

©1995 г.

СПЕКТРЫ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ПРОБЛЕМА ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В $\text{PbTe}(\text{Ga})$

Б.А.Акимов, А.В.Албул, В.Ю.Ильин, М.Ю.Некрасов, Л.И.Рябов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899, Москва, Россия
(Получена 10 ноября 1994 г. Принята к печати 16 января 1995 г.)

Проведены исследования спектров фотопроводимости вблизи края собственного поглощения для монокристаллов и пленок $\text{PbTe}(\text{Ga})$ в температурном интервале $77 \div 100$ К.

В монокристаллах обнаруживается резкий пик фотопроводимости в области энергий, на $\sim 20\text{мэВ}$ меньших ширины запрещенной зоны. Относительная амплитуда пика определяется способом синтеза монокристаллов, а его энергетическое положение относительно края зоны проводимости практически не зависит от способа синтеза и температуры. В пленках $\text{PbTe}(\text{Ga})$ структура края поглощения хорошо описывается известным соотношением для нелегированного PbTe , а амплитуда дополнительного пика мала. Данные интерпретируются в рамках модели электронных переходов, предполагающей существование одно- и двух-электронных состояний примеси Ga в PbTe .

Введение

В теллурид свинца вводились самые разнообразные примеси (и дефекты), однако единственной пока примесью, при легировании которой PbTe в нем устойчиво реализуется диэлектрическое состояние с концентрацией носителей заряда, близкой к собственной, является галлий [1,2]. В высокоомных монокристаллах $\text{PbTe}(\text{Ga})$ обнаружены самые разнообразные и неоднозначно интерпретируемые эффекты [1-10], в частности явление задержанной фотопроводимости (ФП) при температурах ниже ~ 80 К.

Для выяснения природы примесных состояний Ga в PbTe весьма важным представляется вопрос о спектрах ФП. Во многих работах наблюдался достаточно резкий пик ФП $\text{PbTe}(\text{Ga})$ вблизи края собственного поглощения [3-5] и он рассматривался как специфическая особенность спектра собственной ФП. В работе [6] на основании убедительного анализа спектров ФП $\text{PbTe}(\text{Ga})$ авторы делают вывод о примесной природе этого пика, связывая его с внутрицентровым переходом на примеси.

Следует отметить, что времена релаксации неравновесных электронов при ФП составляют по порядку величины 10^{-3} с в области азотных температур, что не является характерным для нелегированного РbТе. При гелиевых температурах времена релаксации зависят от длительности освещения образца РbТе(Ga) [2] и превышают 10^5 с при непрерывной подсветке. В связи с этим исследования спектров ФП с использованием обычных модуляционных методик в температурном диапазоне $T < 50$ К весьма затруднены.

На основе анализа температурных зависимостей гальваномагнитных коэффициентов в ряде работ [7-9] предполагается, что в РbТе(Ga) стабилизация положения уровня Ферми осуществляется примесным уровнем, расположенным на ~ 70 мэВ ниже дна зоны проводимости. Вместе с тем примесная ФП в этой области энергий не обнаруживается.

Неожиданные результаты были получены в длинноволновой части спектра. В работе [4] было установлено, что спектральные характеристики фотоотклика в этой области коррелируют с наличием или отсутствием возбуждения в коротковолновой части спектра. В первом случае наблюдается непрерывный рост сигнала в области волновых чисел < 150 см $^{-1}$. Во втором случае спектр представляет собой узкий пик в области энергий ~ 20 мэВ, амплитуда которого зависит от температуры и максимальна при $T \sim 60$ К.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ спектров ФП монокристаллов РbТе(Ga), синтезированных различными методами, пленок РbТе(Ga) и твердых растворов Рb $_{1-x}$ Ge $_x$ Те(Ga) с целью получения более полной информации о механизмах ФП указанных соединений.

Методика эксперимента. Исследованные образцы

Исследование спектров ФП осуществлялось с помощью установки на основе спектрометра ИКС-31.

