

ВЛИЯНИЕ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПАРАМЕТРЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В СЕЛЕНИДЕ СВИНЦА

Вейс А. Н.

Исследованы спектры оптического поглощения в селениде свинца, легированном примесями таллия и натрия. Показано, что электрон-электронное взаимодействие обуславливает существование концентрационных зависимостей некоторых энергетических параметров халькогенидов свинца, в том числе энергий оптической перезарядки примесных центров. В селениде свинца оценены величины электронной корреляционной энергии на примесных центрах индия и таллия.

В [1] было показано, что особенности оптических свойств $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$, обнаруженные в [1, 2], могут рассматриваться в качестве свидетельства об отрицательной корреляционной энергии U на примесных центрах In. При этом, однако, оказалось, что величины энергий оптической перезарядки примесного центра в $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ возрастают по мере увеличения концентрации электронов. Это обстоятельство не позволяет выполнить корректную оценку U , которая связана с $E_0^{0 \rightarrow 1}$, $E_0^{2 \rightarrow 1}$ и энергией Ферми E_F в сильно легированных образцах соотношением $U = |E_0^{0 \rightarrow 1} - E_F + E_0^{2 \rightarrow 1} - 2\Delta E_{\text{пол}} + \Delta E_{\text{кул}}|$, где $E_0^{0 \rightarrow 1}$, $E_0^{2 \rightarrow 1}$ — энергии оптической перезарядки примесного центра $\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^0$, $\text{In}^- \rightarrow \text{In}^{0,1}$ в образцах, в которых $E_F < E_F^*$ и $E_F > E_F^*$ соответственно, E_F^* — энергия Ферми в режиме пиннинга, член $2\Delta E_{\text{пол}} - \Delta E_{\text{кул}}$ учитывает поляризацию решетки и кулоновское отталкивание двух электронов на одном примесном центре. В халькогенидах свинца, характеризующихся высокими значениями диэлектрической проницаемости и значительными величинами радиуса примесной волновой функции ($R = 10 \div 15 \text{ \AA}$ [3]), вкладом $2\Delta E_{\text{пол}} - \Delta E_{\text{кул}}$ можно пренебречь.

Можно было бы предполагать, что наблюдаемое возрастание $E_0^{0 \rightarrow 1}$ и $E_0^{2 \rightarrow 1}$ связано со специфическим действием вводимых примесей на параметры зонных и незонных состояний в халькогенидах свинца (применительно к $\text{PbTe}\langle\text{Tl}\rangle$ подобные идеи высказывались и ранее [4, 5]). Однако независимость оптической ширины запрещенной зоны, эффективных масс плотности состояний и проводимости от сорта легирующих примесей [3] заставляет искать иное объяснение наблюдаемым эффектам. Нельзя исключить того, что увеличение энергий $E_0^{0 \rightarrow 1}$ и $E_0^{2 \rightarrow 1}$ в $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ обусловлено изменением концентрации свободных носителей. В этом случае, как известно [6], за это могут быть ответственны электрон-электронное и электрон-примесное взаимодействия.

Расчет, выполненный в рамках теорий, развитых в [7, 8], показывает, что доминирующим в халькогенидах свинца оказывается электрон-электронное взаимодействие. Это является следствием высоких значений диэлектрической проницаемости и холловских концентраций свободных носителей (электронов — n_x , дырок — p_x). При этом в халькогенидах свинца, в которых закон дисперсии электронов и дырок определяется в основном взаимодействием экстремумов

¹ Здесь и далее заряд примесных атомов указан по отношению к заряду атомов свинца, которые они замещают.

L_6^+ и L_6^- [3], электрон-электронное взаимодействие должно слабо влиять на зависимость $E(k)$ вблизи E_F . Напротив, учет обменного взаимодействия электронов должен приводить к заметным изменениям закона дисперсии электронов и дырок вблизи основных зонных экстремумов вследствие смещения одного из них в глубь запрещенной зоны. В соответствии с этим отмеченное выше возрастание $E_0^{0 \rightarrow 1}$ и $E_0^{2 \rightarrow 1}$ в $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ может отражать смещение экстремума L_6^- в глубь запрещенной зоны при заполнении зоны проводимости электронами.

