Микроволновая фотопроводимость в полуизолирующих твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$

© С.Н. Чмырь[1], А.В. Галеева[1,¶], Д.Е. Долженко[1], А.В. Никорич[2], Д.Р. Хохлов[1,3]

[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119991 Москва, Россия
[2] Институт прикладной физики Академии наук Молдовы, MD-2028 Кишинев, Молдова
[3] Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

¶ E-mail: galeeva@physics.msu.ru

Поступила в Редакцию 17 мая 2025 г.
В окончательной редакции 16 июня 2025 г.
Принята к публикации 23 июня 2025 г.

Исследована фотопроводимость в полуизолирующих твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ при воздействии микроволнового излучения с частотой 48 ГГц в диапазоне температур 4.2–50 K. Обнаружено, что микроволновая фотопроводимость качественно отличается от наблюдавшейся ранее в этих полупроводниках фотопроводимости, возбуждаемой терагерцовым излучением с частотой $f \geq 0.6$ ТГц. Показано, что специфическими особенностями микроволновой фотопроводимости являются отрицательный знак при низких температурах и отсутствие долговременной релаксации. Обсуждаются возможные механизмы, ответственные за наблюдаемый эффект.

Ключевые слова: фотопроводимость, теллурид олова–свинца, микроволновое излучение.

DOI: 10.61011/FTP.2025.02.60983.8183

1. Введение

Интерес к исследованию полупроводниковых твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ связан главным образом с их высокой фоточувствительностью в инфракрасном и терагерцовом диапазонах [1–3]. Также эти узкощелевые полупроводники рассматриваются как перспективные материалы для создания высокоэффективных термоэлектрических устройств [4–7].

Ряд уникальных особенностей оптоэлектронных свойств $Pb_{1-x}Sn_xTe$ обусловлен специфической структурой энергетического спектра этих материалов [8]. Увеличение мольного содержания теллурида олова в твердом растворе сопровождается переходом от прямого порядка энергетических зон при $x < 0.35$ через бесщелевое состояние к инверсному упорядочению при $x > 0.35$. В условиях такой перестройки зонной структуры с ростом x реализуется переход из тривиального состояния в фазу топологического кристаллического изолятора, дискуссия о топологических свойствах которой остается открытой на протяжении последних лет [9–11]. В частности, обсуждается формирование топологических электронных состояний высшего порядка [12,13].

Легирование твердых растворов PbTe-SnTe индием приводит к формированию системы уровней, отвечающих различным зарядовым состояниям примесных центров. Проявление переменной валентности примесного индия определяет эффект стабилизации уровня Ферми. В области составов $0.22 < x < 0.29$ глубокий уровень индия стабилизирует уровень Ферми в запрещенной зоне, обеспечивая реализацию полуизолирующего состояния.

Вследствие корреляционного взаимодействия в системе кристаллическая решетка–примесный центр в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ при низких температурах $T <\sim 25$ K наблюдаются долговременные релаксационные процессы и задержанная фотопроводимость (ФП) [14]. Указанные неравновесные явления в системах на основе теллурида свинца достаточно хорошо изучены, основные сведения можно найти в обзорах [3,8]. К одним из наиболее интересных фотоэлектрических эффектов, наблюдаемых в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, можно отнести задержанную положительную ФП в терагерцовом диапазоне. Важно, что генерационные процессы и положительная ФП сохраняются при уменьшении энергии возбуждающего кванта вплоть до 2.5 мэВ (соответствует частоте $f = 0.6$ ТГц) [15], в том числе даже в условиях вырождения электронного газа [16,17]. Практическое отсутствие красной границы эффекта позволило связать его со специфическими локальными состояниями, привязанными к положению квазиуровня Ферми [17]. При этом в работе [18] отмечается, что переход стабилизированного уровня Ферми через середину запрещенной зоны при увеличении содержания SnTe в твердом растворе $x \geq 0.26$ и смена типа проводимости с электронного на дырочный сопровождаются подавлением положительной задержанной ФП.

Представляется интересным исследовать ФП, стимулированную более длинноволновым излучением, и сопоставить ее свойства с наблюдавшимися ранее особенностями терагерцовой ФП. В настоящей работе изучена ФП в полуизолирующих твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ как p-, так и n-типа в условиях воздействия излучения СВЧ диапазона.

