легуючих домішок на фізичні властивості досліджуваних об'єктів.

З аналізу літературних даних видно, що вирощування епітаксійних шарів сполук і твердих розчинів типу  $A^4B^6$  тісно пов'язано з вивченням фізико-хімічних аспектів легування з точки зору розуміння стану домішок та їх взаємодії з власними точковими дефектами в межах певного способу вирощування.

На підставі огляду літературних даних сформульовані завдання дослідження стану домішок в епітаксійних шарах, які вирощувались в квазізамкненому об'ємі в вакуумі на сколах фториду барію методом гарячої стінки.

У другому розділі розглянуті особливості вирощування епітаксійних шарів сполук і твердих розчинів типу  $A^4B^6$  методом гарячої стінки на сколах (III) фториду барію і впливу на їх властивості технологічних умов вирощування і складу матеріалів джерел пари. Конструкція, що розроблена для реалізації методу гарячої стінки з оригінальними пристроями перемішування парів основного і додаткового, в якому, як правило, міститься легуючий, або компенсуючий матеріал, джерел пари, дозволила одержувати леговані і нелеговані епітаксійні шари заданого хімічного складу, великої площі з високою однорідністю по товщині та електрофізичним параметрам, які придатні для стандартних методів планарної технології формування багатоелементних лінійок і матриць фоточутливих елементів.

Проведено дослідження впливу технологічних факторів на швидкість росту і електрофізичні параметри легованих і нелегованих епітаксійних шарів  $PbTe$ ,  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ ,  $Pb_{1-x}Ga_xTe$  ( $x = 0,0015, 0,003, 0,01$ ),  $Pb_{1-x-y}Ge_xGa_yTe$  ( $x = 0,12, y_1 = 0,002, y_2 = 0,01$ ),  $(Pb_{1-x-y}Ge_xSn_z)_{1-z}In_2Te$  ( $x = 0,12, y = 0,2, z = 0,01$  та  $x = 0,14, y = 0,25, z = 0,01$ ),  $Pb_{1-x-y}Sn_xCd_yTe$  ( $x = 0,2, y = 0,001, 0,005, 0,01$ ). Встановлено, що відхилення від стехіометрії в матеріалі джерела пари, або введення легуючої домішки приводить до зменшення швидкості росту епітаксійного шару, та змініню його електро-

фізичних властивостей.

На основі проведеного аналізу взаємозв'язку таких параметрів, як швидкість росту і електрофізичні властивості епітаксійних шарів в залежності від відхилення від стехіометрії, наявності легуючих домішок, температур джерела пари  $T_d$ , стінки  $T_c$  і підкладки  $T_n$  в розробленому пристрої для вирощування методом гарячої стінки встановлені оптимальні діапазони  $T_d$ ,  $T_c$ ,  $T_n$  для вирощування нелегованих і легованих епітаксійних шарів вищевказаних сполук і твердих розчинів.

Зроблений висновок про необхідність, з метою одержання заданих електрофізичних властивостей, проводити випаровування з одного джерела пари, а матеріал джерела пари, як легований, так і нелегований, виготовляти за спеціальними методиками.

Встановлені залежності концентрації носіїв заряду і типу провідності від  $T_n$ ,  $T_c$ ,  $T_d$  для епітаксійних шарів вищепроведених матеріалів. Слід відмітити, що епітаксійні шари  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ , леговані кадмієм від 0,1 до 1 ат.% були одержані лише р-типу провідності на відміну від інших досліджених матеріалів, які були одержані як р-, так і п-типів провідності в усіх досліджених інтервалах температур  $T_n$ ,  $T_d$ ,  $T_c$  ( $250^{\circ}C \leq T_n \leq 540^{\circ}C$ ,  $460^{\circ}C \leq T_d \leq 560^{\circ}C$ ,  $490^{\circ}C \leq T_c \leq 570^{\circ}C$ ), що може бути пов'язано з входженням кадмію в кристалічну ґратку в основному по тетраедричних пустотах підґратки телуру і частково по вакансіях металічних компонентів. Атоми кадмію, які розташовані в тетраедричних пустотах утворюють разом з вакансіями металу нейтральні комплекси типу міжвузольний атом-вакансія металу. Підтвердженням цього положення може бути виявлене збільшення параметру кристалічної ґратки при легуванні твердого розчину  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$  кадмієм.