Представляется, что подобное предположение нуждается в дополнительном экспериментальном обосновании. С этой целью в настоящей работе исследованы спектры оптического поглощения в селениде свинца, легированном натрием,

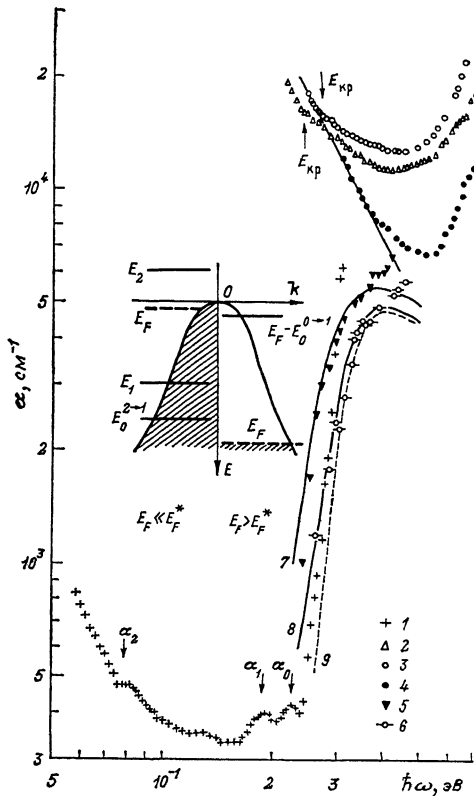


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в $\text{PbSe}\langle\text{Tl}\rangle$ (1—3) и $\text{PbSe}\langle\text{Na}\rangle$ (4) при 300 К.

$p_x \cdot 10^{-19}$, cm^{-3} (N_{Tl} , ат %): 1 — 0.064 (0.005), 2 — 14.8 (0.5), 3 — 19.1 (0.5), 4 — 18.8 (0). Спектры примесного поглощения $\alpha_0(h\omega)$. Точки 5, 6 — эксперимент в образцах 2, 3 соответственно, линии 7—9 — расчет. $E_F - E_0^{0 \rightarrow 1}$, эВ (Γ_0/k_0T): 7 — 0.08 (1), 8 — 0.09 (1), 9 — 0.08 (0).

таллием, а также натрием и таллием одновременно. При этом можно было ожидать, что в $\text{PbSe}\langle\text{Tl}\rangle$ с ростом p_x будут изменяться не только энергии оптической перезарядки примесного центра таллия, но и величина энергетического зазора между неэквивалентными экстремумами валентной зоны ΔE_v . В том случае, если изменения $E_0^{0 \rightarrow 1}$ и $E_0^{2 \rightarrow 1}$ действительно связаны с влиянием электрон-электронного взаимодействия на положение основных зонных экстремумов, скорости изменения $E_0^{0 \rightarrow 1}$, $E_0^{2 \rightarrow 1}$ и ΔE_v с ростом p_x в $\text{PbSe}\langle\text{Tl}\rangle$ должны быть одинаковыми.

Все эксперименты были выполнены при 300 К с использованием монокристаллических и прессованных образцов, приготовленных при помощи стандартных технологий. Некоторые из полученных экспериментальных результатов показаны на рис. 1. Из приведенного рисунка видно, что в селениде свинца с примесью таллия, так же как и в $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ [1, 2], экспериментальные зави-

симости α ($\hbar\omega$) при возрастании p_x претерпевают радикальные изменения. В образцах с низкими p_x , в которых $E_F < E_F^*$, как и ранее [9], наблюдаются характерные колоколообразные полосы примесного поглощения α_0 , обусловленные перезарядкой примесных центров $Tl^- \rightarrow Tl^0$ (другие составляющие спектра дополнительного поглощения, наблюдаемые в компенсированных образцах с низкими p_x , связаны: α_1 — с собственными дефектами [10], α_2 — с комплексами [10, 11]). Форма спектральных зависимостей α_0 ($\hbar\omega$) свидетельствует о том, что соответствующий им одноэлектронный уровень в образцах с низкими p_x расположен под уровнем Ферми. Отметим, что величины энергий $E_0^{2 \rightarrow 1}$, определенные по методике, изложенной в [2], в $PbSe\langle Tl \rangle$ с ростом p_x возрастают.