2. Исследованные образцы и методика эксперимента

Исследованные монокристаллы $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в окрестности состава $x = 0.25$ были выращены модифицированным методом Бриджмена. Содержание индия в шихте не превышало 1%. Из монокристаллических шайб вырезались образцы в форме прямоугольных параллелепипедов с характерными размерами $1 \times 1 \times 4$ мм^3. Контакты наносились микропаяльником с использованием сплава на основе индия.

Для измерений использовались две низкотемпературные вставки. Первая из них была предназначена для измерений в условиях полного экранирования образца от фоновой тепловой подсветки. Образец помещался в замкнутую низкотемпературную камеру, находящуюся в нижней части вставки. При этом особые меры предпринимались для того, чтобы не допустить „подтекания“ фонового излучения, в том числе через отверстия для подводящих проводов. Вторая вставка предназначалась для измерений микроволновой (СВЧ) ФП. Источником СВЧ излучения являлся диод Ганна с частотой 48 ГГц и выходной мощностью 10 мВт, расположенный в верхней части вставки, имеющей комнатную температуру. Образец располагался в нижней, низкотемпературной части вставки. Излучение на образец подавалось через трубку из нержавеющей стали. При этом образец подвергался дополнительно воздействию теплового фонового излучения от верхней части вставки, имеющей комнатную температуру.

Транспортные свойства образцов изучены в диапазоне температур 4.2–300 K в магнитных полях до 0.05 Тл. Все гальваномагнитные и фотоэлектрические измерения проведены с помощью стандартной четырехзондовой методики в геометрии холловского мостика. Ток через образец задавался с использованием источника постоянного напряжения, включенного последовательно с образцом и нагрузочным сопротивлением, величина которого намного превышала сопротивление образца. Для исключения влияния термо- и фотоэдс все измерения проводились для двух противоположных направлений тока через образец. Тип проводимости определялся по знаку коэффициента Холла.

Исследование СВЧ ФП было проведено в образцах n- и p-типа при температурах 4.2–50 K с использованием модуляционной методики. Частота модуляции потока излучения диода составляла 13 Гц. Регистрировалась амплитуда и фаза изменения падения напряжения на потенциальных либо на холловских контактах, индуцированная СВЧ излучением, на частоте модуляции.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены зависимости сопротивления исследованных образцов от обратной температуры в темновых условиях (кривые *1* и *2*) и в условиях фоновой подсветки (кривые *3* и *4*). Высокотемпературные активационные участки на представленных кривых

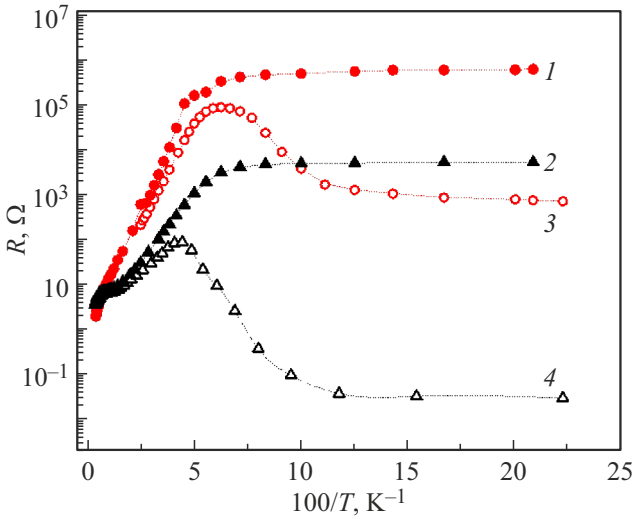


Рис. 1. Зависимости сопротивления исследованных образцов p- и n-типа в темновых условиях (кривые *1* и *2* соответственно) и в условиях фоновой подсветки (кривые *3* и *4* соответственно) от обратной температуры.

отвечают областям собственной (при $T >\sim 150$ K) и примесной (при $\sim 30\,\text{K} < T <\sim 150$ K) проводимости. При достаточно низких температурах $T <\sim 25$ K воздействие теплового фона уменьшает значения сопротивления образца на порядки величины. Полученные температурные зависимости являются типичными для полуизолирующих составов $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ [8]. Следует обратить внимание на то, что образцы p-типа обладали на несколько порядков бóльшим сопротивлением по сравнению с монокристаллами n-типа.