Для одержання нелегованих і легованих кадмієм зразків  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$  п-типу провідності був використаний дифузійний відпал епітаксійних шарів в парі, збагаченій металевими компонентами. Це дало можливість уточнити координати лінії солідуса нелегованого матеріалу, одержаного в умовах кілізмкненого об'єму і визначити межу області гомогенності з боку металевих компонент легованого кадмієм матеріалу. При зниженні температури ізотермічного відпалу нелегованого матеріалу при  $T = 773$  К спостерігається зміна типу провідності з р на п. При подальшому пониженні температури відбувається зміна типу провідності з п на р при

703 К. В матеріалі, легованому кадмієм, інверсія типу провідності з р на n відбувається при  $T = 798$  К. При подальшому пониженні температури відпалу аж до 693 К зразки одержуються p-типу провідності і друга інверсія типу провідності не спостерігається. Легування кадмієм приводить до розширення області гомогенності з боку металічних компонентів.

У третьому розділі приведені результати досліджень температурних залежностей ефекту Холла та електропровідності нелегованих і легованих кадмієм і індієм епітаксієвих шарів типу  $A^4B^6$ . Дослідження електропровідності і ефекту Холла проводились на постійному струмі в постійному магнітному полі ( $H \leq 40$  кЕ) в інтервалі температур для легованих кадмієм зразків 77 - 450 К і легованих індієм 4,2 - 300 К.

З порівняння температурних залежностей коефіцієнта Холла легованих кадмієм і нелегованих епітаксієвих шарів  $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$  r-типу провідності виходить, що при концентраціях носіїв заряду (при  $T = 77$  К) більше як  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> для одних і тих же значень концентрацій носіїв заряду у легованих кадмієм епітаксієвих шарів максимальне значення коефіцієнта Холла у від'ємній області більше, ніж у нелегованих зразків, причому із зростанням концентрації носіїв заряду різниця в їх величинах збільшується. Це свідчить про більш сильну температурну залежність відношення рухливостей електронів і дірок  $\beta = \mu_n / \mu_p$  при високих температурах в легованих епітаксієвих шарах порівняно з нелегованими. Розрахунок температурних залежностей  $\beta(T)$  в легованих кадмієм і нелегованих епітаксієвих шарах показує, що при температурах  $T \geq 350$  К це має місце. Використавши одержану залежність  $\beta(T)$ , була розрахована температурна залежність власної концентрації  $n_i(T)$  для легованих кадмієм епітаксієвих шарів.

Дослідження ефекта Холла в епітаксієвих шарах, які були виготовлені з джерела пари складу  $(Pb_{1-x-y}Ge_zSn_y)_{1-z}In_2Te$ , де  $x = 0,12$ ,  $y = 0,20$ ,  $z = 0,01$ , показали, що при відсутності засвітки зразка при пониженні температури спостерігається ріст коефіцієнта Холла, а в інтервалі температур 30 - 120 К цей ріст відбувається за експонентою. Ці експоненційні частини температурної залежності коефіцієнта Холла мають різні енергії активації, які залежать від концентрації носіїв заряду і змінюються від 25 меВ до 45 меВ при зменшенні концентрації електронів при  $T = 77$  К від

$1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . При температурах нижче 30 К виміри ерс Холла утруднені в зв'язку з великою нееквіпотенціальністю, яка викликана високими значеннями питомого опору, який досягає величин  $10^{11} - 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Якщо охолоджені до 4,2 К зразки освітити фоновим випромінюванням з  $T_{\Phi} = 300 \text{ К}$ , то  $\chi$ х питомі опори істотно змінюються, а відношення питомих опорів при відсутності засвітки та при нї. досягають величин  $10^8 - 10^{11}$  в залежності від конкретних умов вирощування епітаксійних шарів. Якщо охолоджений до температури рідкого гелію зразок з концентрацією електронів при 77 К  $1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  освітити фоновим випромінюванням з  $T_{\Phi} = 300 \text{ К}$ , а потім нагрівати, то в температурному інтервалі 4,2 - 12 К коефіцієнт Холла не змінюється, а в інтервалі температур 12 - 30 К відбувається його ріст по експоненті з енергією активації 12 меВ. При подальшому збільшенні температури хід коефіцієнта Холла співпадає з таким, що не мав засвітки.