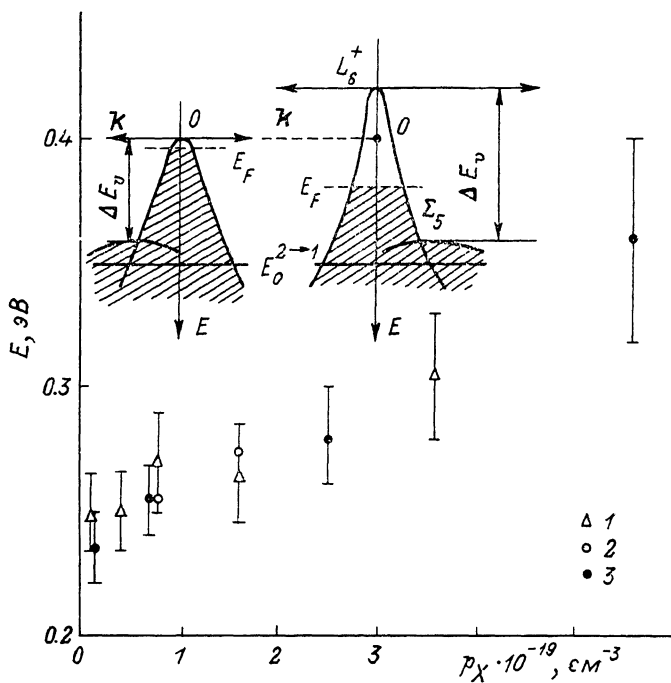


Рис. 2. Зависимости энергий оптической перезарядки примесного центра таллия ($E_0^{2 \rightarrow 1}$) и энергетического зазора между неэквивалентными экстремумами валентной зоны в $PbSe$ от концентрации дырок при 300 К.

1 — $E_0^{2 \rightarrow 1}(p_x)$, 2, 3 — $\Delta E_v(p_x)$. Леггирующие примеси: 1, 2 — Tl, 3 — Na.

Аналогичным образом изменяются в селениде свинца и величины параметра ΔE_v (рис. 2). Данные, приведенные на рис. 2, были получены посредством анализа составляющих α_{vL} спектров дополнительного поглощения, обусловленных переходами электронов между экстремумами валентной зоны Σ_5 и L_6^+ . Методика определения параметра ΔE_v подробно изложена в [12]. Расчет зависимостей α_{vL} ($\hbar\omega$) был выполнен в рамках теории Хаги и Кимуры [13] по формулам (1) и (4) из [12]. Учет возможного заполнения дырками экстремума Σ_5 валентной зоны, который может быть произведен посредством домножения подынтегрального выражения в формуле (1) из [12] на фактор $1 - f(z + \theta)$ (f — функция распределения Ферми, $z = E/k_0T$, $\theta = \hbar\omega/k_0T$), не меняет полученного результата. Отметим, что при $p_x = \text{const}$ величины ΔE_v в селениде свинца не зависят от сорта введенных примесей и одинаковы в образцах, легированных натрием и таллием. Это согласуется с высказанным выше предположением, что обнаруженные в экспериментах изменения некоторых энергетических параметров халькогенидов свинца обусловлены изменениями концентрации свободных носителей. На это же указывает независимость энергий оптической перезарядки примесных центров таллия ($E_0^{2 \rightarrow 1}$) от концентрации вводимых примесей, наблюдавшаяся не только в селениде, но и в теллуриде [14] свинца

с низкими концентрациями свободных носителей и различной степенью компенсации.

