

©1995 г.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР $Pb_{0.995-y}Sn_{0.005}Na_ySe$ ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

А.Н.Вейс, Н.А.Суворова

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 4 июля 1994 г. Принята к печати 11 июля 1994 г.)

Исследованы коэффициенты оптического отражения и поглощения в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.005$), легированном натрием. Выявлены полосы дополнительного поглощения, связанные с оптической перезарядкой квазилокальных состояний. Обсуждается природа этих состояний.

Как известно [1], разбавленные твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x \leq 0.02$) характеризуются необычной зависимостью холловской концентрации дырок p_H от концентрации вводимого натрия N_{Na} . В то время как в $PbSe(Na)$ величины p_H возрастают пропорционально N_{Na} вплоть до предела растворимости вводимой примеси (3 ат% [2]), в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ зависимость $p_H(N_{Na})$ оказывается совершенно иной. Возрастание p_H , пропорциональное N_{Na} , наблюдается только лишь до концентрации дырок $\approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, после чего величина p_H стабилизируется на уровне $p_H^* = (3 \div 4) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Необычными в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ оказались и результаты исследования эффекта Мессбауэра на ядрах ^{119}Sn [3]. В материале с электронным типом проводимости мессбауэровский спектр представлял собой одиночную линию с изомерным сдвигом $\delta_1 = 3.65 \text{ мм/с}$, которая была приписана олову в состоянии Sn^{2+} (в обозначениях [1]). В образцах с дырочным типом проводимости, в которых $p_H \lesssim p_H^*$, наряду с компонентой δ_1 в мессбауэровских спектрах появилась другая особенность с изомерным сдвигом $\delta_2 \approx 1.5 \text{ мм/с}$, приписанная олову в состоянии Sn^{4+} . С ростом холловской концентрации дырок интенсивность полосы со сдвигом δ_1 уменьшалась, а полосы со сдвигом δ_2 увеличивалась, причем уже при $p_H = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ полоса со сдвигом δ_2 в мессбауэровских спектрах $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Tl_{0.01}Na_{0.01}Se$ оказалась единственной. Перечисленные выше результаты позволили авторам [3] считать, что пиннинг уровня энергии Ферми E_F в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x \leq 0.02$) обусловлен перезарядкой примесных центров олова $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+}$. Этот вывод был дополнен в [1] представлениями о существовании в разбавленных твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ сложных механизмов комплексообразования.

Для проверки этих предположений и с целью поиска локализованных состояний, связанных с оловом, в работе [4] было выполнено исследование спектров оптического поглощения α ($\hbar\omega$) в $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}$ с дырочным типом проводимости и низкой концентрацией p_H . В спектрах оптического поглощения $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x(\text{Ge})_x\text{Se}$ авторами [4] наблюдались полосы, свидетельствующие о существовании квазилокальных состояний в глубине валентной зоны исследованных образцов. Однако энергетическое положение этих особенностей оказалось одинаковым в образцах с оловом и германием. Это позволило авторам [4] связать их с собственными дефектами. Впоследствии этот вывод был подтвержден при исследованиях селенида свинца, легированного натрием и избыточным свинцом, а также избыточным селеном [5]. Следует отметить, что других квазилокальных уровней, не связанных с собственными дефектами и расположенных в глубине валентной зоны $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, в работе [4] выявить не удалось.

Очевидно, что результаты, полученные в [4], не согласуются с представлениями, развитыми в [1,3]. Поэтому представляется целесообразным продолжить изучение оптического поглощения в разбавленных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, существенно расширив при этом доступный для экспериментальных исследований интервал энергии квантов света. Этого можно достичь за счет бурштейновского сдвига края собственного поглощения, если в качестве объектов исследований использовать образцы с высокими значениями p_H . В соответствии с этим в настоящей работе были исследованы спектральные зависимости коэффициента поглощения света в $\text{Pb}_{0.995-y}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_y\text{Se}$ с холловскими концентрациями дырок $1.6 \cdot 10^{19} \div 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В экспериментах были использованы образцы, полученные металлокерамическим методом с последующим гомогенизирующим отжигом. Состав лигатуры указан по закладке в шихту. Все измерения выполнены при 300 К.