Експериментальні температурні залежності коефіцієнта Холла пояснюються, виходячи з представлень ян-теллерівської нестійкості кристалічного оточення точкових дефектів і утворення ян-теллерівських центрів в легованих індієм матеріалах  $A_4B_6$ , згідно яких ян-теллерівським центром може бути вакансія телура, яка утворює рівень, розміщений в зоні провідності з енергією в незбуреному стані  $\epsilon_0$ . Використавши експериментальні дані для зразка з концентрацією електронів при 77 К  $1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , розраховані параметри ян-теллерівського центру:  $\epsilon_0 = 66 \text{ меВ}$ , енергія термічного збудження центру 25 меВ, енергія оптичного збудження електронів з ян-теллерівського центру 116 меВ.

Досліджена стабільність електричних параметрів нелегованих і легованих кадмієм та індієм епітаксійних шарів  $A_4B_6$ . Наведені дані, які показують, що на протязі двох років леговані зразки р- і п-типів провідності практично не змінили значень концентрації та рухливості носіїв заряду.

У четвертому розділі наведені результати досліджень оптичних властивостей епітаксійних шарів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , легованих кадмієм,  $Pb_{1-x}Ge_xSn_yTe$ , легованих індієм, а також  $PbTe$ , легованих галієм. Виміри оптичного пропускання проводились в інтервалі температур 80 - 300 К в монохроматичному пучку випромінювання.

З інтерференційних спектрів оптичного пропускання епітаксій-

них шарів  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ , легованих кадмієм від 0,1 до 1 ат.%, визначені значення показника заломлення та високочастотної діелектричної проникливості  $\epsilon_{\infty}$ . Встановлено, що із збільшенням вмісту кадмію  $\epsilon_{\infty}$  зменшується від 40 до 34,5 в указаному інтервалі концентрацій домішки. Для нелегованих епітаксійних шарів одержане значення  $\epsilon_{\infty} = 40,7$ .

З вимірів спектрів оптичного поглинання  $\alpha(\hbar\omega)$  легованих кадмієм епітаксійних шарів  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$  встановлено, що спектральні залежності  $\alpha(\hbar\omega)$  характерні для прямих дозволених переходів. Для невідроджених зразків значення ширини забороненої зони  $E_g$  визначались екстраполяцією залежностей  $\alpha^2(\hbar\omega)$  до значень  $\alpha = 0$ . Одержані значення  $E_g$  показують, що легування кадмієм до 0,5 ат.% практично не змінює ширини забороненої зони ( $E_g = 0,2$  еВ), в той час як при концентрації домішки 1 ат.%  $E_g = 0,212$  еВ. В спектрах оптичного поглинання епітаксійних шарів р-типу провідності спостерігаються полоси додаткового поглинання  $\alpha_A(\hbar\omega)$  в частині спектру, де відбувається поглинання вільними носіями заряду. Несиметрична форма полос  $\alpha_A(\hbar\omega)$ , наявність чіткої червоної границі, зменшення  $\alpha_A(\hbar\omega)$  із збільшенням концентрації носіїв заряду і домішки свідчать про наявність в забороненій зоні локального рівня, який пов'язаний з комплексом типу "домішка-власний дефект". Визначена температурна залежність його енергетичного положення

$$\frac{d|E_{c,d} - E_c|}{dT} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ еВ} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Підтвердженням припущення про утворення комплексу типу "домішка - власний дефект" є експерименти по дії лазерного випромінювання з довжиною хвилі 10,6 мкм на леговані кадмієм в кількості 0,13 ат.% монокристали  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ . Після опромінення лазерним випромінюванням зразків р-типу провідності вони переходять в п-тип провідності і додаткове поглинання в них не спостерігається, що пов'язується з руйнуванням вищевказаних комплексів, які можуть бути непрозорими для випромінювання лазера.