В образцах с высокими p_x , в которых $E_F > E_F^*$, появляются характерные полосы примесного поглощения α_0 , обладающие красной границей. Эти полосы отчетливо видны в спектрах α ($\hbar\omega$) при сопоставлении представленных на рис. 1 результатов для $\text{PbSe}\langle\text{Tl}, \text{Na}\rangle$ (рис. 1) с данными для $\text{PbSe}\langle\text{Na}\rangle$ с близкими p_x . Как и в [1], интенсивность полос α_0 в сильно легированном $\text{PbSe}\langle\text{Tl}\rangle$ при фиксированных p_x возрастает пропорционально количеству введенного таллия, а красная граница примесного поглощения при возрастании p_x смещается в коротковолновую область спектра (на рис. 1 положение красной границы примесного поглощения $E_{\text{кр}}$ отмечено стрелками). Это указывает на то, что обнаруженные в сильно легированном $\text{PbSe}\langle\text{Tl}\rangle$ полосы α_0 связаны с таллием, а одноэлектронный уровень $E_0^0 \rightarrow 1$, ответственный за их появление, расположен выше E_F .

Энергетическое положение этого уровня было определено при помощи расчета спектральных зависимостей коэффициента поглощения. В том случае, если ширина примесных полос $\Gamma_0=0$, для расчета спектральных зависимостей α_0 ($\hbar\omega$) может быть использовано выражение (1) из [1]. Если $\Gamma_0 \neq 0$, расчет зависимостей α_0 ($\hbar\omega$) может быть произведен по формуле

$$\alpha_0 \sim \frac{1}{\hbar\omega} \int_0^\infty \frac{[1 - f(E)](1 + 2EE_g^{-1})(1 + EE_g^{-1})^{1/2}}{(E_g + 2E - \hbar\omega)^2} \exp\left[-\frac{(E - E_0 - \hbar\omega)^2}{2\Gamma_0^2}\right] dE, \quad (1)$$

полученной в предположении о том, что функция плотности примесных состояний может быть описана гауссианом. В формуле (1) $E_0 = E_F - E_0^0 \rightarrow 1$, $E = E_0 + \hbar\omega$, $E_g = E_{g0} - \Delta E_g$, E_{g0} — ширина запрещенной зоны чистого ($p_x=0$) PbSe , ΔE_g — смещение экстремума L_6^+ за счет электрон-электронного взаимодействия. В соответствии с [7], его величина может быть оценена согласно выражению

$$\Delta E_g = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2 p_x^{1/3} \epsilon_\infty^{-1} (\gamma M)^{2/3} [\gamma(1 - \gamma)]^{-1/2} \arctg \frac{1 - \gamma}{\gamma}, \quad (2)$$

в котором $\gamma = m_t/m_l$; m_t , m_l — поперечная и продольная компоненты тензора эффективных масс, M — число эквивалентных долин.

Величины E_F , необходимые для построения зависимостей α_0 ($\hbar\omega$), были определены исходя из известных значений p_x по формуле (6.27) работы [15] с использованием «перенормированных» значений эффективных масс в потолке валентной зоны m_d^* . Согласно [15], в кейновской модели непараболичности величины m_d^* могут быть выражены через эффективную массу плотности состояний в потолке валентной зоны m_{d0} чистого ($p_x=0$) PbSe посредством соотношения

$$m_d^* = m_{d0}(E_{g0} - \Delta E_g)E_{g0}^{-1}. \quad (3)$$

Расчетные зависимости α_0 ($\hbar\omega$) показаны на рис. 1 вместе с экспериментальными данными. Хорошее согласие между ними позволяет считать, что ширина примесных полос Γ_0/k_0T в сильно легированных образцах не превосходит 1 (отметим, что вариации параметра Γ_0/k_0T в диапазоне $0 \div 2$ не сопровождаются заметными изменениями энергий $E_0^0 \rightarrow 1$, превосходящими k_0T).

Величины энергий $E_F - E_0^0 \rightarrow 1$ в $\text{PbSe}\langle\text{Tl}, \text{Na}\rangle$, определенные при помощи расчета спектров α_0 ($\hbar\omega$), показаны на рис. 3 наряду с данными для образцов, в которых $E_F < E_F^*$. Заметное различие энергий $E_0^0 \rightarrow 1$ и $E_F - E_0^0 \rightarrow 1$ указывает на то, что таллий в селениде свинца является $U < 0$ -центром. На этом же рисунке приведены аналогичные результаты для $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$, полученные посредством обработки результатов [1, 2]. При построении рис. 3 было учтено изменение энергетического положения зонных экстремумов L_6^+ в $\text{PbSe}\langle\text{Tl}\rangle$ и L_6^- в $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ за счет обменного взаимодействия электронов. Как видно из рис. 3, учет этого эффекта позволяет объяснить наблюдаемую в экспериментах зависимость некоторых энергетических параметров селенида свинца от n_x (p_x). Поэтому данные, показанные на рис. 3, могут быть использованы для

непосредственной оценки величины U . Анализ этих данных показывает, что величины $|U|$ для примесных центров Tl и In в PbSe оказываются близкими и равными (150 ± 70) мэВ.