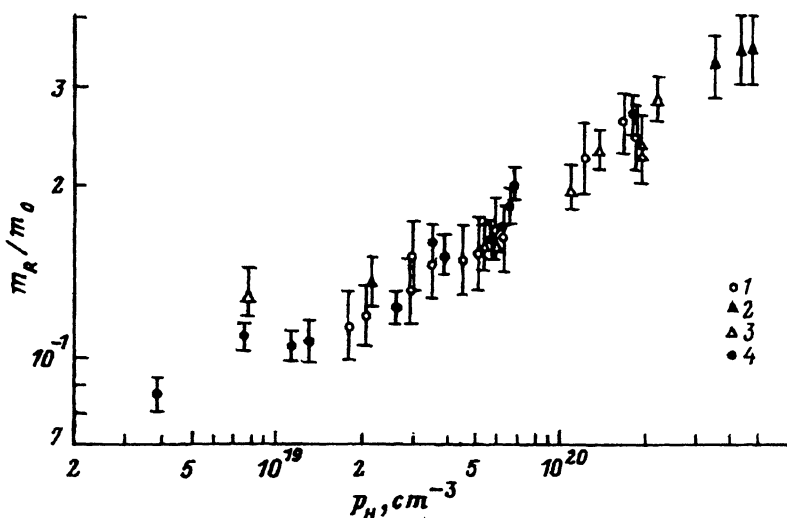


Рис. 1. Зависимость эффективных масс проводимости от концентрации дырок в $\text{Pb}_{0.995-y}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_y\text{Se}$ (1), $\text{PbSe}(\text{Na})$ (2, 3) и $\text{PbSe}(\text{Tl})$ (4) при $T = 300 \text{ К}$. 1, 2 — наши данные, 3, 4 — [8].

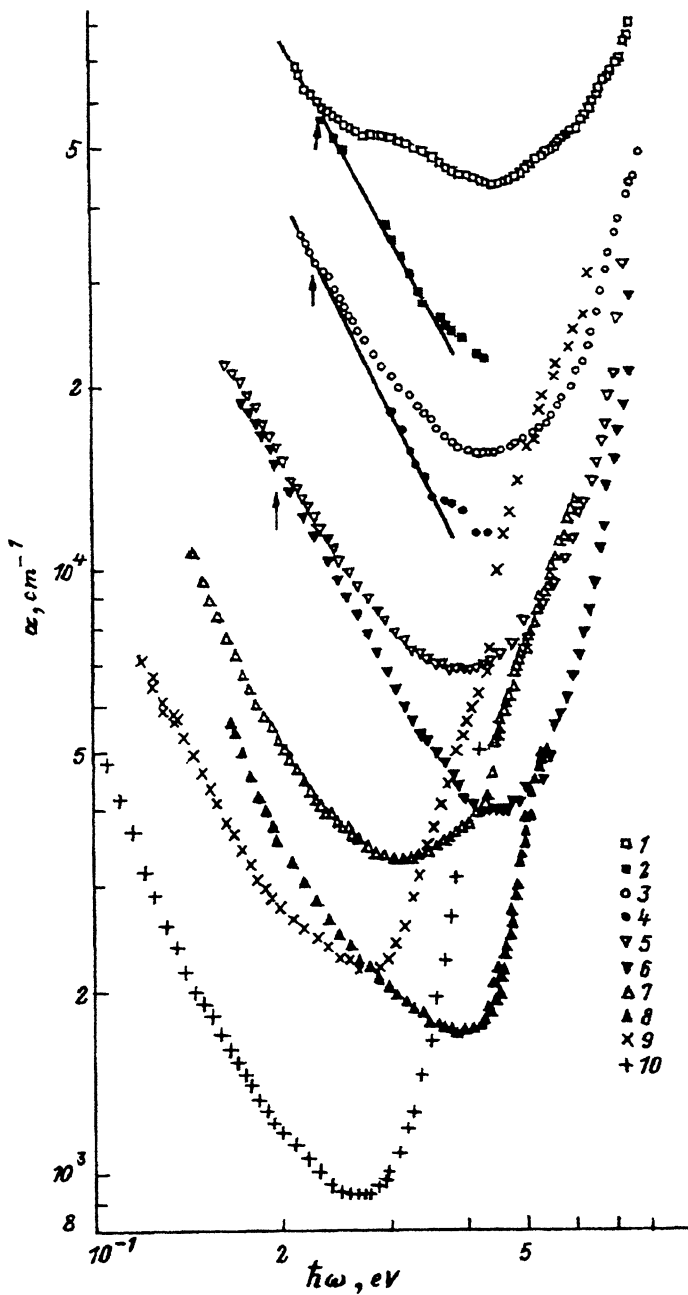


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α в $\text{Pb}_{0.995-y}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_y\text{Se}$ (1, 3, 5, 7, 9) в сравнении с данными для селенида свинца без олова (2, 4, 6, 8, 10). Концентрация дырок p_H , 10^{19} см^{-3} : 1 — 19, 2 — 18.8, 3 — 17.2, 4 — 17, 5 — 12.4, 6 — 11, 7 — 5.9, 8 — 5.6, 9 — 3.1, 10 — 2.5; $T = 300 \text{ К}$. 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9 — наши данные, 2, 4, 10 — [8]. Для зависимостей 1, 2 и 3, 4 значения α увеличены в 3 и 2 раза соответственно.