Монокристаллические образцы РbТе(Ga) вырезались из слитков электроэрозионным способом и имели форму прямоугольных пластин с характерными размерами $0.5 \times 0.2 \times 3$ мм 3 . После механической шлифовки они обрабатывались полирующим травителем НВг + 4%Вг $_2$. Пленки РbТе(Ga) толщиной ~ 10 мкм на подложках ВаF $_2$ имели характерную площадь 2×5 мм 2 . Токовые и потенциальные контакты наносились подпайкой сплавом 95%In + 4%Ag + 1%Au и были омическими во всем исследованном диапазоне температур. Исследования вольт-амперных характеристик и распределения потенциала вдоль образца показывают, что переходным сопротивлением контактов можно пренебречь. Характеристики исследованных образцов и методы их синтеза указаны в таблице.

Образец крепился на обтюраторе, находящимся в металлической камере, вакуумируемой вместе со спектрометром и помещенной в жидкий азот. Размер диафрагмы обеспечивал освещение всей поверхности образца. Температура образца изменялась с помощью нагревателя, намотанного на обтюратор. Образец включался в мостовую схему. Сигнал разбаланса, пройдя через усилитель частоты 12.5 Гц (частота модуляции), синхронный детектор и усилитель постоянного тока, поступал в систему регистрации.

№ образца	Тип проводимости	Способ синтеза	E_a , мэВ	T_c , К
1	<i>n</i>	ПЖК ¹	66	80
2	<i>n</i>	Метод Чохральского	70	80
3	<i>n</i>	НК ²	70	80
4	<i>n</i>	НК ²	70	80
5	<i>p</i>	Метод Чохральского	30	80
6	<i>n</i>	Пленка ³	70	100

Примечание. ¹ Пар-жидкость-кристалл. ² Направленная кристаллизация.
³ Пленка получена методом горячей стенки на подложке ВаF₂ ($d \approx 10$ мкм).

Для каждого из исследованных образцов снимались температурные зависимости сопротивления в условиях полной экранировки от фонового излучения и при освещении тепловым источником. Для монокристаллических образцов 1–4 (см. таблицу) темновые температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ носят активационный характер. Значения энергии активации примесной проводимости (E_a), определенные с помощью соотношения $\rho \sim \exp(E_a/kT)$, составляют $65 \div 70$ мэВ. Заметная фоточувствительность всех образцов наблюдалась при температурах ниже 100 К. Температура появления резкого перегиба на световой зависимости $\rho(T)$ [1] составляла $T_c \approx 80$ К.

Зависимость сопротивления в пленках (образец 6) от температуры в условиях экранировки имеет достаточно резкий спад при $T_0 < 90$ К, при этом T_0 может меняться на $10 \div 15$ К в зависимости от скорости охлаждения пленки. Причины наблюдаемых аномалий остаются не вполне ясными. Можно лишь предположить, что влияние напряжений в системе пленка-подложка увеличивается при охлаждении, при этом следует учитывать, что зарядовое состояние примеси Ga в РbTe оказывается весьма чувствительным к деформациям [1]. Тем не менее фоточувствительность пленок, полученных методом горячей стенки, оказывается существенно выше той же величины в пленках РbTe(Ga), синтезированных методом лазерной эпитаксии [8,10].

Результаты измерений

На рис. 1 приведены спектры ФП для образца 1, синтезированного методом «пар-жидкость-кристалл», при трех различных температурах. Стрелкой показано значение ширины запрещенной зоны $E_g = 220$ мэВ ($\lambda = 5.6$ мкм) для нелегированного РbTe при $T = 77$ К. На рис. 2 приведены подобные результаты для пленки 6. В отличие от монокристалла край длинноволнового поглощения в пленке практически совпадает со значением E_g для нелегированного РbTe. За краем поглощения (будем называть его основным по аналогии с оптическими спектрами) наблюдается небольшой по амплитуде максимум в области 200 мэВ. Положение этого максимума совпадает с пиком, наблюдаемым в монокристалле 1. При этом вся структура спектра за краем основного поглощения в области более высоких энергий, $E > 220$ мэВ,

