

## Структура $DX$ -подобных центров в узкозонных полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ , легированных элементами III группы

© А.И. Белогорохов\*, И.И. Иванчик, З. Попович<sup>†</sup>, Н. Ромчевич<sup>†</sup>, Д.Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Физический факультет),  
119899 Москва, Россия

\*Государственный институт редких металлов,  
Москва, Россия

<sup>†</sup>Институт физики, Белградский университет,  
Белград, Югославия

(Получена 13 октября 1997 г. Принята к печати 11 ноября 1997 г.)

Проведены исследования структуры спектров инфракрасного отражения в субщелевой области теллурида свинца, легированного индием и галлием, и спектров комбинационного рассеяния  $PbTe(In)$ . В спектрах комбинационного рассеяния и отражения  $PbTe(In)$  наблюдаются особенности на частоте  $\omega_0 \simeq 120 \text{ см}^{-1}$ , амплитуда которых резко возрастает при температурах  $T$  ниже температуры появления задержанной фотопроводимости  $T_c \simeq 25 \text{ К}$ . Аналогичная особенность на частоте  $\omega_0 \simeq 155 \text{ см}^{-1}$  наблюдается и в  $PbTe(Ga)$ , причем резкий рост амплитуды особенности происходит при  $T > T_c \simeq 80 \text{ К}$ . Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в отличие от "классических"  $DX$ -центров в полупроводниках  $A^{III}B^V$  микроскопическая структура примесных центров в основном двухэлектронном ( $DX$ -подобном) состоянии соответствует не смещенному из узла решетки атому примеси, в то время как для метастабильного одноэлектронного примесного состояния атом примеси смещается из узла решетки.

### Введение

Проблема  $DX$ -центров в полупроводниках является предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований на протяжении более 20 лет. Основной характерной чертой этих примесных центров является сильное электрон-фононное взаимодействие, приводящее к появлению барьеров в конфигурационном пространстве между состояниями системы с различным числом локализованных электронов. Помимо этого, сильная поляризация кристаллической решетки в окрестности атома примеси приводит в некоторых случаях к реализации состояния с отрицательной энергией корреляции (*negative- $U$  centers*). Такое сочетание свойств ведет к появлению целого ряда необычных эффектов, в частности, задержанной фотопроводимости при низких температурах. Микроскопическая структура "классических"  $DX$ -центров, наблюдающихся в полупроводниках классов  $A^{III}B^V$  и  $A^{IV}B^{VI}$ , достаточно подробно исследована как экспериментально, так и теоретически [1].

В полупроводниках группы  $A^{IV}B^{VI}$ , по большей части узкозонных, примесные состояния имеют значительную специфику. Из-за большой диэлектрической проницаемости и малой эффективной массы носителей заряда примесные водородоподобные состояния имеют ничтожную энергию, и все наблюдающиеся уровни примесей и дефектов являются сильно локализованными и глубокими. До недавнего времени считалось, что в полупроводниках с узкой запрещенной зоной, в частности в материалах группы  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $DX$ -центры отсутствуют. Оказалось, однако, что свойства примесных центров, возникающих при легировании некоторых полупроводников группы  $A^{IV}B^{VI}$  примесями III группы, во многом аналогичны свойствам  $DX$ -центров. В частности, были обнаружены эффекты

стабилизации уровня Ферми, задержанной фотопроводимости и долговременной фотопамяти [2].

В то же время, в отличие от "классических", микроскопическая структура "DX-подобных" примесных центров была до последнего времени неизвестна. Результаты исследования спектров инфракрасного отражения и спектров комбинационного рассеяния, полученные в настоящей работе, позволяют сделать ряд важных выводов по указанному вопросу.

### Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы  $PbTe$ , легированные  $In$ , выращивались методом Бриджмена, а монокристаллы  $PbTe(Ga)$  — методом Чохральского. Количество примеси в образцах соответствовало условию стабилизации уровня Ферми на 70 мэВ выше дна зоны проводимости в  $PbTe(In)$  [3] и на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости в  $PbTe(Ga)$  [4]. Поверхность образцов подвергалась химико-механической полировке.

В работе проведены измерения спектров комбинационного рассеяния  $PbTe(In)$  при температурах от 5 до 300 К и спектров инфракрасного отражения  $PbTe(In)$  и  $PbTe(Ga)$  в диапазоне температур 10 ÷ 300 К.