В исследованных образцах при $T <\sim 40$ K была обнаружена СВЧ ФП. На рис. 2 представлены температурные зависимости сопротивления R при фоновой засветке (a) и фотосопротивления $\triangle R$ при дополнительном СВЧ возбуждении (b) для образцов p- и n-типа. Несмотря на то что абсолютные значения $\triangle R$ в высокоомных образцах p-типа и сравнительно хорошо проводящих образцах n-типа сильно отличаются, тем не менее основные особенности зависимостей $\triangle R(T)$ в них качественно аналогичны. В области низких температур наблюдается отрицательная ФП ($\triangle R > 0$ при $T < 25$ K и при $T < 17$ K для образцов n- и p-типа соответственно). При повышении температуры величина фотосопротивления возрастает, достигает максимума, после чего достаточно стремительно падает, демонстрируя смену знака. С дальнейшим ростом температуры эффект положительной ФП ($\triangle R < 0$) подавляется, практически переставая регистрироваться при ~ 40 K. Смена знака ФП наблюдается при температурах 17 и 25 K в образцах p- и n-типа соответственно. Необходимо отметить, что признаков задержанной ФП обнаружено не было. В частности, сопротивление образца до и после окончания подачи СВЧ излучения совпадало при всех температурах.

Сопоставление зависимостей $R(T)$ на рис. 2, a и $\triangle R(T)$ на рис. 2, b показывает, что знак фотосопро-

тивления практически совпадает со знаком производной сопротивления по температуре. Смена знака $\triangle R$ наблюдается при температуре, отвечающей максимуму на кривой $R(T)$. Полученные результаты позволяют связать зарегистрированную ФП с болометрическим эффектом.

Чтобы выяснить, в какой степени за формирование наблюдаемой ФП отвечают генерационные процессы и фактор изменения концентрации при СВЧ возбуждении, были проведены измерения холловского фотонапряжения $\triangle U_{\text{H}}$. Холловский фотоотклик $\triangle U_{\text{H}}$ был зарегистрирован как в образцах n-, так и p-типа. При этом знак $\triangle U_{\text{H}}$ соответствует уменьшению концентрации основных носителей при $T < 25$ K для образцов n-типа и при $T < 17$ K для образцов p-типа. Эксперименты показали, что изменение холловского фотоотклика с температурой для каждого из образцов с высокой степенью точности повторяет особенности соответствующей зависимости $\triangle R(T)$, демонстрируя аналогичную смену знака. Температуры инверсии знака $\triangle U_{\text{H}}$ и ФП практически совпадают. На рис. 3, *a* и *b* представлены температурные зависимости холловской концентрации при подсветке фоном и избыточной холловской концентрации основных носителей в условиях дополнительного воздействия излучения диода Ганна соответственно.