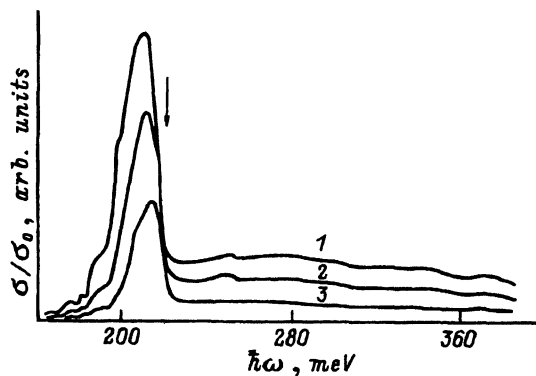


Рис. 1. Спектры ФП σ/σ_0 образца 1 RbTe(Ga) при температурах T , К: 1 — 77, 2 — 82, 3 — 85. Стрелкой показано значение E_g при $T = 77$ К.

для монокристалла 1 и пленки идентична. Естественно при этом предположить, что наблюдаемый пик в образце 1 и небольшой максимум в пленке 6 имеют одинаковое происхождение.

Необходимо отметить, что форма основного края поглощения на рис. 2 хорошо описывается теоретической кривой для края поглощения с разрешенными оптическими переходами [11], вычисленной по формуле

$$\sigma(\omega) \sim [\hbar\omega - E_g]^{1/2} / \hbar\omega,$$

где $E_g = 220$ мэВ.

Из спектров при различных температурах был рассчитан температурный коэффициент сдвига края основного поглощения пленки — $\partial E_g / \partial T = 3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, что близко к значению $\partial E_g / \partial T$ для RbTe. Расчет производился по точке, соответствующей половине амплитуды краевого поглощения. В виду узости температурного диапазона, в котором производились измерения, эти расчеты не могут претендовать на большую точность, хотя и позволяют оценить смещение пиков и края поглощения при изменении температуры. Так, по данным рис. 1 температурный коэффициент смещения пика для образца 1 составляет $\partial E / \partial T = 1 \cdot 10^{-3}$ эВ/К.

На рис. 3 показаны спектры ФП образца 2, выращенного методом Чохральского. Здесь в отличие от образца 1 особенность в области 200 мэВ проявляется значительно слабее, а внешний вид длинноволнового края характерен для случая типичной примесной фотопроводимости [12].

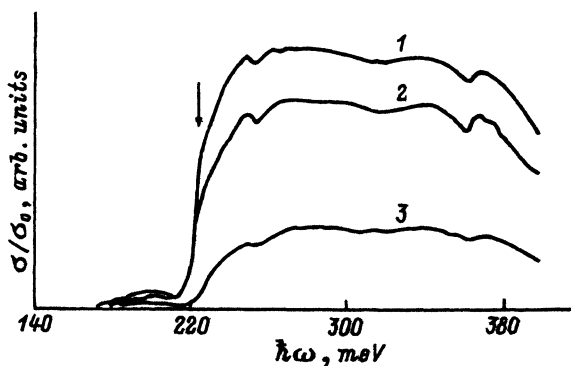


Рис. 2. Спектры ФП пленки RbTe(Ga) образца 6 при температурах T , К: 1 — 77, 2 — 78, 3 — 93. Стрелкой показано значение E_g при $T = 77$ К.

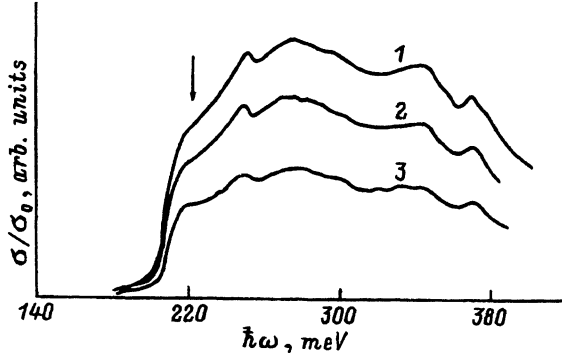


Рис. 3. Спектры ФП пленки образца 2 PbTe(Ga) при температурах T , К: 1 — 77, 2 — 80, 3 — 82. Стрелкой показано значение E_g при $T = 77$ К.

Спектры ФП образцов 3 и 4, выращенных методом Бриджмена, обладают схожими спектральными свойствами как между собой, так и с образцом 1. При этом отчетливо проявляется пик в области 200 мэВ. Разница состоит лишь в том, что амплитуда пика в отличие от образца 1 сравнима с амплитудой в более коротковолновой части спектра.