Полученные в работе экспериментальные результаты показаны на рис. 1 и 2. На рис. 1 представлена концентрационная зависимость эффективных масс проводимости m_R в $Pb_{0.995-y}Sn_{0.005}Na_ySe$ в сравнении с экспериментальными данными для селенида свинца с другим составом лигатуры. Величины m_R были определены по методу Ляйдена [6], исходя из положения плазменных минимумов в спектрах коэффициента отражения. Незаменимость эффективных масс проводимости в образцах с различным составом лигатуры указывает на то, что введение олова в количестве 0.5 ат% не сопровождается заметными изменениями величин основных зонных параметров селенида свинца.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения α в $Pb_{0.995-y}Sn_{0.005}Na_ySe$ и $PbSe\langle Na \rangle$, обладающих близкими r_H , показаны на рис. 2. Из рис. 2 видно, что наиболее ярко квазилокальные состояния, существующие в разбавленных твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$, проявились в образцах с высокими концентрациями дырок. В спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ этих образцов отчетливо видны характерные полосы дополнительного поглощения, обладающие достаточно резкой красной границей E_r (на рис. 2 положение E_r отмечено стрелками). При $\hbar\omega < E_r$ величины коэффициента поглощения в образцах с оловом и без олова близки. Частотные зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ в этой области спектра описываются выражением $\alpha \sim \omega^{-n}$, в котором $n = 1.5 \div 2$, что характерно для поглощения свободными носителями α_f в сильно легированных халькогенидах свинца.

Близость величин α_f в образцах с оловом и без олова, а также отмеченный выше факт отсутствия заметного влияния введенного олова на величины основных зонных параметров $PbSe$ позволяют применить методику, использованную в [7], для выделения полос дополнительного поглощения α_{add} из экспериментальных спектров. Для этого в соответствии с [7] из экспериментальных данных для $Pb_{0.995-y}Sn_{0.005}Na_ySe$ были вычтены результаты, полученные в $PbSe\langle Na \rangle$ с близкими r_H . Выделенные таким образом спектры дополнительного поглощения в $Pb_{0.995-y}Sn_{0.005}Na_ySe$ показаны на рис. 3. Из рис. 3 видно, что по мере роста r_H красная граница дополнительного поглощения смещается в коротковолновую область спектра. Это свидетельствует о том, что одноэлектронный уровень, ответственный за появление рассматриваемых полос дополнительного поглощения, в сильно легированных образцах расположен ниже уровня Ферми, а сами полосы α_{add} обусловлены оптическими переходами электронов из зонных состояний в квазилокальные ($L_6^+ \rightarrow E^+$).

Энергетическое положение этого уровня, E^+ , было определено посредством расчета зависимостей $\alpha_{add}(\hbar\omega)$ по формуле (1) работы [7]. При этом, как и в остальных расчетах, выполненных в настоящей работе, было учтено влияние электронных корреляций на положение экстремума L_6^+ валентной зоны по методу, использованному в [8]. Расчетные зависимости $\alpha_{add}(\hbar\omega)$ показаны линиями на рис. 3, а найденные при этом величины одноэлектронных энергий E^+ — на рис. 4. На этом же рисунке представлено значение энергии Ферми в режиме пиннинга E_F^* , полученное из данных по эффекту Холла, приведенных в работе [1].