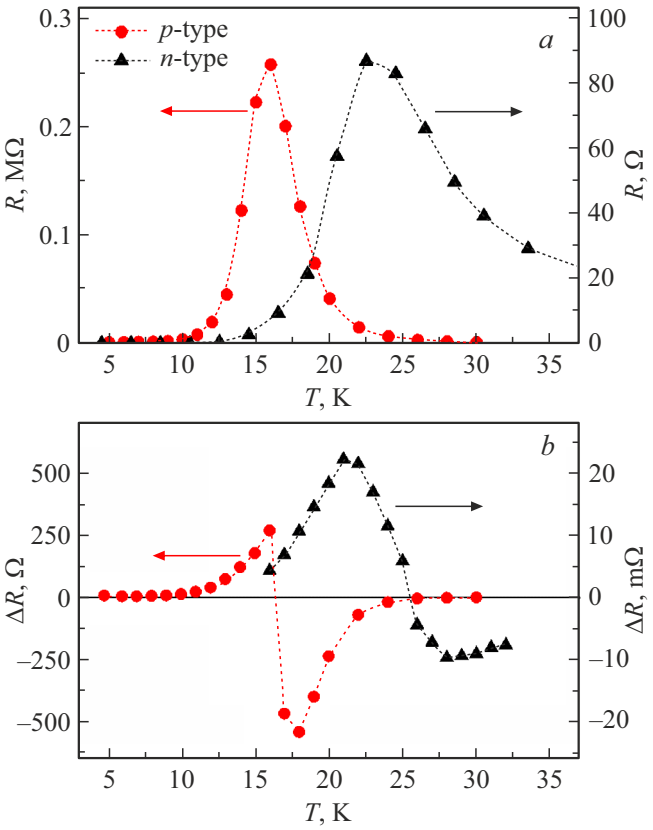


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления при подсветке фоновым излучением (*a*) и фотосопротивления, индуцированное излучением диода Ганна (*b*), исследованных образцов. Следует обратить внимание на различный масштаб на правой и левой шкалах.

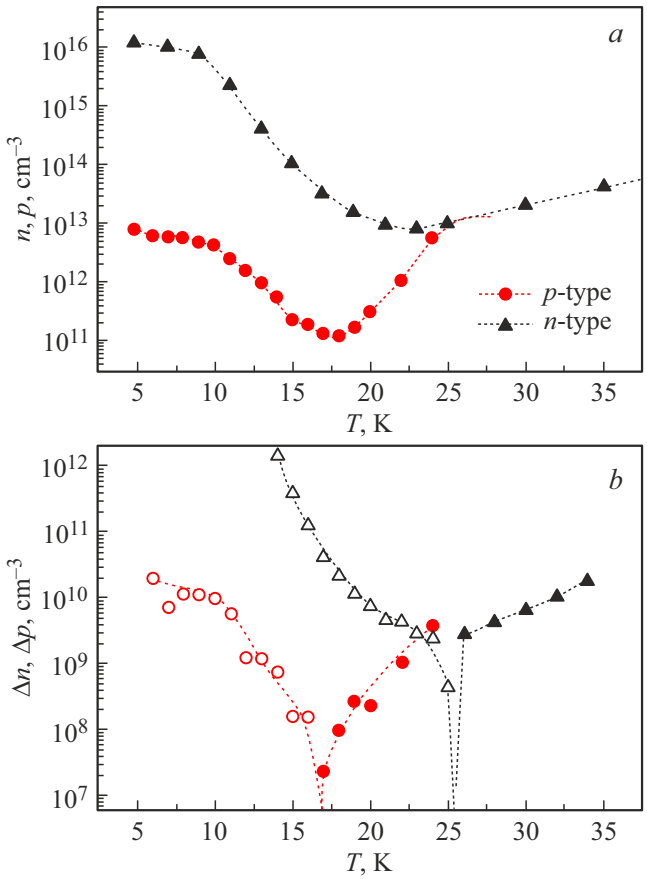


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации при фоновой подсветке (*a*) и избыточной концентрации основных носителей в условиях воздействия микроволнового излучения диода Ганна (*b*) в исследованных образцах. Отрицательные значения обозначены выколотыми символами. Пунктиром для наглядности проведены линии тренда.

Выколотыми символами на рис. 3, *b* обозначены точки, соответствующие отрицательным значениям избыточной концентрации электронов $\triangle n$ и дырок $\triangle p$ в образцах n- и p-типа соответственно. Пунктиром для наглядности проведены линии тренда. Наблюдаемая корреляция смены знаков фотосопротивления и избыточной концентрации с ростом температуры показывает, что микроволновая ФП связана с процессами генерации неравновесных носителей.

4. Обсуждение результатов

Представленные экспериментальные результаты демонстрируют, что СВЧ возбуждение стимулирует в исследованных образцах болометрическую ФП. Важно, что при низких температурах ФП отрицательна и не является задержанной.

Знак ФП систем на основе теллурида свинца может быть как положительным, так и отрицательным, при этом в ряде случаев сосуществуют вклады обоих знаков.

Обычно в рассматриваемых твердых растворах ФП характеризуется сложной кинетикой, отражающей участие неравновесных процессов с различными временны́ми константами.

Отрицательная ФП в таких полупроводниках нередко наблюдалась ранее. В работах [19–22] она проявлялась как гашение фоновой инфракрасной ФП в условиях возбуждения квантами с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника. При воздействии терагерцового лазерного излучения с малой энергией кванта, практически исключающей межзонную генерацию, отрицательный знак ФП, как правило, обусловлен снижением подвижности свободных носителей в результате их разогрева. В частности, процессы такого типа наблюдались в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, например, в [15].