Наведені дослідження оптичного поглинання багатокомпонентного твердого розчину, який був вирощений з матеріалу джерела пари складу  $(Pb_{1-x-y}Ge_xSn_y)_{1-z}In_zTe_{1-\delta}$ , де  $x = 0,12$ ,  $y = 0,20$ ,  $z = 0,01$ ,  $\delta = 0,0001$ . Залежності  $\alpha(\hbar\omega)$  характерні для прямих дозволених переходів. Екстраполяцією залежностей  $\alpha^2(\hbar\omega)$  до  $\alpha = 0$  визначені значення ширини забороненої зони при  $T = 300$  К, які ви-

явилися рівними  $E_g = 0,221$  еВ для зразків як р-, так і п-типів провідності. Використовуючи відомі залежності  $E_g$  від складу  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  і  $Pb_{1-y}Sn_yTe$ , застосувавши лінійну інтерполяцію оцінений зміст телуриду германію в епітаксіюних шарах, який виявився рівним  $x \approx 0,04$ . Визначення параметру ґратки епітаксіюних шарів виявило, що він відповідає складу  $x \sim 0,038$ . Слід відмітити, що склад епітаксіюних шарів досягає вищевказаного значення після 12 - 15 вирощувань з одного і того ж джерела пари, після чого практично не змінюється.

В спектральних залежностях  $\alpha(h\nu)$  зразків п-типу провідності за краєм оптичного поглинання в околі малих енергій виявлена полоса додаткового поглинання, яка має форму дагона. Така форма полоси додаткового поглинання обумовлена оптичними переходами між рівнем індію, який розташований поблизу дна зони провідності і резонансними станами вакансії халькогену. Оцінка енергетичного положення цих станів при  $T = 300$  К дає значення 140 меВ вище дна зони провідності.

В спектральних залежностях оптичного поглинання легованих галієм епітаксіюних шарів  $PbTe$  р- та п-типів провідності при температурах 80 та 300 К виявлені полоси додаткового поглинання за краєм фундаментального поглинання в діапазоні довжин хвиль прозорості матеріалу, які пов'язані з оптичними переходами між глибокими рівнями в забороненій зоні і зонами дозволених енергій. В зразках п-типу провідності температурна залежність енергетичного положення рівня, пов'язаного з легуванням дією галію, близька до температурної залежності ширини забороненої зони, а в зразках р-типу провідності положення рівня не залежить від температури.

У п'ятому розділі досліджені фотолюмінесцентні властивості легованих кадмієм епітаксіюних шарів  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$  і легованих галієм шарів  $PbTe$ , а також фотоелектричні властивості легованих галієм епітаксіюних шарів  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , легованих індієм  $Pb_{1-x-y}Ge_xSn_yTe$  і  $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ .

Спектральне розподілення фотолюмінесценції при  $T = 80$  К являє собою поодинокі вузькі лінії, що свідчить про однорідний розподіл домішки. Максимуми їх розташовані при енергіях, що відповідають ширині забороненої зони матеріалу. Введення в епітаксіюні шари домішки кадмію у кількостях до 0,5 ат.% приводить до

збільшення квантового виходу фотолюмінесценції порівняно з нелегованими зразками. При подальшому збільшенні концентрації кадмію інтенсивність фотолюмінесценції зменшується, а максимум спектрального розподілу фотолюмінесценції зсувається в короткохвильову частину спектру, що збігається з даними досліджень оптичних властивостей.

При збільшенні концентрації галію від 0,15 ат.% до 0,3 ат.% в епітаксійних шарах  $PbTe$  спостерігається зсув максимуму фотолюмінесценції в короткохвильову частину спектру, розширення спектральної лінії і зменшення інтенсивності фотолюмінесценції, що пов'язується з невипромінюваною рекомбінацією на домішкових центрах, які утворюють локальний рівень в забороненій зоні.