Спектральные зависимости коэффициента дополнительного поглощения в образцах с $r_H \approx r_H^*$ имеют более сложный вид. Они были получены методом, использованным при обработке экспериментальных

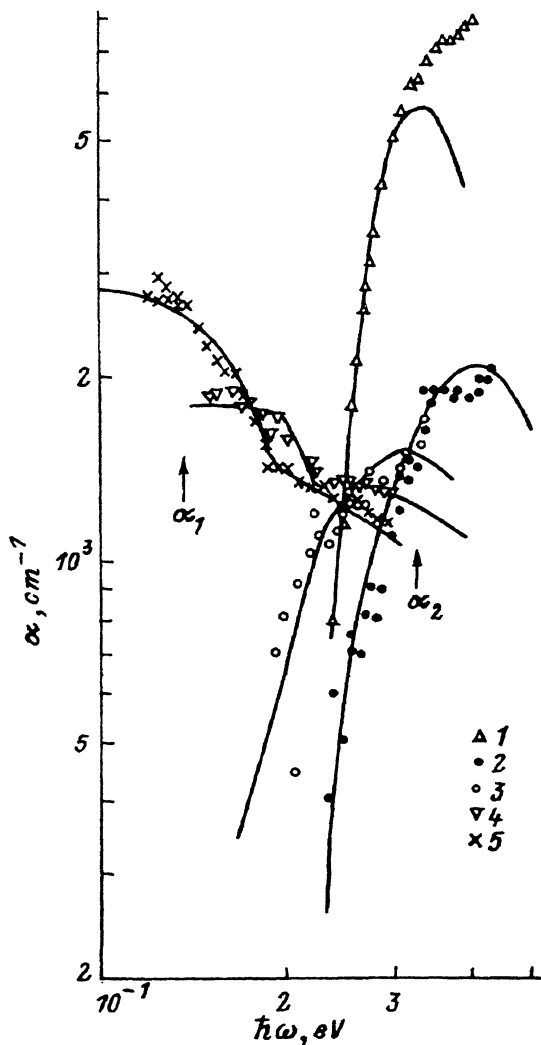


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента дополнительного поглощения α_{add} в $\text{Pb}_{0.995-y}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_y\text{Se}$ при $T = 300 \text{ K}$. Концентрация дырок p_H , 10^{19} см^{-3} : 1 — 19 (0.025), 2 — 17.2 (0.02), 3 — 12.4 (0.0175), 4 — 5.9 (0.014), 5 — 3.1 (0.005); в скобках приведены значения y — атомной доли Na. Точки — эксперимент, линии — расчет.

данных для сильно легированных образцов, и также показаны на рис. 3. Как видно из рис. 3, спектры $\alpha_{\text{add}}(\hbar\omega)$ в $\text{Pb}_{0.995-y}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_y\text{Se}$ с $p_H \approx p_H^*$ содержат две компоненты с различными частотными зависимостями. В длинноволновой области спектров $\alpha_{\text{add}}(\hbar\omega)$ присутствует составляющая α_1 , имеющая резкую коротковолновую границу, расположенную при энергии $\hbar\omega \approx 0.25 \text{ эВ}$. В коротковолновой области спектров дополнительного поглощения наблюдается «плато» (α_2). Зависимости $\alpha_{\text{add}}(\hbar\omega)$ в области плато близки к частотным зависимостям коэффициента дополнительного поглощения в сильно легированном примесью натрия $\text{Pb}_{0.995-y}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_y\text{Se}$ (с $p_H > 10^{20} \text{ см}^{-3}$) при $\hbar\omega \gg E_T$.

Очевидно, что в халькогенидах свинца с дырочным типом проводимости полосы α_{add} , связанные с локализованными состояниями, могут обладать коротковолновой границей лишь в том случае, если они обусловлены оптическими переходами электронов из одноэлектронного уровня E^- , расположенного выше E_F , в разрешенные состояния валентной зоны, причем $E^- \rightarrow L_6^+$ (см. энергетическую схему на рис. 4).