Таким образом, во всех исследованных объемных образцах PbTe(Ga) край ФП оказывается смещенным в область длинных волн, причем в спектрах наблюдается более или менее явно выраженный пик, энергия которого сдвинута относительно E_g примерно на 20 мэВ. Это значение практически не зависит от температуры и способа синтеза кристалла. По нашим данным, указанный сдвиг не изменяется и при вариации ширины запрещенной зоны — например, в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ по крайней мере до $x \approx 0.06$. От способа получения кристаллов зависит лишь форма и относительная амплитуда пика. Следует отметить также, что относительная амплитуда пика ФП зависит от состояния поверхности кристалла. Так, например, при выдержке свежепротравленных образцов на воздухе в течение 4 месяцев относительная амплитуда изменяется приблизительно в 2 раза.

Наблюдаемые различия спектров ФП для различных монокристаллов хорошо согласуются с существующим многообразием литературных данных и в целом являются свидетельством наличия сложной структуры примесных состояний в PbTe(Ga), которая, в частности, определяется методом синтеза образцов.

Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты в целом рассматриваются в рамках концепции о возникновении в энергетическом спектре высокоомного PbTe(Ga) примесного уровня внутри запрещенной зоны, стабилизирующего положение уровня Ферми. Наличие долговременных релаксационных процессов связывается с образованием автолокализационного барьера, разделяющего состояния с локализованным на примесном центре и свободным электроном. Рассмотрим возможную диаграмму, в рамках которой можно описать энергетический спектр PbTe(Ga).

Несмотря на то что к объяснению наблюдаемых процессов формально можно привлечь диаграмму перестройки ян-теллеровского центра по аналогии с $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ [1] и даже рассчитать параметры

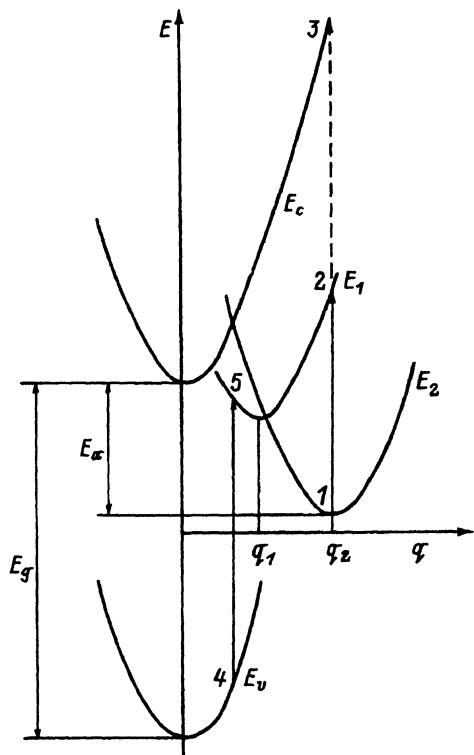


Рис. 4. Конфигурационная диаграмма, отражающая модель энергетического спектра для PbTe(Ga).

этой диаграммы, используя достаточно разумные значения подгоночных параметров, степень неопределенности в расчете этих параметров остается большой. Более того, сама диаграмма, первоначально предложенная для уровня вакансии теллура, не может внести ясности в представление о микроскопической природе примесных состояний в PbTe(Ga). Поэтому для описания экспериментальных данных мы ограничились более общим представлением, связанным с перестройкой глубокого примесного центра в конфигурационном пространстве. Подобные схемы традиционно используются для описания задержанной ФП в широком классе полупроводников, содержащих глубокие примесные уровни (DX -центры) [13]. На показанной на рис. 4 схеме по оси y откладывается полная энергия электрона плюс упругая энергия ячейки решетки, которая может искажаться при захвате или выбросе электрона с примесного центра. Это искажение описывается обобщенной координатой q . Параболы E_c и E_v отвечают зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Парабола E_2 с экстремумом, сдвинутым на расстояние q_2 по обобщенной конфигурационной координате, соответствует основному (двухэлектронному) состоянию примесного центра. Необходимо учитывать, что наряду с основным состоянием, ответственным за пиннинг уровня Ферми, существует еще метастабильное (одноэлектронное) состояние E_1 с экстремумом в точке q_1 .

