

## ПРИМЕСЬ ИНДИЯ В СЕЛЕНИДЕ СВИНЦА — ЦЕНТР С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ

Вейс А. Н., Прокофьева Л. В.

Исследованы спектральные зависимости коэффициента поглощения в  $\text{PbSe}\langle\text{In}, \text{Cl}\rangle$  с энергиями Ферми ( $E_F$ ), как меньшими, так и большими значений  $E_F$  в режиме пиннинга ( $E_F^*$ ) при 300 К. Экспериментальные результаты сравниваются с данными для  $\text{PbSe}\langle\text{Cl}\rangle$ . Показано, что частотная зависимость коэффициента примесного поглощения изменяется в зависимости от величины  $E_F$ . При  $E_F < E_F^*$  полосы примесного поглощения обладают резкой коротковолновой границей и связаны с оптическими переходами электронов из зоны проводимости в пустые примесные центры, расположенные выше  $E_F$ . При  $E_F > E_F^*$  полосы примесного поглощения обладают резкой красной границей и связаны с оптической перезарядкой примесных центров  $\text{In}^- \rightarrow \text{In}^0$ . При возрастании холловской концентрации электронов красная граница примесного поглощения смещается в коротковолновую область спектра, свидетельствуя о том, что при  $E_F > E_F^*$  примесный уровень расположен ниже  $E_F$ . Оценено энергетическое положение уровней, связанных с  $\text{In}^0$  и  $\text{In}^-$ . Показано, что изменение зарядового состояния примеси при введении в  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$  галогена сопровождается существенным понижением энергии примесного центра.

$\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$  исследован мало [1] по сравнению с  $\text{PbTe}\langle\text{In}\rangle$ . Особенности донорного действия индия в  $\text{PbSe}$  были изучены в [2], где показано, что в образцах с малыми концентрациями введенной примеси ( $N_{\text{In}}$ ) каждый примесный атом создает один электрон в зоне проводимости, а при  $N_{\text{In}} \geq 0.8$  ат% (ниже предела растворимости [1]) электронная концентрация стабилизируется на уровне  $n_x \approx 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $T=77 \text{ К}$ ). Эффект стабилизации  $n_x$  в  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$  был истолкован в [2] в рамках модели квазилокального уровня  $E_0$ . Впоследствии [3, 4] был выполнен новый цикл исследований  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ . При этом в спектрах коэффициента поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$   $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$  в образцах с энергией Ферми  $E_F$  ниже уровня пиннинга  $E_F^*$  выявлены полосы примесного поглощения, связанные с оптическими переходами электронов из зоны проводимости в пустые примесные состояния. Это позволило [3] определить энергию оптической перезарядки примесного центра  $\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^0$  ( $E_0^0 \rightarrow 1$ , заряд указан относительно атомов подрешетки металла). При исследовании явлений переноса [4] наблюдались эффекты, связанные с резонансным рассеянием электронов в примесные состояния. Казалось бы, что новые эксперименты [3, 4] убедительно подтвердили модель квазилокального уровня  $E_0$ . Однако авторами [4] было обнаружено необъяснимое в рамках модели квазилокального уровня  $E_0$  уменьшение числа состояний в примесной полосе по мере заполнения их электронами в процессе дополнительного легирования  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$  галогеном. Это кажущееся уменьшение плотности примесных состояний может быть следствием того, что заполнение примесных состояний электронами сопровождается существенным изменением энергии примесных центров. Цель настоящей работы — получение прямого экспериментального подтверждения указанной модели.

