

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КОМПЕНСИРОВАННОМ $\text{PbSe}(\text{Na})$

© А.Н.Вейс, Н.А.Суворова

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 15 января 1996 г. Принята к печати 23 января 1996 г.)

Исследованы спектры оптического поглощения в $\text{PbSe}(\text{Na}(\text{Tl}),\text{Pb}_{\text{ex}})$ при $T = 300$ К. Выявлены полосы дополнительного поглощения, связанные с оптической перезарядкой собственных дефектов. Показано, что изменения в спектрах оптического поглощения $\text{PbSe}(\text{Na}(\text{Tl}),\text{Pb}_{\text{ex}})$, наблюдаемые при увеличении концентрации дырок, аналогичны изменениям, которые были обнаружены ранее в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.03$). Оценены величины энергий оптической перезарядки собственных дефектов и интегральных сечений поглощения на этих центрах. Показано, что все эффекты, наблюдаемые в спектрах оптического поглощения $\text{PbSe}(\text{Na}(\text{Tl}),\text{Pb}_{\text{ex}})$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.03$), могут быть приписаны вакансиям халькогена. Перезарядка вакансий халькогена, по-видимому, ответственна за пиннинг уровня Ферми в разбавленных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$.

К числу наиболее необычных свойств разбавленных твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}(\text{Na})$ ($x \leq 0.02$) прежде всего относится пиннинг уровня Ферми E_F , наблюдаемый в интервале холловских концентраций дырок $p_H = (2 \div 6) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [$1-3$]. Этот результат, совместно с данными по мессбауэровской спектроскопии [4], был положен в основу модели, согласно которой пиннинг уровня Ферми в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}(\text{Na})$ ($x \leq 0.02$) обусловлен перезарядкой олова $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}$ (в обозначениях [$1-4$]). Впоследствии [2] эта модель была дополнена представлениями о существовании в разбавленных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}(\text{Na})$ сложных механизмов комплексообразования.

Нетривиальность предложенных авторами [$1-4$] модельных представлений потребовала их дополнительного экспериментального обоснования. Широкими возможностями в этом плане обладает оптическая спектроскопия. Она позволяет, с одной стороны, получить информацию о деталях электронного спектра различных локальных и квазилокальных состояний, с другой — произвести их идентификацию. В $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.03$) исследование спектров оптического поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ было выполнено в работах [$5,6$]. Однако эти исследования не позволили подтвердить ни одной из предложенных авторами [$1-4$] моделей. В глубине валентной зоны изученных в [$5,6$] твердых растворов

был обнаружен единственный квазилокальный уровень, который был приписан собственным дефектам донорного типа, предположительно вакансиям халькогена V_{ch} [5]. При этом на основании сопоставления оптических данных с результатами исследования эффекта Холла [1-3] было сделано предположение, что перезарядка V_{ch} ответственна за пиннинг уровня Ферми [6].

Задача настоящей работы состоит в том, чтобы получить дополнительные экспериментальные свидетельства в пользу упомянутого предположения. С этой целью было исследовано оптическое поглощение в селениде свинца, легированном акцепторными примесями натрия или таллия и сверхстехиометрическим свинцом Pb_{ex} , в котором величины p_H были существенно ниже концентраций вводимых примесей. В подобных образцах, согласно [7], доминирующим типом собственных дефектов являются вакансии халькогена. Если легирование разбавленных твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ примесью натрия действительно сопровождается перезарядкой вакансий халькогена, то этот же процесс должен происходить и в компенсированном $PbSe(Na(Tl),Pb_{ex})$ при увеличении p_H до значений, соответствующих области стабилизации E_F . Поэтому можно было ожидать, что все изменения, наблюдавшиеся в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ $Pb_{1-x}Sn_xSe(Na)$ ($x \leq 0.03$) при возрастании p_H [5,6], проявятся и в оптических спектрах $PbSe(Na(Tl),Pb_{ex})$.