В рассматриваемой модели при достаточно большой концентрации примесных центров уровень Ферми стабилизируется в запрещенной зоне на уровне E_2 . Энергия E_a соответствует термической актива-

ции проводимости. По имеющимся данным, эта величина составляет ~ 70 мэВ. Положение одноэлектронного уровня может быть определено феноменологически. Ранее для тех же образцов $\text{PbTe}(\text{Ga})$ был обнаружен пик ФП в дальней инфракрасной (ИК) области (~ 20 мэВ) [4]. Согласно одному из предположений авторов, которое представляется наиболее вероятным, экспериментально обнаруженный длинноволновый пик ФП связан с переходами с примесного центра в метастабильном состоянии в зону проводимости. Важно отметить, что энергетическое положение этого пика не только остается постоянным при изменении температуры (диапазон температур, в котором проводили исследования авторы [4], весьма узок, и точно определить характер смещения уровня при вариации температуры нельзя), но и не изменяется в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{Ga})$. Исходя из этого можно полагать, что дно параболы E_1 располагается ниже E_c на энергию ~ 20 мэВ.

Рассмотрим возможные оптические переходы в $\text{PbTe}(\text{Ga})$. Прежде всего отметим, что фундаментальное поглощение, отвечающее энергии E_g , характеризуется большим коэффициентом поглощения k , до 10^5 см^{-1} . Это означает, что кванты с энергиями $\hbar\omega > E_g$ поглощаются в слое образца ~ 0.1 мкм, и излучение с большей энергией в образец практически не проникает. Так, например, процесс перехода электрона в зону проводимости из основного состояния E_2 (переходы $1 \rightarrow 3$) может иметь энергию больше E_g , и такого рода ФП может быть незаметна. Переходам, вызывающим заметную ФП в толще образца, могут отвечать только энергии $\hbar\omega < E_g$. Исходя из представленной диаграммы это могут быть переходы $1 \rightarrow 2$ с захватом одного электрона в метастабильное состояние E_1 . По-видимому, эти внутрицентровые переходы имелись в виду авторами работы [6] при интерпретации спектров ФП $\text{PbTe}(\text{Ga})$. Однако энергия таких переходов также может быть больше E_g , если расстояние $q_2 - q_1$ достаточно велико. Кроме того, такие переходы представляются маловероятными, поскольку они отвечают переходам одного двухэлектронного центра и одного пустого в два одноэлектронных.

Обнаруживаемый пик ФП ($E_g - 20$ мэВ) по энергии, по-видимому, более всего соответствует переходам $4 \rightarrow 5$. Они отвечают переходам электронов из валентной зоны в метастабильные состояния с последующим «залечиванием» или рекомбинацией дырки из двухэлектронных состояний E_2 . В рамках этой схемы ФП осуществляется при переходах электронов с уровня E_1 в зону проводимости или при термических возбуждениях, или при оптическом возбуждении низкоэнергетичными квантами света, всегда присутствующими в спектре фонового излучения, т.е. процессы оптического возбуждения связаны с постоянной перезарядкой примесных центров.

Следует отметить, что во всех случаях мы имеем дело только с генерацией электронов, поскольку смена типа проводимости сразу приводит к появлению неомичности на контактах, которая не позволяет зарегистрировать сигнал. (Это было специально проверено на образце 5 p -типа проводимости, к которому подсоединялись два типа контактов — индиевые и платиновые).

Указанные переходы $4 \rightarrow 5$ также маловероятны, поскольку они связаны с изменением координаты q примесного центра. Исходя из

этого можно ожидать, что коэффициент поглощения будет по порядку величины гораздо меньше, чем при собственных переходах, и ФП будет осуществляться во всем объеме монокристаллов. Напротив, в тонких слоях из-за малого коэффициента поглощения указанная примесная ФП будет выражена слабо. Полученные в настоящей работе спектры ФП эпитаксиальной пленки, на наш взгляд, наглядно подтверждают примесный характер наблюдаемого пика. Край собственной ФП в этом случае хорошо описывается соотношением для края собственного оптического поглощения РbТе при $T = 77$ К. Поскольку суммарный коэффициент поглощения зависит от концентрации примесных центров, амплитуда пика ФП, естественно, зависит от способа синтеза. Стабилизация положения уровня Ферми может иметь место в широком интервале концентраций примеси.