В свою очередь задержанную положительную ФП в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ и PbTe(Ga), возбуждаемую квантами с энергией, существенно меньшей ширины запрещенной зоны, как правило, связывают с формированием DX-подобных примесных центров, обеспечивающих длительные времена релаксации неравновесных носителей. В условиях воздействия мощного терагерцового излучения за задержанную положительную ФП в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ при низких температурах $T < 25$ K могут быть ответственны особые локальные состояния, уровни энергии которых привязаны к положению квазиуровня Ферми [16], управляемому в свою очередь уровнем фоновой подсветки. В частности, положительная ФП с медленной релаксацией к равновесному состоянию наблюдалась при уменьшении частоты излучения вплоть до 0.6 ТГц, соответствующей энергии кванта ~ 2.5 мэВ [15]. Эта энергия существенно меньше всех характерных энергий электронного спектра $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, таких как ширина запрещенной зоны, энергия активации примесного состояния, а также энергетическое расстояние от дна зоны проводимости до квазиуровня Ферми. Указанное обстоятельство позволило предположить беспороговость фотоиндуцированного процесса, приводящего к положительной задержанной ФП [17]. В то же время результаты настоящей работы показывают, что при возбуждении СВЧ излучением с частотой 48 ГГц при низких температурах регистрируется отрицательная ФП, не включающая задержанную компоненту. Следовательно, есть основания полагать, что красная граница эффекта наблюдавшейся ранее положительной задержанной ФП существует, при этом пороговое значение частоты лежит в диапазоне 48–600 ГГц.

Вместе с тем следует отметить, что знак и кинетика ФП могут зависеть от положения квазиуровня Ферми, определяемого интенсивностью фоновой подсветки. В частности, в работе [23] показано, что в PbTe(Ga) при низком уровне фона ФП отрицательна и не является задержанной. Повышение интенсивности фоновой подсветки приводит к появлению положительной задержанной ФП. Таким образом, наблюдаемые отрицательный знак и быстрая кинетика релаксации ФП могут быть связаны с низким уровнем фонового возбуждения.

Результаты исследования эффекта Холла убедительно доказывают, что СВЧ излучение приводит к изменению концентрации носителей. Анализ температурных зависимостей относительного изменения проводимости $\triangle \sigma/\sigma_0(T)$ и концентрации носителей $\triangle n/n_0(T)$, $\triangle p/p_0(T)$ (σ_0, n_0, p_0 — проводимость и концентрация электронов и дырок при той же температуре в отсутствие СВЧ импульса) в условиях фотовозбуждения свидетельствует о том, что рекомбинационные процессы можно считать фактором, определяющим отрицательную ФП в низкотемпературной области. При смене знака ФП на положительный с ростом температуры наблюдается заметное различие между величинами $\triangle \sigma/\sigma_0(T)$ и $\triangle n/n_0(T)$ ($\triangle p/p_0(T)$). Это указывает на то, что наряду с генерационными процессами при повышении температуры существенно изменение подвижности вследствие разогрева носителей СВЧ излучением.

5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что в монокристаллах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в окрестности состава $x \sim 0.25$ при низких температурах наблюдается ФП, стимулированная микроволновым излучением с частотой 48 ГГц. ФП является незадержанной и отрицательной. Полученные результаты могут указывать на наличие частотного порога наблюдавшегося ранее эффекта положительной терагерцовой ФП, обусловленного возбуждением состояний вблизи квазиуровня Ферми.

Вместе с тем важно иметь в виду, что интенсивность фонового теплового излучения может влиять на знак и кинетику ФП. Не исключено, что долговременные релаксационные процессы, обусловленные специфическими электронными состояниями вблизи квазиуровня Ферми, могут проявиться в условиях повышенных фоновых концентраций.

Финансирование работы

С.Н. Чмырь благодарит Фонд развития теоретической физики и математики „БАЗИС“ за поддержку. Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Л.И. Рябовой за ценные замечания и комментарии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] D. Khokhlov (ed.). *Lead chalcogenides: Physics & Applications* (N.Y., Taylor & Francis, 2003).