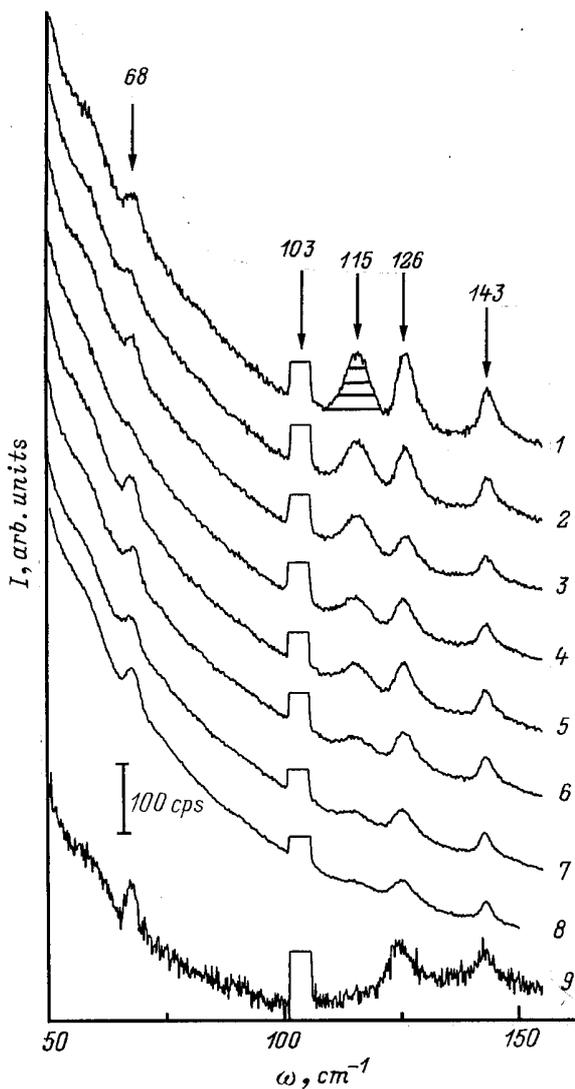
Комбинационное рассеяние света возбуждалось неполяризованным излучением аргонового лазера с длиной волны 488 нм (средняя мощность около 100 мВт). Для измерения спектров комбинационного рассеяния использовались монохроматор U-1000 Jobin Yvon с традиционной системой подсчета фотонов и монохроматор Dilor, оснащенный детектором с зарядовой связью. При использовании классической системы подсчета фотонов производилось усреднение приблизительно по 40 спек-

грам для каждой температуры. Образцы помещались в криостат замкнутого цикла с регулятором температуры, позволяющим охладить образец до 10 К.

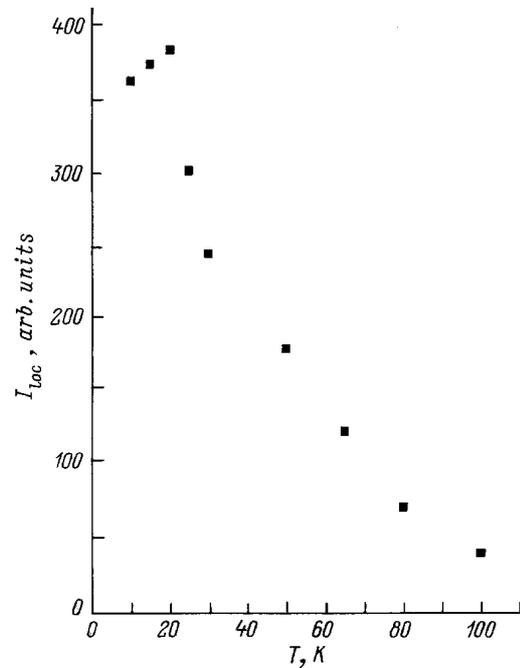
Спектры инфракрасного (ИК) отражения в диапазоне волновых чисел  $30 \div 650 \text{ см}^{-1}$  при температурах  $10 \div 300 \text{ К}$  измерялись с помощью спектрометра "Bruker" IFS 113v, оборудованного криостатом "Oxford Instruments".