Исследованные в работе образцы были приготовлены металлокерамическим методом с последующим гомогенизирующим отжигом в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 100 ч при $T = 650^\circ C$. Концентрация вводимых примесей N_{imp} варьировалась в пределах $0.15 \div 1.0 \text{ at}\%$. Величины холловских концентраций дырок p_H изменялись в интервале $1 \cdot 10^{18} \div 5.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Все эксперименты были выполнены при $T = 300 \text{ K}$.

Некоторые экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, показаны на рис. 1. Сопоставление этих данных с результатами для $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x \leq 0.03$) [5,6] показывает, что они подобны. В спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ всех образцов с низкими p_H (зависимости 1-3 на рис. 1), как и в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x \leq 0.03$) [5], наблюдаются полосы α_1 и α_2 , связанные с незонными состояниями. Спектры $\alpha(\hbar\omega)$ $PbSe(Tl,Pb_{ex})$ помимо этих особенностей содержат полосы α_0 , обусловленные процессом оптической перезарядки примесных центров таллия [8,9].

Составляющие α_1 спектров дополнительного поглощения обладают несимметричной формой спектральных кривых и резкой красной границей. На основании этого полосы α_1 могут быть приписаны оптическим переходам электронов из валентной зоны на уровень E_1 , расположенный в нижней половине запрещенной зоны (см. энергетическую схему на рис. 1). Природа этих полос была исследована в работе [10], где было показано, что они связаны с комплексами. Отметим, что при увеличении p_H и $N_{imp} = \text{const}$ интенсивность полос α_1 уменьшается.

В отличие от α_1 составляющие α_2 спектров дополнительного поглощения обладают спектральной зависимостью колоколообразной формы. Это свидетельствует о том, что они связаны с оптическими переходами электронов с квазилокального уровня E_2 , расположенного в глубине валентной зоны, в разрешенные состояния валентной зоны вблизи ее потолка. Полосы α_2 наблюдались и ранее в селениде свинца с различным составом лигатуры [5,6,9,11]. В этих экспериментах