В качестве метода исследования избрано изучение спектральных зависимостей коэффициента поглощения при 300 К. Объектами исследований служат поликристаллические образцы  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ ,  $\text{PbSe}\langle\text{Cl}\rangle$  и  $\text{PbSe}\langle\text{In}, \text{Cl}\rangle$ . В соответствии с [4] дополнительное введение в  $\text{Pb}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{Se}$  хлора, не создающего в халькогенидах свинца квазилокальных состояний [1], в количествах  $N_{\text{Cl}} \geq 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  позволяет достигать в образцах высоких значений энергии Ферми,

существенно превосходящих  $E_F^*$ . Тем самым в оптических экспериментах оказывается возможным использовать образцы, в которых величины энергии Ферми как меньше, так и больше  $E_F^*$ . В связи с тем что в модели центра с отрицательной корреляционной энергией ( $U < 0$ ) пиннинг  $E_F$  осуществляется за счет постепенного перехода индия из состояния  $\text{In}^+$  в состояние  $\text{In}^-$  [5, 6], исследование спектров  $\alpha$  ( $\hbar\omega$ ) в  $\text{PbSe}\langle\text{In}, \text{Cl}\rangle$  позволит изучить процесс оптической перезарядки примесных центров  $\text{In}^- \rightarrow \text{In}^0$  при переводе одного примесного электрона в пустые состояния зоны проводимости.

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, показаны на рис. 1. Как видно из рис. 1 (зависимость 1), в спектре  $\alpha$  ( $\hbar\omega$ ) образца  $\text{PbSe}\langle\text{In}, \text{Cl}\rangle$  с низкими концентрациями введенных примесей (и соответственно холловской концентрацией электронов  $n_x$ , определенной при 300 К), в котором примесные центры находятся в состоянии  $\text{In}^+$ , наблюдаются полосы примесного поглощения  $\alpha_0$  с резкой коротковолновой границей  $E_{\text{кв}}$ , отмеченной на рис. 1 стрелкой. Форма спектральной зависимости  $\alpha_0$  ( $\hbar\omega$ ) и положение  $E_{\text{кв}}$  в шкале энергий соответствуют данным [3] для  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ , не содержащего хлора. При этом в соответствии со схемой на рис. 1, а из оптических данных может быть определена одноэлектронная энергия примесного уровня, соответствующая состоянию  $\text{In}^0$  ( $E_0^0 \rightarrow 1$ ). Расчет, произведенный по методике, изложенной в [3] (рис. 2), показал, что в исследованном образце величина  $E_0^0 \rightarrow 1$  составляет  $0.29 \pm 0.02$  эВ ( $T=300$  К), что согласуется с данными [3]. Это свидетельствует о том, что введение хлора в  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$  не влияет заметным образом на параметры примесных центров в состоянии  $\text{In}^0$ .

В образцах с высокими  $n_x$ , в которых  $E_F > E_F^*$ , а примесные центры находятся в состоянии  $\text{In}^-$ , вид примесного спектра резко меняется. Как видно из рис. 1 (зависимости 3, 4), в спектрах  $\alpha$  ( $\hbar\omega$ ) появляются полосы примесного поглощения, обладающие резкой красной границей (на рис. 1 ее положение отмечено стрелками). Форма полос позволяет связать их с одноэлектронными переходами между примесным уровнем, расположенным ниже  $E_F$ , и пустыми состояниями зоны проводимости. Такие переходы соответствуют оптической перезарядке примесных центров  $\text{In}^- \rightarrow \text{In}^0$ . Поскольку необходимая для этого энергия  $E_0^2 \rightarrow 1$  зависит от величины  $E_F$ , красная граница примесного поглощения «отслеживает» изменение  $E_F$  в образцах, смещаясь в коротковолновую область спектра при возрастании  $n_x$ , в соответствии со схемой на рис. 1, б.