[2] M. Rahim, F. Felder, M. Fill, H. Zogg. Optics Lett., **33** (24), 3010 (2008).
[3] Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **184** (10), 1033 (2014).
[4] I.V. Chepkasov, A.G. Kvashnin, A.D. Radina, N.A. Matsokin, F.N. Jalolov, D.G. Kvashnin, A.R. Oganov, Z. Dashevsky. Appl. Phys. Lett., **124**, 022104 (2024).
[5] Y. Gelbstein, B. Dado, O. Ben-Yehuda, Y. Sadia, Z. Dashevsky, M.P. Dariel. Chem. Mater., **22**, 1054 (2010).
[6] T. Parashchuk, Z. Dashevsky, K. Wojciechowski. J. Appl. Phys., **125**, 245103 (2019).
[7] K.T. Wojciechowski, T. Parashchuk, B. Wiendlocha, O. Cherniushok, Z. Dashevsky. J. Mater. Chem. C, **8**, 13270 (2020).
[8] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172** (8), 875 (2002).
[9] L. Fu, C.L. Kane. Phys. Rev. B, **76**, 045302 (2007).
[10] T.H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, L. Fu. Nature Commun., **3**, 982 (2012).
[11] F. Schindler, S.S. Tsirkin, T. Neupert, B.A. Bernevig, B.J. Wieder. Nature Commun., **13**, 5791 (2022).
[12] Y.-B. Yang, J.-H. Wang, K. Li, Y. Xu. J. Phys.: Condens. Matter, **36**, 283002 (2024).
[13] F. Schindler, A.M. Cook, M.G. Vergniory, Z. Wang, S.S.P. Parkin, B.A. Bernevig, T. Neupert. Sci. Adv., **4**, eaat0346 (2018).
[14] Б.А. Акимов, А.В. Дмитриев, Д.Р. Хохлов. Phys. Status Solidi, **137**, 9 (1993).
[15] А.В. Галеева, Л.И. Рябова, А.В. Никорич, С.Д. Ганичев, С.Н. Данилов, В.В. Бельков, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **91**, 37 (2010).
[16] V. Chernichkin, A. Dobrovolsky, V. Kasiyan, A. Nicorici, S. Danilov, L. Ryabova, Z. Dashevsky, D. Khokhlov. EPL, **100**, 17008 (2012).
[17] Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **97**, 825 (2013).
[18] Л.И. Рябова, А.В. Никорич, С.Н. Данилов, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **97**, 607 (2013).
[19] И.И. Засавицкий, А.В. Матвеенко, Б.Н. Мацонашвили, В.Т. Трофимов. ФТП, **21** (10), 1789 (1987).
[20] И.И. Засавицкий, Б.Н. Мацонашвили, В.Т. Трофимов. ФТП, **23** (11), 2019 (1989).
[21] И.И. Засавицкий, Б.Н. Мацонашвили, О.А. Панкратов, В.Т. Трофимов. Письма ЖЭТФ, **42** (1), 3 (1985).
[22] И.И. Засавицкий, А.В. Матвеенко, Б.Н. Мацонашвили, В.Т. Трофимов. ФТП, **20** (2), 214 (1986).
[23] S.G. Egorova, V.I. Chernichkin, L.I. Ryabova, S.N. Danilov, A.V. Nicorici, D.R. Khokhlov. J. Alloys Compd., **615**, 375 (2014).

Редактор Г.А. Оганесян

Microwave Photoconductivity in $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ Semi-Insulating Solid Solutions

S.N. Chmyr'[1], *A.V. Galeeva*[1], *D.E. Dolzhenko*[1], *A.V. Nicorici*[2], *D.R. Khokhlov*[1,3]

[1] Lomonosov Moscow State University (Faculty of Physics), 119991 Moscow, Russia
[2] Institute of Applied Physics, Kishinev MD-2028, Moldova
[3] Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

Abstract We study photoconductivity in $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ semi-insulating solid solutions under 48 GHz radiation at temperatures 4.2–50 K. We found qualitative differences between the microwave photoconductivity and previously observed photoconductivity induced by terahertz radiation with frequencies $f \geq 0.6$ THz. We show that in contrast to the terahertz photoconductivity the microwave photoconductivity at low temperatures has negative sign and does not manifest long-term relaxation. Possible mechanisms responsible for the microwave photoresponse are discussed.