В спектральних залежностях фотопровідності епітаксійних шарів  $PbTe$ , легованих галієм, в області домішкової фотопровідності при  $T = 80$  К спостерігається пік, енергетичне положення якого збігається з результатами досліджень спектральних залежностей коефіцієнта оптичного поглинання. Це дає можливість припустити, що домішкова фотопровідність пов'язана з фотозбудженням електронів з рівня, який розташований у забороненій зоні в зону провідності. При переході від  $PbTe$  до твердого розчину  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  спостерігається зсув довгохвильового краю власної фотопровідності в короткохвильову частину спектра і зсув полоси домішкової фотопровідності у бік більших довжин хвиль. Температурна залежність положення домішкового рівня галію в  $Pb_{0,94}Ge_{0,06}Te$

$$\frac{dE_{ca}}{dT} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ eВ} \cdot \text{К}^{-1}, \text{ в той час як в } PbTe \frac{dE_{ca}}{dT} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ eВ} \cdot \text{К}^{-1}$$

Спектральні залежності фотопровідності легованих індієм епітаксійних шарів  $Pb_{1-x-y}Ge_xSn_yTe$  вимірювались при температурах 10 і 80 К. Спектр фотопровідності, який був вимірений при  $T = 80$  К, визначається зон-зонними переходами і положення червоної границі фотопровідності залежить від складу епітаксійних шарів. На спектральній залежності фотопровідності при  $T = 10$  К максимум фоточутливості спостерігається при значеннях енергії 110 - 120 меВ, що добре збігається з величиною енергії оптичної активації електронів з ян-теллерівського центру, яка була визначена з аналізу результатів досліджень ефекту Холла на основі положень моделі ян-теллерівського центру. Пік фотопровідності, який спостерігається на тій же спектральній залежності і розташований при значеннях енергії 130 - 140 меВ, може бути пов'язаний з зон-

зонними переходами фотозбуджених електронів, бо енергетичне положення цього піку приблизно збігається з розрахованою шириною забороненої зони, яка дорівнює приблизно 130 меВ при  $T = 0$  К. Якщо діяти на зразок модульованими прямокутними імпульсами світлового потоку при  $T \leq 25$  К, то спостерігаються великі часи наростання і спаду фотопровідності. Після перекриття світлового потоку, в залежності від інтенсивності випромінювання, що падало на зразок, часи релаксації фотоструму, який змінюється за експоненціальним законом, складають від 6 до 500 секунд. Часи релаксації фотоструму експоненційно зменшуються із збільшенням температури. Великі часи життя вільних носіїв заряду і, як наслідок, довгочасові релаксації фотопровідності, які супроводжуються аномально високою фоточутливістю, дають можливість використовувати вирощені шари для виготовлення з них фотоприймачів інфрачервоного випромінювання, які працюють в режимі накопичення фотоносіїв. Питома виявна здатність фотопору досягає величини  $D^* \geq 10^{13} \text{ см}^2 \text{ Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$  при температурі абсолютно чорного тіла 300 К, частоті модуляції 13 Гц і температурі зразка  $T = 25$  К.

Досліджені спектральні залежності фотопровідності легованих індієм епітаксіальних шарів  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  і  $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$  р- і n-типів провідності, які володіють помітною фоточутливістю при 300 К з максимумом в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 7 - 10$  мкм.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Розроблений комплекс технологічних методик вирощування і легування епітаксіальних шарів сполук і твердих розчинів  $\text{A}^4\text{B}^6$ , який дозволяє одержувати високу повторюваність електрофізичних параметрів.

2. Розроблена технологія вирощування легованих  $\text{Cd}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$  сполук и твердих розчинів  $\text{A}^4\text{B}^6$  з використанням одного джерела пари, яка дозволяє одержувати епітаксіальні шари з визначеними параметрами.

3. Визначені оптимальні умови вирощування легованих індієм епітаксіальних шарів, які мають аномально високу фоточутливість при  $T \leq 25$  К з питомою виявною здатністю  $D^* > 10^{13} \text{ см}^2 \text{ Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$ . На основі таких шарів можуть бути створені фотоприймачі нового покоління, які побудовані на принципі накопичення фотоносіїв.

4. Розроблена технологія вирощування легованих індієм епітаксійних шарів твердих розчинів  $\text{A}^{4\text{В}}$ , фоточутливих при кімнатній температурі в діапазоні довжин хвиль 7 - 10 мкм.

5. Дослідження краю області гомогенності із сторони металічних компонентів твердого розчину  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$  показало, що при легуванні кадмієм відбувається її розширення і лінія солідуса при пониженні температури залишається в  $n$ -тип<sup>†</sup> провідності. Використовуючи це явище були одержані стабільні за електричними параметрами леговані кадмієм епітаксійні шари  $n$ -типу провідності.