Знак корреляционной энергии  $U$  в  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$  может быть определен при сравнении энергий  $E_0^2 \rightarrow 1$  и  $E_0^* = E_F - E_0^2 \rightarrow 1$ . Для определения  $E_0^*$  в образцах с различными  $n_x$  (а следовательно, и  $E_F$ ) был выполнен расчет спектров примесного поглощения, связанного с перезарядкой примесных центров  $\text{In}^- \rightarrow \text{In}^0$ . Для этого спектральные зависимости  $\alpha_0$  ( $\hbar\omega$ ) были выделены из экспериментальных кривых  $\alpha$  ( $\hbar\omega$ )  $\text{PbSe}\langle\text{In}, \text{Cl}\rangle$  путем вычитания данных, полученных в  $\text{PbSe}\langle\text{Cl}\rangle$  с близкими  $n_x$  (рис. 1, зависимости 5–7), и показаны на рис. 2. Расчет спектров примесного поглощения при  $E_F > E_F^*$  произведен по формуле

$$\alpha \sim \frac{\sqrt{E} (1 + 2EE_g^{-1}) (1 + EE_g^{-1})^{1/2} [1 - f(E)]}{\hbar\omega (E_g + E_0^* + E)^2}, \quad (1)$$

полученной в предположениях, использованных в [3] при построении зависимостей  $\alpha_0$  ( $\hbar\omega$ ), соответствующих оптической перезарядке примесных центров  $\text{In}^- \rightarrow \text{In}^0$  в чистом  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ , в котором  $E_F < E_F^*$ . В формуле (1)  $E_0^* = E_F - E_0^2 \rightarrow 1$ ,  $E = E_0^* + \hbar\omega$ ,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны чистого  $\text{PbSe}$ ,  $f(E)$  — функция распределения Ферми. Определение величин  $E_F$  выполняли по формуле (6.27) работы [7], исходя из измеренных  $n_x$ , с использованием зонных параметров чистого селенида свинца. О слабом влиянии индия на величины зонных параметров  $\text{PbSe}$  свидетельствуют не только данные [1–4], но и собственные результаты авторов по исследованию эффективных масс восприимчивости в  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ ,  $\text{PbSe}\langle\text{Cl}\rangle$  и  $\text{PbSe}\langle\text{In}, \text{Cl}\rangle$ .

Результаты расчета  $\alpha_0$  ( $\hbar\omega$ ) в  $\text{PbSe}\langle\text{In}, \text{Cl}\rangle$  показаны линиями на рис. 2. Хорошее согласие между расчетными и экспериментальными зависимостями  $\alpha_0$  ( $\hbar\omega$ ) позволило оценить величины  $E_0^*$  в различных образцах, оказавшиеся существенно меньшими  $E_0^0 \rightarrow 1$  и равными  $0.02 \div 0.12$  эВ. Отметим, что в модели