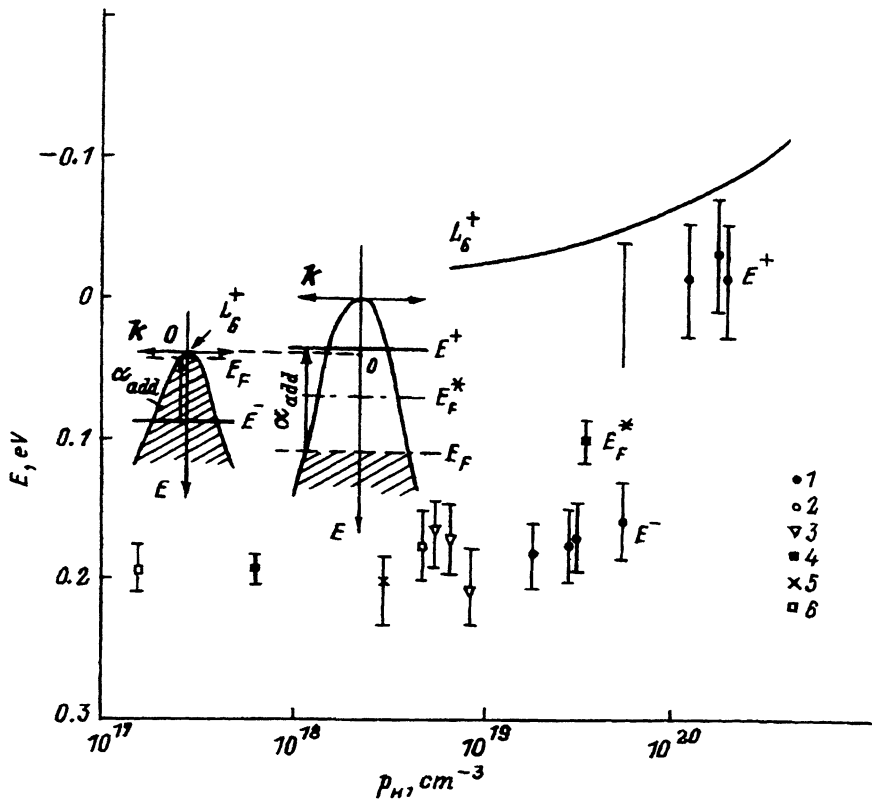


Рис. 4. Зависимость энергий E^+ и E^- оптической перезарядки квазилокальных центров в селениде свинца с различным составом лигатуры от холловской концентрации дырок при $T = 300$ К. Состав лигатуры: 1, 2 — (0.5÷3.0) ат% Sn и (0÷2.5) ат% Na, 3 — 0.4 ат% Na и избыточный Pb, 4 — 0.05 ат% Tl и избыточный Pb, 5 — 2 ат% Ge, 6 — 2 ат% S. 1 — наши данные, 2÷6 — [4,5,8]. Линией L_6^+ показано смещение экстремума валентной зоны, обусловленное обменным взаимодействием электронов [8]. На вставке: энергетический спектр $Pb_{0.995-y}Sn_{0.005}Na_ySe$ при $E_F \ll E_F^*$ (слева) и $E_F \gg E_F^*$ (справа).

Поэтому для оценки энергетического положения уровня E^- , связанного с длинноволновыми компонентами спектров $\alpha_{add}(\hbar\omega)$, было использовано выражение (2) работы [9]. При этом предполагалось, что поглощение в области плато обусловлено оптическими переходами электронов $L_6^+ \rightarrow E^+$, а его расчет был произведен по формуле (1) из работы [7].

Результаты расчета спектров $\alpha_{add}(\hbar\omega)$ показаны на рис. 3, а найденные с его помощью величины энергий E^- приведены на рис. 4. Как видно, из рис. 4, значения E^- в исследованных образцах хорошо согласуются с величинами энергии оптической перезарядки собственных дефектов (предположительно вакансий халькогена $V_{Se}^{[5]}$) в $Pb_{1-x}Sn(Ge)_xSe$ [4], а также в селениде свинца, легированном примесями натрия или талия и избыточным свинцом [5,8]. На основании этого длинноволновую компоненту спектров $\alpha_{add}(\hbar\omega)$ можно приписать собственным дефектам.

В отличие от составляющих α_1 полосы α_2 , обладающие в образцах с высокими значениями r_H резкой красной границей, в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ранее не наблюдались. Относительно их природы можно высказать два предположения. Во-первых, эти полосы можно приписать олову в состоянии Sn^{4+} , либо комплексам, в состав которых входит Sn^{4+} . В пользу такого предположения свидетельствует качественное согласие экспериментальных данных, полученных в настоящей работе и в работе [4], с некоторыми модельными представлениями [1,3]. Действительно, в соответствии с [1,3] олово в состоянии Sn^{4+} появляется лишь в таких образцах, в которых $r_H \geq r_H^*$, а связанное с ним локализованное состояние в энергетической шкале расположено ниже уровня Ферми. Во-вторых, нельзя исключить, что обе составляющие спектров дополнительного поглощения $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (α_1 и α_2) могут быть связаны с одним и тем же типом собственных дефектов (возможно V_{Se}), а пиннинг E_F обусловлен процессом их перезарядки при введении в твердые растворы примеси натрия. О возможности подобной интерпретации экспериментальных данных свидетельствует близость энергии Ферми в режиме пиннинга E_F^* к полусумме одноэлектронных энергий E^+ и E^- (рис. 4). Подобная ситуация характерна для U -центров [10] с $U < 0$. При этом различие между величинами E_F^* и $(E^+ + E^-)/2$ может быть обусловлено влиянием кулоновского взаимодействия двух электронов, локализованных на одном центре.