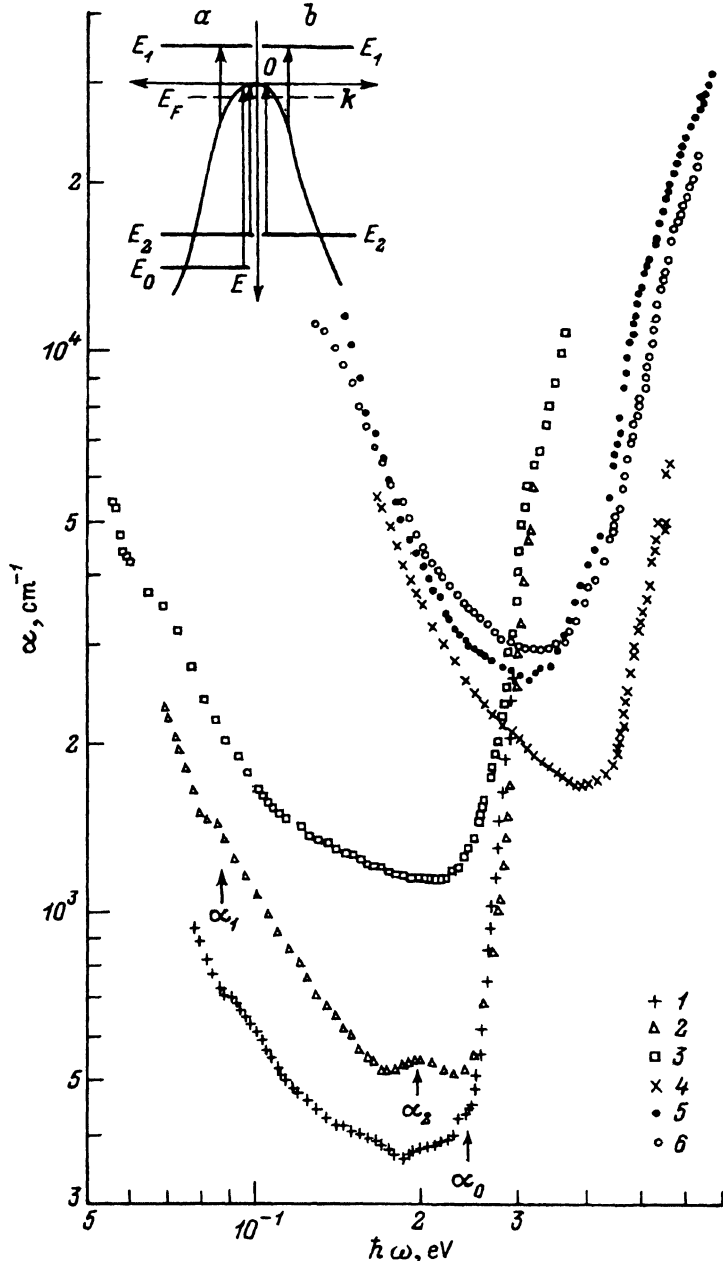


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α в $\text{PbSe}(\text{Na}, \text{Pb}_{\text{ex}})$ (2, 4-6) и $\text{PbSe}(\text{Tl}, \text{Pb}_{\text{ex}})$ (1, 3) при $T = 300 \text{ K}$. Концентрация примеси N_{imp} , at%: 1, 3 — 0.5; 2 — 0.2; 4 — 0.35; 5, 6 — 1.0. Концентрация дырок p_{H} , 10^{18} cm^{-3} : 1 — 1.1, 2 — 3.0, 3 — 6.6, 4 — 56, 5 — 48, 6 — 59. На вставке: энергетическая схема $\text{PbSe}(\text{Tl}, \text{Pb}_{\text{ex}})$ (a) и $\text{PbSe}(\text{Na}, \text{Pb}_{\text{ex}})$ (b), стрелками показаны наблюдаемые оптические переходы.

было установлено, что энергетическое положение полос α_2 не зависит от сорта легирующих примесей. Кроме этого было показано [11], что введение в PbSe сверхстехиометрического селена сопровождается исчезновением полос α_2 из спектров оптического поглощения. Все это позволило связать полосы α_2 с собственными дефектами донорного типа, предположительно V_{ch} [5,11].

При возрастании концентрации дырок, как это следует из сопоставления данных для образцов с близкими p_H и различным содержанием натрия (рис. 1, зависимости 4, 5), структура спектров дополнительно поглощения α_{ad} видоизменяется. Эти изменения отчетливо видны на рис. 2, на котором представлены спектральные зависимости составляющих дополнительного поглощения, связанных с квазилокальными состояниями. Выделение спектров $\alpha_0 + \alpha_2$ в образцах с низкими p_H осуществлялось по методике, подробно описанной в работе [12]. При этом в соответствии с данными [8,9] было принято, что величина энергетического зазора между неэквивалентными экстремумами валентной зоны L_6^+ и Σ_5 и интенсивность полос поглощения, обусловленных электронными переходами $\Sigma_5 \rightarrow L_6^+$ при $p_H = \text{const}$, не зависят от сорта и количества легирующих примесей. Выделение спектров $\alpha_{\text{ad}}(\hbar\omega)$ в PbSe(Na, Pb_{ex}) с высокими p_H было произведено по методике, использованной при обработке экспериментальных данных для Pb_{0.995}Sn_{0.005}Se(Na) [6] с $E_F \gtrsim E_F^*$ (E_F^* — энергия Ферми в режиме пиннинга).

Как видно из рис. 2, в образцах с низкими p_H , в которых $E_F \ll E_F^*$, отсутствуют какие-либо качественные изменения в частотных зависимостях $\alpha_2(\hbar\omega)$. Единственное различие между ними состоит в том, что по мере увеличения p_H длинноволновая граница компонент α_2 смещается в сторону меньших энергий квантов. Это связано с возрастанием энергии Ферми при увеличении концентрации дырок. Напротив, в PbSe(Na, Pb_{ex}) с высокими p_H , в котором $E_F \simeq E_F^*$, спектральные зависимости $\alpha_2(\hbar\omega)$ усложняются. В таких образцах полосы α_2 могут быть представлены в виде суммы двух компонент $\alpha_2^{(1)}$ и $\alpha_2^{(2)}$, одна из которых, $\alpha_2^{(1)}$, обладает коротковолновой границей. Аналогичные изменения в характере спектральных зависимостей $\alpha_2(\hbar\omega)$ наблюдались и в Pb_{0.995}Sn_{0.005}Se(Na) [6]. Они были связаны в [6] с перезарядкой вакансий халькогена $V_{\text{ch}}^{2-} \rightarrow V_{\text{ch}}^0$ (верхний индекс означает число локализованных на вакансии электронов), происходящей при возрастании p_H . При этом полоса $\alpha_2^{(1)}$ была приписана оптической перезарядке вакансий халькогена $V_{\text{ch}}^{2-} \rightarrow V_{\text{ch}}^{1-}$, а $\alpha_2^{(2)}$ — перезарядке $V_{\text{ch}}^0 \rightarrow V_{\text{ch}}^{1-}$. В пользу подобной интерпретации экспериментальных данных свидетельствовало уменьшение интенсивности составляющей $\alpha_2^{(1)}$ и возрастание $\alpha_2^{(2)}$ при увеличении p_H . Как видно из рис. 1, 2, именно такое поведение полос $\alpha_2^{(1)}$ и $\alpha_2^{(2)}$ наблюдается и в исследованных в настоящей работе образцах. Отметим, что в них не содержится примеси олова, а доминирующим типом собственных дефектов, согласно [7], являются V_{ch} . Поэтому, основываясь на подобии результатов, полученных в [5,6] и в настоящей работе, можно предполагать, что V_{ch} действительно являются теми центрами, перезарядка которых обуславливает пиннинг в разбавленных твердых растворах Pb_{1-x}Sn_xSe ($x \lesssim 0.02$).

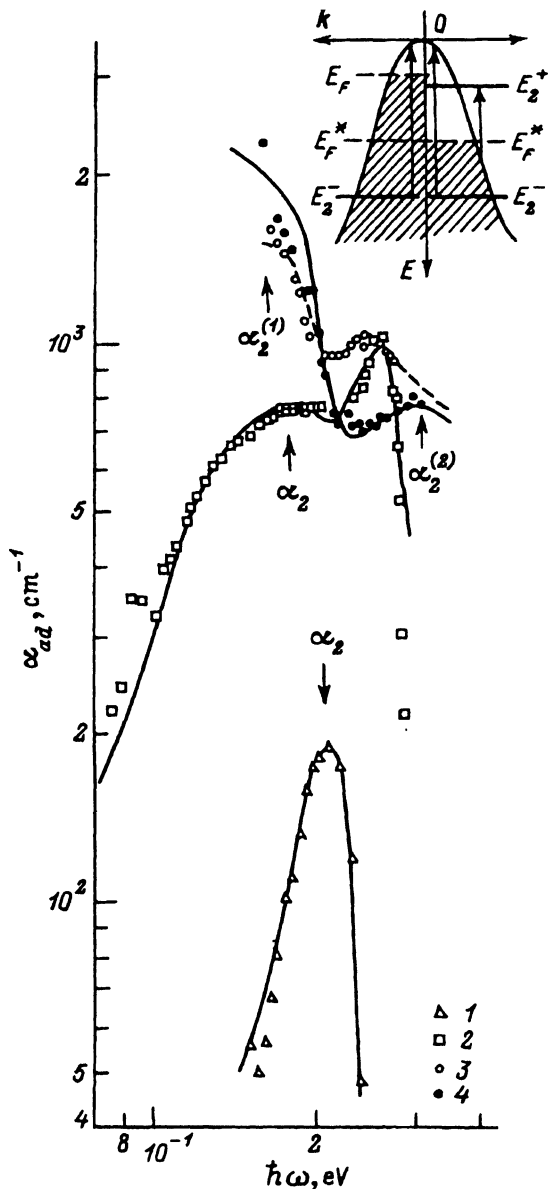


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента дополнительного поглощения α_{ad} в $\text{PbSe}(\text{Na}, \text{Pb}_{ex})$ (1, 3, 4) и $\text{PbSe}(\text{Tl}, \text{Pb}_{ex})$ (2) при $T = 300$ К. Концентрация примеси $N_{imp}, \text{at}\%$: 1 — 0.2; 2 — 0.5; 3, 4 — 1.0. Концентрация дырок $p_H, 10^{18} \text{ см}^{-3}$: 1 — 3.0, 2 — 6.6, 3 — 48, 4 — 59. Точки — эксперимент, линии — расчет. На вставке — энергетическая схема PbSe , содержащего центры E_2 с отрицательной корреляционной энергией U при $E_F \ll E_F^*$ (слева) и $E_F \approx E_F^*$ (справа); стрелками показаны наблюдаемые оптические переходы. Составляющим $\alpha_2^{(1)}$ и $\alpha_2^{(2)}$ в спектрах $\alpha_{ad}(\hbar\omega)$ соответствуют одноэлектронные уровни E_2^- и E_2^+ на энергетической схеме.

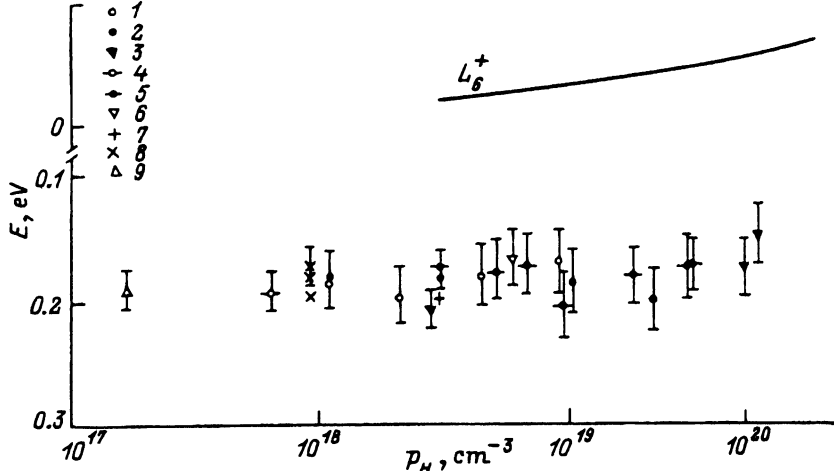


Рис. 3. Зависимость энергетического положения одноэлектронного уровня E_2^- от концентрации дырок p_H в PbSe при $T = 300$ К. Состав лигатуры: 1, 4 — Tl + Pb_{ex}; 2, 5 — Sn, Sn + Na; 3, 6 — Na + Pb_{ex}; 7 — Ge + Na; 8 — O⁺; 9 — S. (1-3) — наши данные, 4 — [9], 5 — [5,6], 6 — [11], 7 — [5], 8 — [15], 9 — [5]. Линией показано смещение экстремума валентной зоны L_6^+ , обусловленное электрон-электронным взаимодействием [9].

Дополнительные свидетельства в пользу этого предположения могут быть получены на основании количественного анализа частотных зависимостей компонент дополнительного поглощения, связываемых с оптической перезарядкой вакансий, находящихся в различных зарядовых состояниях. Во-первых, такой анализ позволяет определить величины энергий оптической перезарядки вакансий $V_{ch}^{2-} \rightarrow V_{ch}^{1-}$ и $V_{ch}^0 \rightarrow V_{ch}^{1-}$. Эти процессы могут быть описаны при помощи одноэлектронных энергетических уровней E^- и E^+ соответственно, расположенных выше и ниже E_F^* (см. энергетическую схему на рис. 2). Во-вторых, посредством расчета зависимостей $\alpha_{ad}(\hbar\omega)$ могут быть оценены интегральные сечения поглощения вакансиями (S) в процессе оптической перезарядки $V_{ch}^{2-} \rightarrow V_{ch}^{1-}$ (равные площадям, ограниченным зависимостями $\alpha_2(\hbar\omega)$ при $E_F \ll E_F^*$ или $\alpha_2^{(1)}(\hbar\omega)$ при $E_F \simeq E_F^*$ и осью энергий).

Для точечных дефектов, к которым принадлежат V_{ch} , должно выполняться соотношение $S \sim p_H N_V^{2-}$, в котором N_V^{2-} — концентрация вакансий в состоянии V_{ch}^{2-} . В образцах с низкими p_H , в которых $E_F \ll E_F^*$, а концентрация вакансий в состоянии V_{ch}^0 ничтожно мала, для определения N_V^{2-} , в соответствии с [7], было использовано соотношение $N_V^{2-} = 0.5(N_{imp} - p_H)$. При $E_F \simeq E_F^*$ величина N_V^{2-} определялась по формуле

$$N_V^{2-} = \frac{N_{imp} - p_H}{4\pi} \Gamma \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[2(E - E_F^*)/k_0T]}{\{1 + \exp[2(E - E_F^*)/k_0T]\} [(E - E_F^*)^2 + \Gamma^2/4]} dE, \quad (1)$$

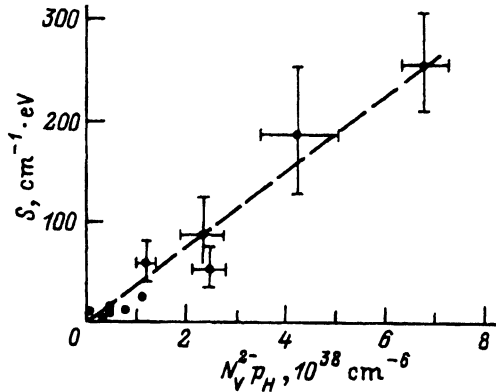


Рис. 4. Зависимость интегральных сечений поглощения S вакансиями халькогена в компенсированном $\text{PbSe}(\text{Na}(\text{Tl}), \text{Pb}_{\text{ex}})$ от $N_V^{2-} p_H$ при $T = 300 \text{ K}$.

являющейся обобщением выражения (6) работы [13] на случай примесной полосы, обладающей конечной шириной Γ . Функция плотности квазилокальных состояний была задана в виде лоренциана. Ширина квазилокальных полос, в соответствии с данными [5,6] и настоящей работы, считалась равной 0.02 эВ . Величина энергии Ферми в режиме пиннинга E_F^* , необходимая для расчета N_V^{2-} , была найдена из данных [2,3]. Это же значение E_F^* было использовано в [6].

Как и ранее в [5,6], расчет отдельных компонент α_{ad} был выполнен по формулам (2) работы [14] и (1) работы [9]. Детали расчета были подробно описаны в [6,9,14], поэтому в настоящей работе они не приводятся. Результаты расчета α_{ad} показаны линиями на рис. 2, а определенные с его помощью величины E_2^- и S — на рис. 3,4. Из рис. 3 видно, что величины энергий E_2^- , полученные в $\text{PbSe}(\text{Na}(\text{Tl}), \text{Pb}_{\text{ex}})$, хорошо согласуются с данными для селенида свинца с различным составом лигатуры [5,6,9,11], в частности легированном оловом с концентрациями до $3 \text{ ат}\%$. Соответствуют данным для $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{Se}(\text{Na})$ [6] и значения параметра E_2^+ , определенные в $\text{PbSe}(\text{Na}, \text{Pb}_{\text{ex}})$ с $E_F \simeq E_F^*$. Выполненный расчет показал, что в интервале концентраций дырок $(4.7 \div 5.9) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ одноэлектронный уровень E_2^+ расположен на фоне разрешенных состояний валентной зоны на расстоянии $(0.02 \pm 0.04) \text{ эВ}$ от ее потолка. Величины S , как это видно из рис. 4, действительно возрастают пропорционально $p_H N_V^{2-}$ во всем исследованном интервале p_H . Следует отметить достаточно хорошее согласие между результатами, полученными в образцах с низкими и высокими концентрациями дырок. Это означает, что полосы α_2 в «чистых» образцах и $\alpha_2^{(1)}$ в образцах с высокими p_H связаны с одним и тем же типом собственных дефектов. В работах [5,11] было сделано предположение, что этими дефектами могут быть вакансии халькогена. Полученные в настоящей работе результаты такому предположению не противоречат.

Заметное снижение величин N_V^{2-} в образцах с $E_F \simeq E_F^*$ по сравнению с данными для образцов с низкими p_H и сравнимыми N_{imp} свидетельствует о том, что увеличение холловской концентрации дырок

в $\text{PbSe}(\text{Na}(\text{Tl}), \text{Pb}_{\text{ex}})$ действительно сопровождается перезарядкой V_{ch} . Учитывая подобие результатов, полученных в настоящей работе и в [5,6], можно предполагать, что пиннинг уровня Ферми в разбавленных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.02$) действительно обусловлен перезарядкой вакансий халькогена.

Авторы признательны Л.В. Прокофьевой за предоставленные для исследований образцы $\text{PbSe}(\text{Na}, \text{Pb}_{\text{ex}})$ с высокими концентрациями дырок.

Список литературы

- [1] Л.В. Прокофьева, М.Н. Виноградова, С.В. Зарубо. ФТП, **14**, 2201 (1980).
- [2] 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).
- [3] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Н.В. Максимова, Л.В. Прокофьева. ФТП, **29**, 1388 (1995).
- [4] Ф.С. Насрединов, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин. ЖЭТФ, **87**, 951 (1984).
- [5] А.Н. Вейс, Е.А. Гуриева, О.Г. Нефедов, Л.В. Прокофьева. ФТП, **18**, 1723 (1984).
- [6] А.Н. Вейс, Н.А. Суворова. ФТП, **29**, 278 (1995).
- [7] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **14**, 74 (1980).
- [8] А.Н. Вейс, С.А. Немов, В.А. Половинкин, Ю.И. Уханов. ФТП, **11**, 99 (1977).
- [9] А.Н. Вейс. ФТП, **25**, 1934 (1991).
- [10] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, Р.Ю. Крупицкая, Р.Б. Мельник, С.А. Немов. ФТП, **14**, 2349 (1980).
- [11] А.Н. Вейс, Л.В. Прокофьева. ФТП, **20**, 160 (1986).
- [12] А.Н. Вейс, А.Ю. Рыданов, Н.А. Суворова. ФТП, **27**, 701 (1993).
- [13] И.А. Драбкина, Б.Я. Мойжес. ФТП, **15**, 625 (1981).
- [14] А.Н. Вейс, С.А. Немов. ФТП, **13**, 2384 (1979).
- [15] A.N. Veis, N.A. Suvorova. *Abstr. XIV Int. Conf. Thermoelectrics* (St.Petersburg, 1995) p. 07-B04.

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of optical absorption coefficient of compensated $\text{PbSe}(\text{Na})$

A.N. Vies, N.A. Suvorova

State Technical University, 195251 St.Petersburg, Russia

Optical absorption spectra of $\text{PbSe}(\text{Na}(\text{Tl}), \text{Pb}_{\text{ex}})$ at $T = 300$ K were investigated. Additional absorption bands that correspond to the intrinsic defects optical charge transfer were observed. It was shown that changes in optical absorption spectra of $\text{PbSe}(\text{Na}(\text{Tl}), \text{Pb}_{\text{ex}})$ observed with the hole concentration increase and the changes which had been revealed earlier in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.03$) were similar. Optical charge transfer energy values of intrinsic defects and absorption integral section of these centers were estimated. It was shown that all effects observed in optical absorption spectra of $\text{PbSe}(\text{Na}(\text{Tl}), \text{Pb}_{\text{ex}})$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.03$) can be attributed to chalcogen vacancies. The charge transfer of chalcogen vacancies evidently causes the Fermi energy pinning in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ diluted solid solutions.