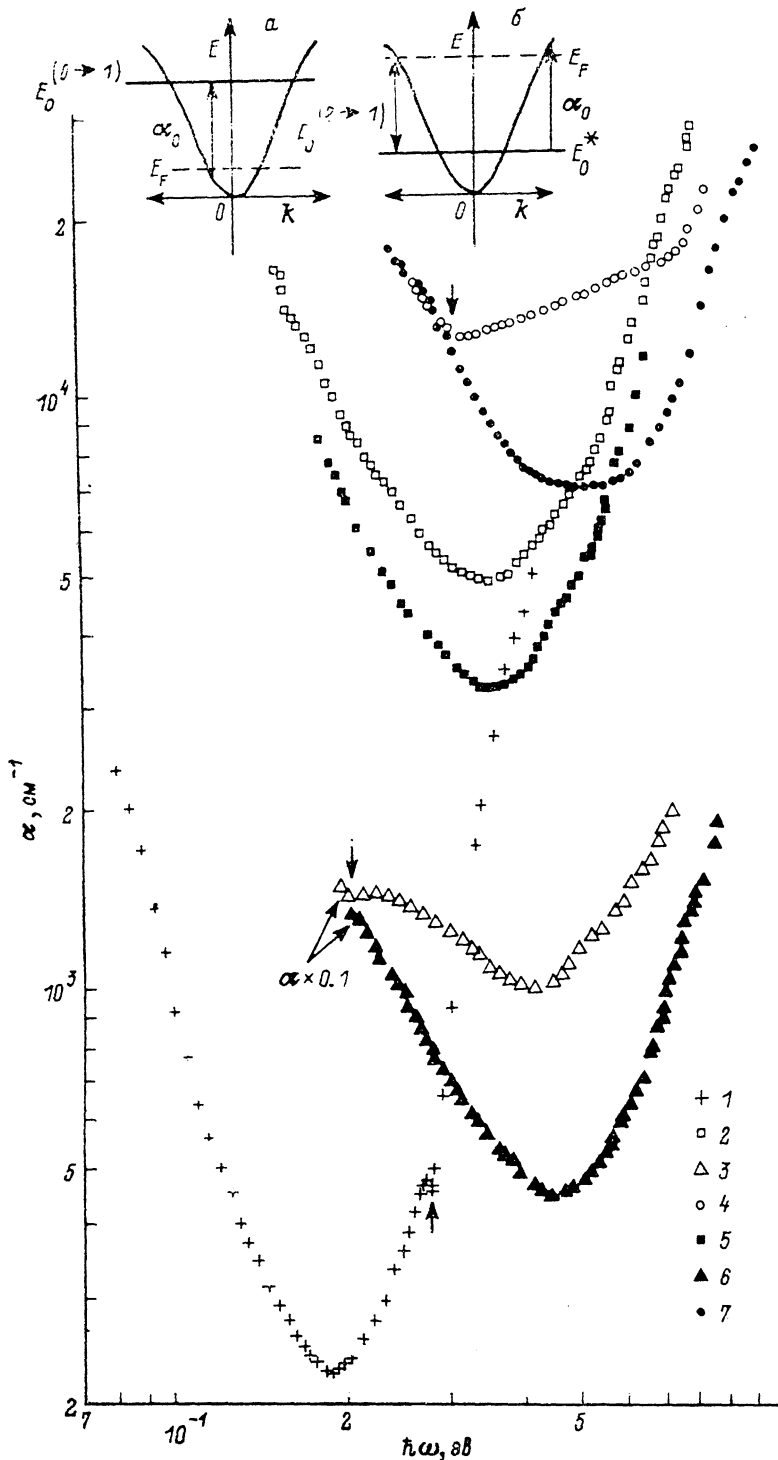


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в  $\text{PbSe}(\text{In}, \text{Cl})$  (1-4) и  $\text{PbSe}(\text{Cl})$  (5-7).

$T=300 \text{ K}$ ;  $n_x \cdot 10^{-19}, \text{ cm}^{-3}$  ( $N_{\text{In}}, \text{ ат\%}$ ): 1 - 1.15 (0.03), 2 - 11.8 (0.5), 3 - 18.8 (0.5), 4 - 30.0 (0.5), 5 - 41.1 (0), 6 - 19.8 (0), 7 - 29.8 (0). На вставках - энергетическая схема  $\text{PbSe}(\text{In}, \text{Cl})$  при  $E_F < E_0^*$  (а) и  $E_F > E_0^*$  (б).

квазилокального уровня  $E_0$  [1, 2], в которой  $E_0^* \approx E_0^0 \rightarrow 1$ , в экспериментах, как это видно из рис. 2 (зависимость 5), не удалось бы наблюдать красной границы примесного поглощения даже в образцах с самыми высокими  $n_x$ .