В заключение отметим следующее. Согласно [1,3], пиннинг E_F в $Pb_{1-x}Sn_xSe(Na)$ осуществляется либо за счет перезарядки олова в соответствии со схемой $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+}$, либо за счет связывания олова в нейтральные комплексы $Na_2Se + SnSe_2$. Поэтому, согласно [1,3], при $r_H \gg r_H^*$ концентрация центров Sn^{4+} должна быть постоянной и определяться количеством олова в твердом растворе. Отсюда следует, что интенсивность полос поглощения, обусловленных оптической перезарядкой обсуждаемых центров, в сильно легированных натрием образцах (при $r_H > 10^{20} \text{ см}^{-3}$) не должна заметно изменяться и может даже уменьшаться по мере возрастания r_H , если для волновой функции электрона, локализованного на примесном центре, справедливо приближение [11] (оно было принято при выводе различных выражений, описывающих частотные зависимости коэффициента поглощения в халькогенидах свинца, в частности формул (3) из работы [12] и (1) из работы [7]). Напротив, концентрация собственных дефектов в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ может зависеть как от количества введенного в шихту натрия, так и олова. Поэтому интенсивность полос поглощения, связанных с собственными дефектами, при $r_H \gg r_H^*$ может варьироваться в зависимости от сорта и количества лигатуры в шихте.

Если вновь обратиться к экспериментальным данным (рис. 3), то можно видеть, что при увеличении r_H от $1.7 \cdot 10^{20}$ до $1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ интенсивность полосы α_2 возрастает вдвое. Подобное возрастание интенсивности компоненты α_2 дополнительного поглощения затруднительно объяснить в рамках моделей [1,3]. Поэтому предположение о том, что наблюдаемые в спектрах оптического поглощения полосы α_1 и α_2 связаны с собственными дефектами, выглядит предпочтительнее.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность Л.В.Прокофьевой за предоставленные для исследований образцы.

Список литературы

- [1] Л.В. Прокофьева, Е.А. Гуриева, К.Г. Гарцман, Ш.М. Жумаксанов, С.В. Зарубо, Х.Р. Майлина, К.Т. Уразбаева. Препринт ФТИ им. А.Ф.Иоффе № 1049 (Л., 1986).
- [2] Т.Б. Жукова, С.В. Зарубо, Х.Р. Майлина, Л.В. Прокофьева, В.Л. Кузнецов. *Тез. докл. VI Всес. конф. по физ.-хим. основам легирования полупроводниковых материалов* (М., Наука) с. 224.
- [3] Ф.С. Насрединов, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин. *ЖЭТФ*, **87**, 951, (1984).
- [4] А.Н. Вейс, Е.А. Гуриева, О.Г. Нефедов, Л.В. Прокофьева. *ФТП*, **18**, 1723 (1984).
- [5] А.Н. Вейс, Л.В. Прокофьева. *ФТП*, **20**, 160 (1986).
- [6] H.A. Lyden. *Phys. Rev.*, **134**, A-1106 (1964).
- [7] А.Н. Вейс, Л.В. Прокофьева. *ФТП*, **23**, 1230 (1989).
- [8] А.Н. Вейс. *ФТП*, **25**, 1934 (1991).
- [9] А.Н. Вейс, С.А. Немов. *ФТП*, **13**, 2284 (1979).
- [10] H. Katayama-Yoshida, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1618 (1985).
- [11] G.F. Koster, J.C. Slater. *Phys. Rev.*, **95**, 1167 (1954).
- [12] И.А. Драбкин, Ю.Я. Елисеева, Г.Ф. Захарюгина, И.В. Нельсон, Ю.И. Равич. *ФТП*, **8**, 1947 (1974).

Редактор Т.А.Полянская

Energy spectrum of $\text{Pb}_{0.995-y}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_y\text{Se}$ deduced from optical absorption data

A.N. Veis, N.A. Suvorova

St.Petersburg state Technical University, 195251 St.Petersburg, Russia

Spectral dependencies of the absorption and the reflection coefficients of a sodium-doped $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x = 0.005$) were investigated. Additional absorption bands connected with quasilocal states optical charge transfers were observed. Nature of these states has been discussed.