По приведенным выше данным, даже в узком диапазоне температур прослеживается явная взаимосвязь между термическим изменением ширины запрещенной зоны и положением примесного пика. В этой связи интересно также отметить, что проводились предварительные измерения спектров ФП в условиях фоновой подсветки и существование значительной неравновесной концентрации электронов в зоне проводимости для образца РbТе(Са), выращенного методом Чохральского (из того же слитка, что и образец 2), при $T = 8$ К.¹ Полученные данные воспроизводят наблюдаемую форму спектров и дают для положения примесного пика значение ~ 170 мэВ, что соответствует энергии, на ~ 20 мэВ меньшей E_g при той же температуре. «Привязка» метастабильного уровня ко дну зоны проводимости в различных работах [13] связывается с малым расстоянием между ними. При этом сам уровень приобретает свойства обычного мелкого уровня.

Естественно, из-за отсутствия теоретических расчетов приведенная выше схематичная модель переходов является не вполне определенной, а может быть воспринята лишь как один из вариантов. В частности, остается не вполне понятным, с чем связана резонансная форма пиков ФП как в дальней ИК области, так и вблизи края собственного поглощения. Сложность в интерпретации экспериментальных результатов связана еще и с тем обстоятельством, что уровни внутри запрещенной зоны наблюдались и в нелегированном РbТе [14]. Поэтому нельзя исключить возможность участия в фотоэлектрических процессах комплексов примесный атом-собственный дефект. При освещении возможна корреляция разных типов дефектов, сопровождаемая изменением их концентрации в процессе оптической перезарядки.

В заключение выражаем благодарность А.М. Гаськову, Е.И. Слынько, С.А. Белоконю за предоставленные образцы и А.Л. Курбатову за проведение измерений спектра ФП при низкой температуре.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда, грант N MBV000.

¹ Измерения проводились в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург.

- [1] В.А. Akimov, A.V. Dmitriev, D.R. Khokhlov, L.I. Ryabova, Phys. St. Sol. (a), **137**, 9 (1993).
- [2] Б.А. Акимов, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Высокочистые вещества, вып. 6, **22**, (1991).
- [3] Г.С. Бушмарина, Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкин, Е.Я. Лев, Н.В. Нельсон. ФТП, **11**, 1874 (1977).
- [4] А.И. Белогорохов, Е.И. Слынько, Д.Р. Хохлов. Письма ЖТФ, **25**, 207 (1992).
- [5] K.H. Herrman, K.-P. Mollmann, M. Wendt. Phys. St. Sol. (a), **80**, 541 (1983).
- [6] С.П. Гришечкина, А.А. Журавлев, К.-П. Моллманн, К.Х. Херрманн. ФТП, **25**, 677 (1991).
- [7] Б.А. Акимов, Н.В. Брандт, А.М. Гаськов, В.П. Зломанов, Л.И. Рабова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **17**, 87 (1983).
- [8] С.А. Белоконь, Л.Н. Верещагина, И.И. Иванчик, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **26**, 264 (1992).
- [9] Ю.Г. Троян, Ф.Ф. Сизов, В.М. Лакеенков. ФТП, **20**, 1776 (1986).
- [10] В.А. Akimov, A.M. Gaskov, V.N. Glonty, I.I. Ivanchik, F.N. Putilin, L.I. Ryabova. Phys. St. Sol. (a), **142**, 85 (1994).
- [11] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [12] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М., Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1963).
- [13] Z. Wilamowski, T. Suski, W. Jantsh. Acta Phys. Polon. A, **82**, 561 (1992).
- [14] K. Lischka. Phys. St. Sol. (b), **133**, 17 (1986).

Редактор Л.В. Шаронова .

Photoconductivity spectra and the problem of impurity states in PbTe(Ga)

V.A. Akimov, A.V. Albul, V.Yu. Plyn, M.Yu. Nekrasov, L.I. Ryabova

M.V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia