

**ПРОЯВЛЕНИЕ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ
ТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ
СИСТЕМЫ $\text{PbTe}(\text{In}, \text{Ga})$,
СВЯЗАННОЙ С ЛОКАЛЬНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ
РЕШЕТКИ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА**

А. И. Белогохов

Проведено исследование спектральных зависимостей коэффициентов отражения и пропускания образцов $\text{PbTe}(\text{In}, \text{Ga})$ в дальней инфракрасной области в диапазоне температур 11—350 К. Впервые наблюдается anomальное поведение температурной зависимости плазменной частоты от температуры в диапазоне 65—80 К. Данный эффект объясняется с привлечением модели локальной перестройки решетки теллурида свинца в области примесных центров.

В последнее время вопросу о влиянии различных легирующих примесей на электронный спектр тройных соединений свинец—олово—теллур посвящен ряд работ. К настоящему времени наиболее изученными являются сплавы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In}, \text{Ga}, \text{Cd})$. Был получен ряд интересных данных при температурах образцов ниже 25 К в основном на монокристаллах, включая anomальную фотопроводимость [1], появление диэлектрической фазы в электропроводности образца [2], спонтанного ферроэлектрического напряжения в кристалле [3], осцилляций Шубникова—де Гааза коэффициента Холла [4].

В настоящей работе исследовались температурные зависимости коэффициента отражения $R(\omega)$ и пропускания $T(\omega)$ теллурида свинца, легированного индием и галлием, в инфракрасном диапазоне волновых чисел ($\omega = 20 \div 5000 \text{ см}^{-1}$) в интервале температур от 11 до 350 К. Образцы PbTe выращивались из газовой фазы, легировались примесями в пределах 0.005—1.0 ат. % и представляли собой монокристаллы толщиной 0.5—1.0 мм. Степень монокристалличности PbTe контролировалась при помощи рентгенодифрактометрического анализа на приборе ДРОН-2 в интервале углов $\theta = 20 \text{—} 75^\circ$ по кривым качания. Образцы помещались в оптический гелиевый криостат с окнами из KRS-5 и полиэтилена (для дальнего ИК-диапазона). Для регистрации спектров использовался быстросканирующий Фурье-спектрометр IFS-113v («BRUKER», ФРГ). Кристаллы PbTe облучались с помощью ртутной лампы и глобара, а в качестве детекторов использовались пироэлектрические приемники. Стабильность температурного режима составляла $\pm 0.1 \text{ К}$, разрешение по волновым числам не хуже 1 см^{-1} . Поверхность образцов обрабатывалась с помощью химико-механической полировки с дальнейшим химическим травлением. Концентрация носителей заряда и их подвижность получены по известной методике, основанной на эффекте Холла; концентрация остаточных примесей контролировалась методами рентгеноспектрального анализа на приборах «ЛАММА-1000» и «Самбах» с системой регистрации элементного состава «Link».

Типичные спектры отражения $\text{PbTe} < 1.0 \text{ ат. \% In} >$ (n -типа электропроводности) при различных температурах показаны на рис. 1. Ярko

выраженный минимум в области волновых чисел $\omega = 380 \div 450 \text{ см}^{-1}$, соответствующий так называемым плазмон-фононным модам, с повышением температуры от 11 до 60 К первоначально незначительно смещается в сторону больших длин волн, что соответствует изменению эффективной массы носителей заряда в этом температурном интервале, а затем при изменении температуры на $\Delta T = 15 \text{ К}$ заметно изменяет свое положение на $\Delta\omega \sim \sim 70 \text{ см}^{-1}$. При дальнейшем повышении температуры выше 100 К поведение $R(\omega)$ входит в «нормальное» русло. Подобное «аномальное» смещение $R(\omega)$ при $T \sim 65 \text{ К}$, насколько нам известно, наблюдается впервые. Степень «аномального» отклонения $R(\omega)$, $\Delta\omega$, а также температура данного смещения T_i оказались зависящими от степени легирования теллурида

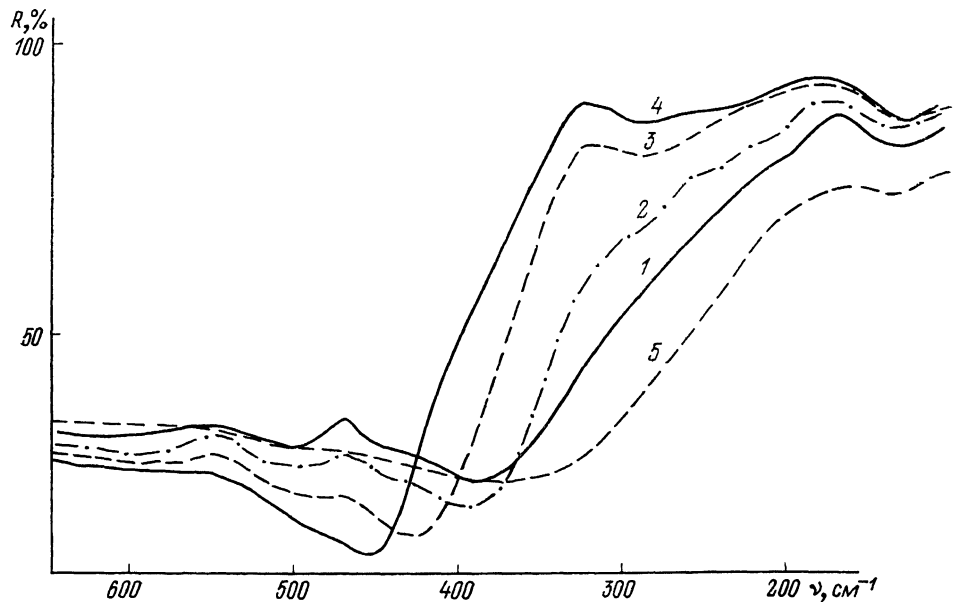


Рис. 1. Экспериментальные спектры отражения образца $\text{PbTe} < 1.0 \text{ ат.} \% \text{ In} >$, $T, \text{ К}: 1 - 10, 2 - 60, 3 - 65, 4 - 80, 5 - 150$.

свинца примесями III группы. При одинаковых условиях эксперимента $\Delta\omega$ увеличивается при увеличении содержания примеси в образце. Зависимость T_i от $N_{\text{In}}, N_{\text{Ga}}$ не имеет подобной закономерности и колеблется в пределах $T_i = 65 \div 80 \text{ К}$.

Исследование образцов проводилось по температурному циклу $300 \text{ К} \rightarrow 11 \text{ К} \rightarrow 350 \text{ К}$ несколько раз. При этом было замечено, что при повторных резких охлаждениях кристалла значение $\Delta\omega$ уменьшается, а образцы, которые или первоначально, или в одном из циклов охлаждения и нагревания доводились до $T \sim 350 \text{ К}$, не проявляли в дальнейшем «аномальных» свойств.

На рис. 2 показана зависимость плазменной частоты ω_p от температуры. Расчет ω_p по положению плазменного минимума в спектрах отражения проводился согласно методу, предложенному в работе [5]. Из этого рисунка видно, что при увеличении температуры от 10 до $\sim 40 \text{ К}$ ω_p монотонно уменьшается, причем для некоторых образцов (в основном легированных Ga) это изменение весьма существенно, что объясняется изменением концентрации свободных носителей заряда (КСНЗ), так как остальные параметры, входящие в расчет ω_p (диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ и эффективная масса носителей заряда M^*), не меняются столь существенно. Увеличение ω_p при низких температурах объясняется вкладом в КСНЗ фотоносителей, вызванных облучением образца светом от глобара или ртутной лампы, которые используются для получения

оптических спектров в эксперименте. Тем не менее температура, при которой начинается увеличение ω_p , а также концентрация фотоносителей значительно больше, чем аналогичные величины, полученные из электрофизических измерений. Это можно объяснить тем, что при низких температурах КСНЗ увеличивается и без подсветки образца из-за того, что уровень Ферми входит в валентную зону. Чтобы исключить влияние фотоносителей на дальнейшее (при $T \sim 60$ К) резкое увеличение ω_p , проводилась регистрация спектров отражения $R(\omega)$ по схеме «отрицательных потоков», что подразумевает помещение охлаждаемого образца на место источника излучения, используя симметрию интерферометра Майкельсона. Приемником сигнала служил пироэлектрический элемент, что и позволило получить спектр излучения от образца при наличии разности температур между ним и камерой прибора. Подобные зависимости $R(\omega)$ были полу-

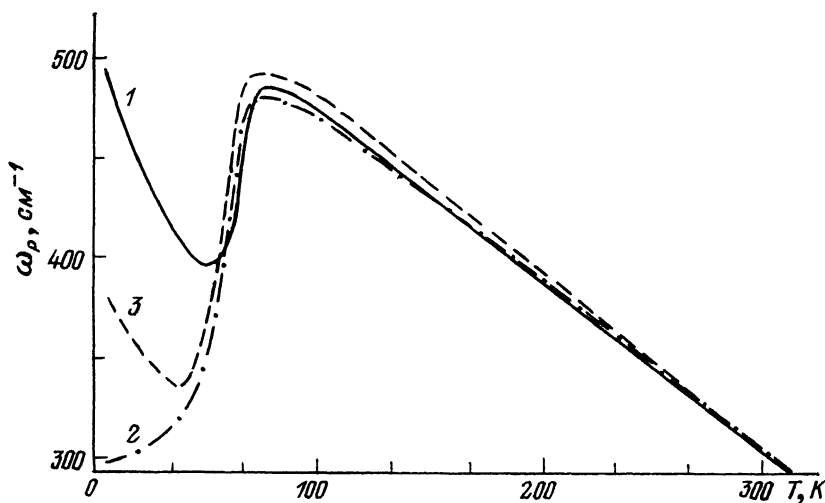


Рис. 2. Зависимость плазменной частоты от температуры образцов теллурида свинца, легированных индием.

Навеска примеси (%): 1 — 1; 2, 3 — 0.8.

чены, по ним определены значения ω_p , которые в данном температурном интервале практически совпадали с таковыми, полученными в обычной схеме эксперимента. Таким образом, влиянием фотовозбужденных носителей на «аномальное» увеличение ω_p в области $T \sim 65\text{--}70$ К можно пренебречь.

На рис. 3 показаны спектры пропускания образца $\text{PbTe} < 0.4 \text{ ат. \% Ga} >$, полученные в интервале температур 15—350 К в области края собственного поглощения теллурида свинца. Из этого рисунка видно, что до $T = 70$ К край коэффициента пропускания смещается в сторону больших энергий, что соответствует увеличению зазора запрещенных энергий E_g с повышением температуры и вполне согласуется с ранее полученными данными [6]. При дальнейшем нагревании до $T = 80$ К положение края пропускания резко изменяется на $\delta\omega \sim 170 \text{ см}^{-1}$, а затем E_g опять плавно увеличивается и вполне согласуется с результатами других авторов [6]. Подобная температурная нестабильность E_g может быть объяснена проявлением при $T \sim 80$ К структурного перехода, связанного с локальной нестабильностью решетки непосредственно в окрестности дефектов.

Данный эффект попытаемся объяснить с помощью взаимодействия света с электронной подсистемой в присутствии фононов. При этом необходимо принять во внимание зависимость энергии примесных состояний от конфигурационной координаты $Q_{k,s}$, которая определяет искажение решетки в непосредственной окрестности примесного атома. В решетке

PbTe происходит диссоциация состояний In^0 (по отношению к решетке) на положительные In^+ и отрицательные In^- ионы, что связано с высокой статической проницаемостью теллурида свинца [7]. Состояния In^+ и In^- разделены потенциальным барьером, а энергии данных ионизованных состояний имеют минимумы, лежащие ниже энергетического минимума In^0 (рис. 4). Волновые функции электронов сильно локализованы на примесных центрах в PbTe. При увеличении количества примеси в образце можно ожидать усиления взаимодействия между ними посредством деформационного возмущения, т. е. имеет место локальная перестройка решетки около примесного центра при изменении зарядового состояния автолокализованного возмущения.

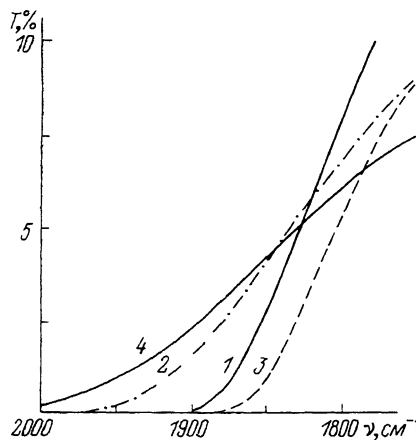


Рис. 3. Экспериментальные спектры пропускания образца PbTe < 0.4 ат. % Ga >.

T, К: 1 — 10, 2 — 75, 3 — 80, 4 — 150.

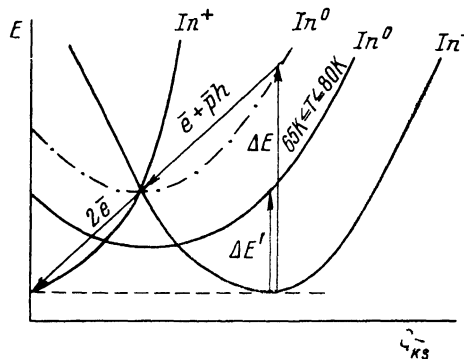


Рис. 4. Энергетическое положение различных состояний примеси индия в теллуриде свинца в конфигурационных координатах.

Электроны, находящиеся в зоне проводимости E_C полупроводника — при сильном вырождении на уровне Ферми, — равновесны с электронами, заполняющими минимум In^- . Существует определенная вероятность перехода электронов через потенциальный барьер, разделяющий состояния In^+ и In^- , — при получении ими дополнительной энергии ΔE . При этом уровень Ферми E_F должен сместиться по направлению к зоне проводимости E_C , понизив, таким образом, удельное сопротивление образца ρ . Как видно из рис. 4, при получении дополнительной энергии ΔE состояние In^- переходит в состояние In^0 , далее, понижая свою потенциальную энергию посредством электрон-фонового взаимодействия, попадает в минимум In^+ ; при этом вклад от двух освободившихся электронов в общую электронную концентрацию приводит к уменьшению зазора $E_C - E_F$. Этот процесс, просуммированный с учетом вероятности перехода, должен переводить образец из состояния с высоким ρ в противоположное. Это подтверждается данными по фотопроводимости материала $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te \times \langle 0.4 \text{ ат. \% In} \rangle$ при низких температурах. При подсветке образца температурная зависимость подвижности μ имеет вид, изображенный на рис. 5. В области температур ~ 20 К подвижность носителей заряда достаточно быстро возрастала на порядок величины, что свидетельствует об увеличении концентрации носителей в зоне проводимости. Аналогичные результаты получены авторами работы [7] на образцах состава $x=0.17, 0.21, 0.25$ при уровне легирования $N_{In} \geq 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Если теперь вернуться к оптическим данным, то нетрудно заметить, что подход, предложенный выше, здесь не применим. Это связано с тем, что при регистрации спектров отражения и пропускания света через образец он облучается электромагнитным излучением от ртутной лампы или

глобара (для ближнего или дальнего ИК-диапазона длин волн), т. е. немонахроматическим светом. Следовательно, мы имеем ситуацию, в которой фотоны с различной энергией при взаимодействии с состоянием In^- переводят его в In^0 , и таких процессов много. Как следствие, мы должны были бы уже в начальный момент времени иметь сильное изменение КСНЗ в материале при любой температуре $300 \text{ K} \geq T \geq 4.2 \text{ K}$. Это далее привело бы к резкому увеличению плазменной частоты ω_p и к сдвигу минимума коэффициента отражения $R(\omega)$ в области плазменных колебаний. Тем не менее, как это отмечалось выше, данный эффект не имеет места.

Скорее всего до температур $\sim 85 \text{ K}$ энергетическое положение минимума состояния In^0 в конфигурационных координатах находится достаточно высоко, как, например, показано на рис. 4 штрихпунктирной линией, и необходимая энергия ΔE для перевода состояния In^- в In^0 , т. е. преодоления энергетического барьера между In^+ и In^- , больше энергии,

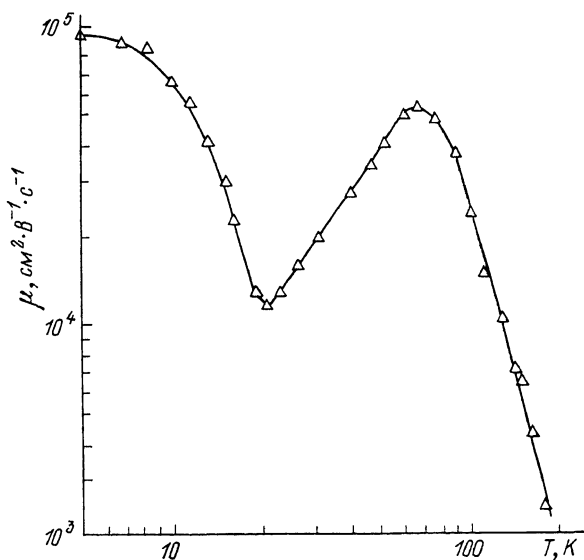


Рис. 5. Зависимость подвижности свободных носителей заряда от температуры в образце $\text{Pb}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{Te}(\text{In})$.

соответствующей области собственного поглощения. А так как сечение поглощения междузонных переходов больше, чем $\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^0$, то и вклад последних при высоких температурах незначителен. Чтобы объяснить увеличение количества переходов $\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^0 + ph \rightarrow \text{In}^-$, где ph — электрон-фононное взаимодействие, предположим, что энергетическое положение минимума In^0 при $65 \text{ K} \leq T \leq 80 \text{ K}$ понижается, например, до уровня, показанного на рис. 3 сплошной линией. Вследствие этого увеличивается число переходов $\text{In}^- \rightarrow \text{In}^0$. Далее, так как оценка факторов Хуанга — Риса показывает, что они больше единицы, есть все основания для предположения о сильном взаимодействии с фононными модами, в данном случае — с оптическими. Поэтому дальнейшая релаксация электронного возбужденного состояния связана с решеточной релаксацией и переходом $\text{In}^0 \rightarrow \text{In}^+$. Освободившиеся два электрона вносят дополнительный вклад в плазменную частоту ω_p , что приводит далее к смещению плазменного минимума. Именно это мы и наблюдали в поведении зависимости $R(\omega)$ и $\omega_p(T)$ в области температур $80 \text{ K} \geq T \geq 65 \text{ K}$.

Возникает закономерный вопрос об изменении энергетического положения состояния In^0 относительно ближайшего локального окружения ионами решетки. Относительно твердых растворов PbSnTe с $0.22 \leq x \leq 0.25$ известно, что они переходят из кубической в ромбоэдрическую фазу при температуре фазового перехода $T_c \sim 20 \div 22 \text{ K}$ [8]. Однако если в об-

разе имеется достаточно большое количество свободных носителей заряда, то фазовый переход (ФП) может и не иметь места из-за того, что они стабилизируют кубическую фазу [9, 10]. Теллурид свинца считается виртуальным сегнетоэлектриком. Легирование РbТе индием или галлием способствует появлению ФП по трем причинам: ян-теллеровская неустойчивость кубической фазы; «смягчение» оптического фонона из-за замены части атомов свинца более легкими и меньшими по размеру атомами индия; компенсирующее действие примесей, которое проявляется в понижении КСНЗ, которые в свою очередь стабилизируют кубическую фазу. Т. е. добавление индия или галлия приводит к появлению неустойчивости решетки РbТе и одновременно к возникновению ловушек для свободных электронов, что ведет к повышению вероятности ФП. С другой стороны, отсутствие ферроэлектрического потенциала при освещении образца [3] трактуется как возвращение кристаллической решетки обратно в кубическую фазу. Таким образом, можно предположить, что теллурид свинца, являющийся в чистом виде виртуальным сегнетоэлектриком, при добавлении примесей III группы (In, Ga) и освещении образца интенсивным, не обязательно монохроматическим электромагнитным излучением претерпевает при $T \sim 65$ К локальный структурный ФП из кубической в ромбоэдрическую фазу, которая имеет место вплоть до гелиевых температур. Именно взаимосвязь понижения потенциального барьера между In^+ и In^- , связанная с локальной конфигурационной перестройкой окружения примесного атома, которая приводит к уменьшению КСНЗ в образце, ведет к появлению локального ФП. Данный вывод подтверждается полученными авторами работы [11] результатами по исследованию многофононной рекомбинации носителей на центрах замороженной фотопроводимости в пленках РbТе. Было замечено, что сечение рекомбинации вторичных центров σ_2' много меньше сечения захвата носителей на ловушки σ_1' , что объясняется с привлечением модели сильной деформации решетки, т. е. утверждается, что захват носителя без изменения конфигурации атомов вблизи дефекта невозможен. В работе [11] дополнительно было обнаружено, что засветка образца при $T \sim 50$ К порождает ловушки с большей величиной сечения фотоионизации, что согласуется с нашими выводами.

Проявление сильного электрон-фононного взаимодействия на фоне локальной перестройки решетки теллурида свинца в окрестности примесных центров, следствием чего являются результаты настоящей работы, может сказываться и в спектральных зависимостях фотопроводимости материала на частотах оптических фононов. Кроме этого, следствием может быть и возникновение локальных плазменных шнуров, существующих длительное время ($\sim 10^{-3}$ с). Подобные предположения требуют информации.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Penchina C. M., Klein A., Wiser K. // J. Phys. Soc. Jpn. (A). 1982. V. 49. P. 783.
- [2] Akimov B. A., Brandt N. B., Kerner B. S., Nikiforov V. N., Chudinov S. M. // Solid State Commun. 1982. V. 43. P. 31.
- [3] Herrmann K. H., Kalyuzhnaya G. A., Molmann K. P., Wendt M. // Phys. Stat. Solidi (A). 1982. V. 71. P. K21.
- [4] Murase K., Takaoka S., Itoga T., Ishida S. // Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics. Proceedings, Grenoble, France. Lecture Notes in Physics. 1983. V. 177. P. 374.
- [5] Белогорохов А. И., Белов А. Г., Рашевская Е. П., Петровиц И. Л. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. № 6. С. 1293—1296.
- [6] Anderson W. W. // J. Quantum Electron. 1977. V. QE-13. P. 532.
- [7] Драккин И. А., Мойжес Б. Я. // ФТП. 1983. Т. 17. С. 611.
- [8] Wiser K., Klein A., Ainhorn M. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. N 9. P. 607—609.
- [9] Белогорохов А. И., Белов А. Г., Неизвестный И. Г., Пусев Ю. А., Синюков М. П. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 3. С. 869—873.
- [10] Takano S., Hotta S., Kawamura H., Kato Y., Kobayashi K. L. I., Komatsubara K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1974. V. 37. P. 1007.
- [11] Бакланов К. А., Крылов И. П. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 6. С. 330—333.