Как было уже отмечено выше, влияние электрон-электронного взаимодействия на закон дисперсии электронов и дырок вблизи E_F должно быть незначительным. Корректность этого предположения была проверена посредством расчета концентрационной зависимости эффективных масс восприимчивости

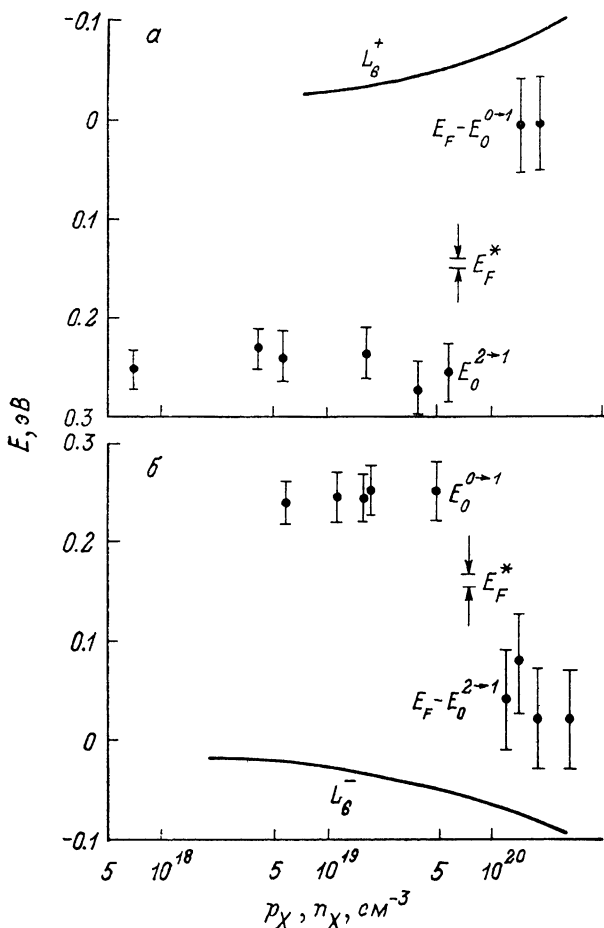


Рис. 3. Энергии оптической перезарядки примесных центров таллия (а) и индия (б) в селениде свинца.

Линиями показаны смещения экстремумов валентной зоны L_6^+ и зоны проводимости L_6^- , обусловленные обменным взаимодействием электронов. E_F^* — энергия Ферми в режиме пиннинга, определенная из предельных значений p_X (n_X) в PbSe<Tl> (PbSe<In>) с учетом электрон-электронного взаимодействия. $T = 300$ К.

m_R в PbSe с проводимостью p -типа. Соответствующие данные были получены в [16] и показаны на рис. 4. При построении названного рисунка было учтено, что при определении m_R по методу Ляйдена [17] в PbSe<Na> могут быть использованы холловские концентрации дырок, определенные при 77 К, тогда как в PbSe<Tl> необходимо использовать значения p_X , найденные при 300 К. Это обстоятельство позволяет учесть заполнение дырками примесных центров таллия, которое изменяется с ростом температуры вследствие существования зависимостей $E_0(T)$ и $E_F(T)$.

Расчет эффективных масс восприимчивости был выполнен в рамках кейновской модели непараболичности по формуле (А.3) работы [15] в приближении, описываемом формулой (3). Как видно из рис. 4, выполненный расчет позволил

добиться удовлетворительного согласия расчетных и экспериментальных зависимостей $m_R(p_X)$ при $m_{d0}=0.18m_0$. Найденное таким образом значение m_{d0} практически совпадает с величиной эффективной массы плотности состояний в потолке валентной зоны PbSe, определенной в [16] без учета эффектов, связанных с обменным взаимодействием электронов.