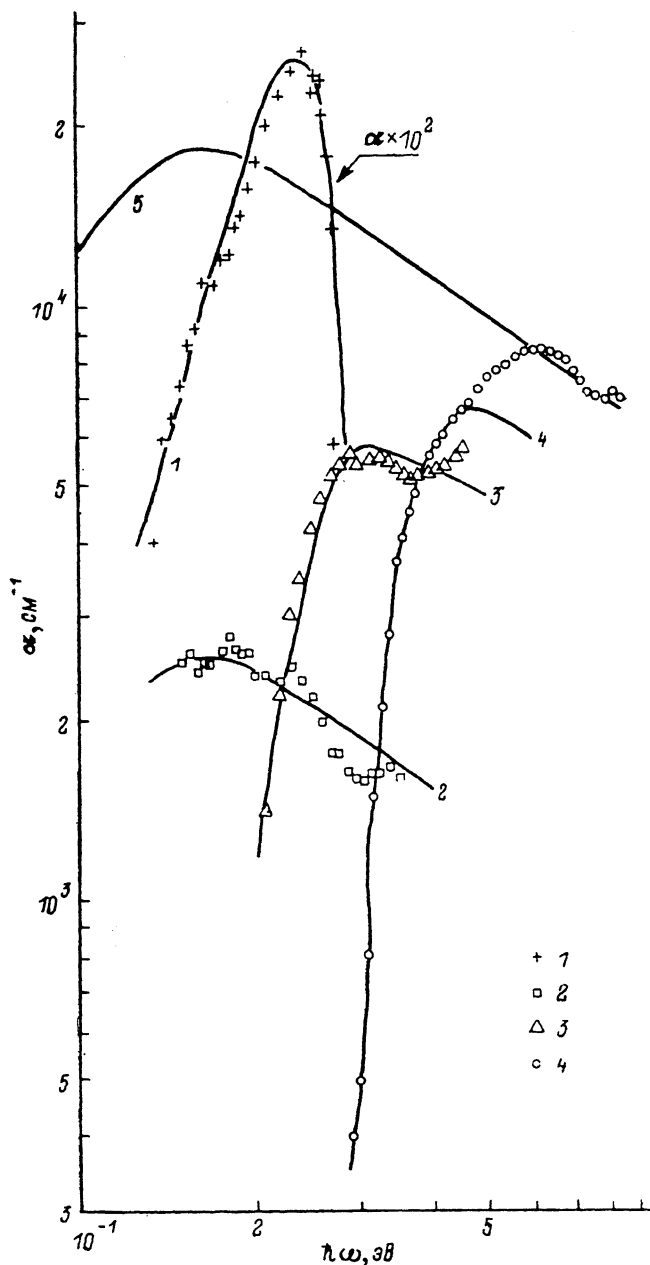


Рис. 2. Спектральные зависимости примесного поглощения в  $\text{PbSe}(\text{In}, \text{Cl})$ .

1—4 соответствуют обозначениям образцов на рис. 1; точки — эксперимент; линии — расчет: 1 — по формуле (1) работы [3] при  $E_F = 0.065$  эВ,  $E_0^0 \rightarrow 1 = 0.29$  эВ; 2—5 — по формуле (1) при  $E_F$ , эВ ( $E_0^*$ , эВ): 2 — (0.22) (0.11), 3 — 0.325 (0.08), 4 — 0.39 (0.02), 5 — 0.39 (0.28).

Полученный результат однозначно свидетельствует в пользу модели, предполагающей, что перезарядка примесных центров в  $\text{PbSe}(\text{In})$  при введении дополнительного донора сопровождается существенным понижением их энергии.

Авторы признательны Б. А. Волкову за интерес к работе.

## Список литературы

- [1] Гайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [2] Гайданов В. И., Мельник Р. Б., Германас Н. В. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 4. С. 726—728.
- [3] Беспалова Н. С., Вейс А. И., Прокофьева Л. В., Майлина Х. Р. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 11. С. 2091—2094.
- [4] Прокофьева Л. В., Гуриева Е. А., Жумаханов Ш. М., Константинов П. П., Майлина Х. Р., Равич Ю. И., Стильбанс Л. С. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 10. С. 1778—1782.
- [5] Драбкин И. А., Мойжес Б. И. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 4. С. 625—648.
- [6] Волков Б. А., Тугушев В. В. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 46. В. 5. С. 193—196.
- [7] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М., 1968. 383 с.

Ленинградский политехнический  
институт им. М. И. Калинина

Получена 13.01.1989  
Принята к печати 7.03.1989