6. Встановлено, що легування кадмієм епітаксійних шарів твердого розчину  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$  у процесі вирощування збільшує квантовий вихід фотолумінесценції у 5 разів порівняно з нелегованими, що робить їх перспективними для виготовлення випромінювачів ІЧ діапазону спектру.

7. Визначена температурна залежність енергетичного положення рівня комплексу "домішковий атом-власний дефект", яка в легованих кадмієм епітаксійних шарах  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$  дорівнює  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ eB} \cdot \text{K}^{-1}$ .

8. Виявлена різниця у легуючій дії домішки галію в епітаксійних шарах  $\text{PbTe}$  з електронною і дірковою провідністю. В  $n$ - $\text{PbTe}$  температурна залежність енергетичного положення рівня, пов'язаного з легуючою дією галію, близька до температурної залежності ширини забороненої зони, а в  $p$ - $\text{PbTe}$  положення рівня не залежить від температури.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Матюхина Л.А., Орleckий В.Б. Влияние лазерного излучения на аномальный ход коэффициента Холла в твердом растворе  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$  // Электронная техника. Материалы. - 1976, -в.7. -С.112-113.
2. Бахтинов А.И., Водопьянов В.Н., Ткач Р.Л. Низковольтный преусилитель с малым входным сопротивлением // Физическая электр. - 1979, в.19. -С.92-94.
3. Бахтинов А.И., Водопьянов В.Н., Гуцуляк В.Г., Орleckий В.Б. Оптические и электрические свойства монокристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  // Украинский физический журнал. -1981, -26, №12, -С.2056-2058.

4. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Орлецкий В.Б., Товсток Ч.Д. Долговременные релаксации фотопроводимости в эпитаксиальных слоях  $PbSe$  // Письма в ЖТФ. -1983. -9, № 16. -С.1001-1005.
5. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Ткач Р.Л., Орлецкий В.Б. Установка для автоматического измерения спектров фотопроводимости в инфракрасной области спектра // Физическая электроника. -1984. -28. -С.60-83.
6. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Лавренчук А.П., Орлецкий В.Б. Исследование твердого раствора  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ , легированного германием // Ред. журн. "Известия вузов. Физика". 1984 -Томск. -Деп. в ВИНТИ 4 мая 1984. -№ 2866. -II с.
7. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Лавренчук А.П., Кондратенко М.М., Омичуковская И.В., Орлецкий В.Б. Легирование твердого раствора теллуридов свинца и олова германием // Извест. АН СССР. Неорган. матер. 1985. -2, № 2. -С.228-230.
8. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Орлецкий В.Б. Влияние перераспределения примесей на оптическое поглощение в твердом растворе  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  // Электронная техника. Материалы. -1987. -5 ДСП. -С.71-73.
9. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Летюченко С.Д., Копыл А.И. Отклонение от стехиометрии в эпитаксиальных пленках твердого раствора  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$  // Тез. докл. Уральской конф. "Синтез и исслед. халькогенидных пленок" 12-14 окт. 1988. -Свердловск, 1988. -С.10.
10. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М. Точечные дефекты в твердом растворе  $A^4B^6$  // В сб. научн. трудов "Материаловедение узкозонных и слоистых полупроводников" -Киев: Наукова думка, 1989. -С.96-99.
11. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Копыл А.И., Летюченко С.Д., Слышко Е.И. Собственные дефекты и область гомогенности твердых растворов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  // Тез. докл. 2 Всесоюз. семинара "Примеси и дефекты в узкозон. полупров." -Лавлодар.- 1989. -С.68-71.

12. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Копыл А.И. Особенности легирующего действия кадмия в эпитаксиальных слоях твердых растворов теллурида свинца и олова // Тез. докл. 2 Всесоюз. семинара "Примеси и дефекты в узкозон. полупров." -Павлодар. -1989. -ч.3. -С.87-88.
13. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Юнович А.Э., Белогорохова Л.И. Способ получения эпитаксиальных слоев твердых растворов типа  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  // А.С. № 1625067. 01.10.1990.
14. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Копыл А.И., Летученко С.Д., Слынько Е.И. Способ получения эпитаксиальных слоев  $Pb_{1-y}Sn_yTe$  // А.С. № 312035. -02.04.1990.
15. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Копыл А.И., Летученко С.Д., Устройство для выращивания эпитаксиальных слоев полупро од-никовых материалов // А.С. № 1587964. -22.04.1990.
16. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Копыл А.И., Летученко С.Д., Слынько Е.И. Способ получения монокристаллических пластин твердого раствора  $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$  // А.С. № 318721. -03.09.1990.
17. Водопьянов В.Н., Касаткин И.А., Осипов В.В., Попов С.А., Слынько Е.И., Смолин О.В., Третинник В.В., Чижко В.Ф. "Фото-электрические свойства эпитаксиальных пленок  $Pb_{1-x}Sn_xTe(in)$  // Тез. докл. Всесоюз. научн. семинара "Многослойные структуры на основе узкозон. полупр." -Нукус. -1990. -С.32.
18. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Копыл А.И., Летученко С.Д., Слынько Е.И. Способ получения фоточувствительных эпитакси-альных слоев легированных твердых растворов типа  $A^4B^6$  // Заявка на изобретение №4541291, положительное решение от 18.10.1991.
19. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Копыл А.И., Летученко С.Д., Слынько Е.И. Способ получения фоточувствительных слоев типа  $A^4B^6$  для оптоэлектронных устройств // Заявка на изобретение № 4542434, положительное решение от 18.10.1991.
20. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М. Влияние примеси кадмия на электрофизические и оптические свойства эпитаксиальных слоев твердого раствора теллурида свинца и олова // Тез. докл. 8 Всесоюз. симпоз. "Полупр. с узкой за-прещенной зоной и полуметаллы". - Львов. 1991. В.С. Стефаника  
АН України

-С. 51-53.

21. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М. Влияние примеси кадмия на электрофизические свойства эпитаксиальных слоев  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$  // Ред. журн. "Известия вузов. Физика" -Томск, 1991. -Деп в ВИНТИ 31.05.1991. № 2290 - В91. -14 с.
22. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М. Энергетическая структура  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ , легированного кадмием //Тез.докл. 3 Всесоюзн. конф. "Материаловед. халькогенидных и кислородсодержащих полупр.", окт. 1991. -Черновцы.-1991. -ч.1.-С.227.
23. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Копыл А.И., Летюченко С.Д., Слынько Е.И. Фотопроводимость эпитаксиальных слоев  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $\Gamma_n$ ) // Там же. -С.98.
24. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Копыл А.И., Летюченко С.Д., Слынько Е.И. Особенности получения и фотоэлектрические свойства эпитаксиальных слоев многокомпонентных твердых растворов  $A^IVB^6$  // Тез.докл. I Межвузовск. конф. "Материаловедение и физ. полупр. фаз переменного состава" -сент. 1991. -Нежин. -1991. -С.10.
25. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Копыл А.И., Летюченко С.Д., Слынько Е.И. Фотопроводимость в монокристаллах и эпитаксиальных слоях твердых растворов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , легированных аллием // Там же. -С.52.
26. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Выграненко Ю.К., Копыл А.И., Летюченко С.Д., Слынько Е.И. Примесная фотопроводимость в твердом растворе  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , легированном галлием // Тез.докл. семин. "Энергетич. структ. неметал. кристаллов с разным типом хим. связи". июнь 1991. -Ужгород. -1991. -С. 12-13.
27. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Копыл А.И., Слынько Е.И. Способ получения эпитаксиальных слоев твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  // А.С. № 1753861. -08.04.92.
28. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Слынько Е.И. Устройство для выращивания эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов // А.С. № 1771219. -22.06.1992.

*Водопьянов*



Пішовано до друку 5.08.93  
Формат 60x84/16. Папір друкарський "2"  
Офсетний друк. Ук. друк. ариштір І.С.  
Обл.- вид. ариштір І.С. Замовлення "888".  
Тираж 100. Безплатно.

Добродієді копієвельно-розтїюувельно до друку "Чернівецького  
держуніверситету

м. Чернівці, вул. Мольшїнськїго, 2

400315

Безплатно.

№ 27.949  
**АВ 27.949**