Таким образом, вся совокупность данных, полученных в настоящей работе, позволяет считать, что электрон-электронное взаимодействие в халькогенидах

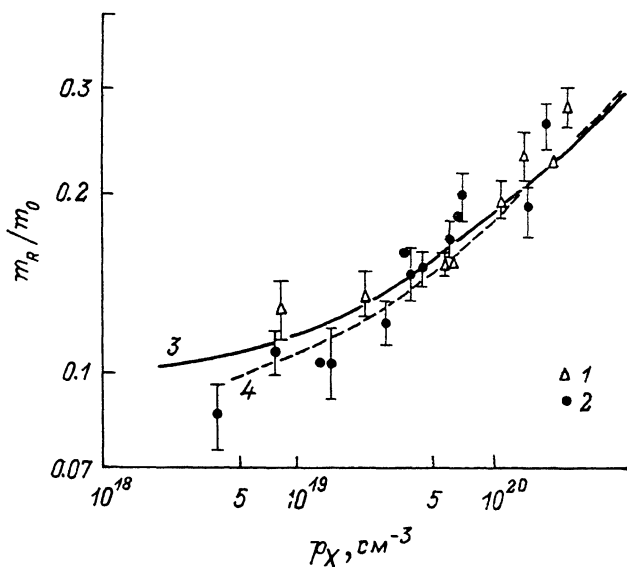


Рис. 4. Концентрационная зависимость эффективных масс восприимчивости в p -PbSe при $T=300$ К.

Точки — эксперимент; 1 — PbSe <Na>, 2 — PbSe <Tl>. Линии — расчет: 3 — без учета обменного взаимодействия электронов при $m_{d0}=0.185 m_0$ [16], 4 — с учетом электрон-электронного взаимодействия при $m_{d0}=0.18 m_0$.

свинца, не влияя заметным образом на закон дисперсии электронов и дырок вблизи уровня Ферми, обуславливает существование концентрационных зависимостей некоторых энергетических параметров халькогенидов свинца, в том числе энергетического положения примесных уровней. Учет этого эффекта необходим при обработке не только оптических, но и других данных, полученных в сильно легированных образцах.

Автор признателен Л. В. Прокофьевой за предоставление образцов PbSe<Tl, Na> для исследований и измерение коэффициента Холла в них, А. Я. Шикву за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Вейс А. Н., Прокофьева Л. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 7. С. 1230—1234.
- [2] Беспалова Н. С., Вейс А. Н., Прокофьева Л. В., Майлина Х. Р. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 11. С. 2091—2094.
- [3] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [4] Черник И. А., Лыков С. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 10. С. 2956—2963.
- [5] Машкова Т. Р., Немов С. А. // ФТП. 1986. Т. 19. В. 10. С. 1864—1867.
- [6] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [7] Бонч-Бруевич В. Л. // Физика твердого тела. М., 1965. С. 127—236.
- [8] Halperin В. I., Lax M. // Phys. Rev. 1966. V. 148. N 2. P. 722—740.
- [9] Вейс А. Н., Немов С. А., Половинкин В. А., Уханов Ю. И. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 5. С. 995—997.
- [10] Вейс А. Н., Прокофьева Л. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 1. С. 160—161.
- [11] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Крупицкая Р. Ю., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 12. С. 2349—2356.

- [12] Вейс А. Н., Уханов Ю. И. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 7. С. 1315—1321.
- [13] Haga E., Kimura H. // J. Phys. Soc. Japan. 1964. V. 19. N 9. P. 1596—1606.
- [14] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Крупницкая Р. Ю. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 2. С. 349—352.
- [15] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М., 1968. 383 с.
- [16] Вейс А. Н., Немов С. А., Гуссар В. А., Кайданов В. И., Кумзеров С. А., Уханов Ю. И. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 4. С. 699—702.
- [17] Lyden H. A. // Phys. Rev. 1964. V. 134. N 4A. P. 1106—1112.

Ленинградский
государственный технический университет

Получена 27.05.1991
Принята к печати 17.06.1991