## Экспериментальные результаты

Спектры комбинационного рассеяния монокристалла  $\text{PbTe} + 0.4 \text{ ат\% In}$  при температурах от 10 до 300 К приведены на рис. 1. Вообще говоря, моды комбинационного рассеяния 1-го порядка не являются активными в кубиче-



**Рис. 1.** Вид спектров комбинационного рассеяния  $\text{PbTe} + 0.4 \text{ ат\% In}$ . Температура  $T, \text{ К}$ : 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 25, 5 — 30, 6 — 50, 7 — 65, 8 — 100, 9 — 300. Числа со стрелками у кривых обозначают частоту соответствующей линии в  $\text{см}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности  $I_{\text{loc}}$  линии комбинационного рассеяния на частоте  $\omega_0 = 115 \text{ см}^{-1}$  от температуры.

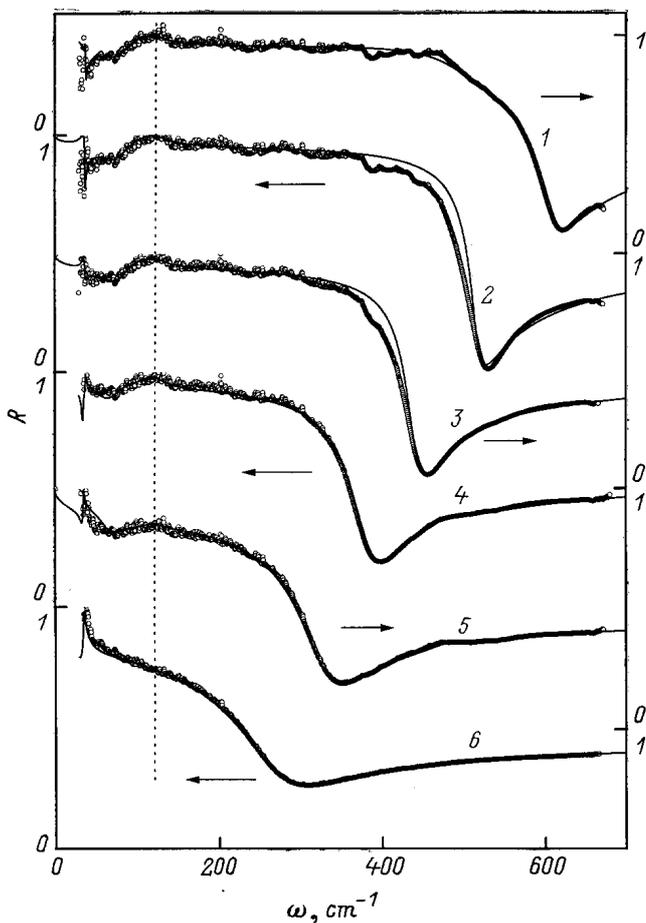
ческой гранецентрированной кристаллической решетке теллурида свинца. Моды, наблюдающиеся на 68, 126 и  $143 \text{ см}^{-1}$  при всех температурах от 10 до 300 К, связаны с влиянием тонкого слоя  $\text{TeO}_2$  на поверхности образца. Эти моды хорошо заметны и в других теллуридах [5,6]. Мощная линия комбинационного рассеяния на частоте  $103 \text{ см}^{-1}$  обусловлена плазменными колебаниями.

Наиболее интересной представляется мода на частоте  $\omega_0 \approx 115 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть выделена из фона только для температур ниже 100 К. По мере дальнейшего уменьшения температуры средняя интенсивность линии ( $I_{\text{loc}}$ ) растет, причем наиболее резкий подъем наблюдается при температуре  $T_c \approx 25 \text{ К}$  (рис. 2). Важно отметить, что величина  $T_c$  совпадает с критической температурой, ниже которой наблюдается эффект задержанной фотопроводимости в  $\text{PbTe(In)}$  [7].

Спектры инфракрасного отражения ( $R$ ) монокристалла  $\text{PbTe} + 0.4 \text{ ат\% In}$  в дальней ИК области представлены на рис. 3. Экспериментальные данные обозначены точками. Процедура численной оптимизации параметров с использованием стандартного плазмон-фононного дисперсионного соотношения для диэлектрической проницаемости вида [8]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)} - \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{TO}}\omega} \right], \quad (1)$$

(где  $\omega_{\text{TO}}$ ,  $\omega_{\text{LO}}$  — частоты поперечного и продольного оптических фононов соответственно,  $\omega_p$  — плазменная



**Рис. 3.** Спектры инфракрасного отражения  $PbTe + 0.4 \text{ ат\% In}$ .  $T, K$ : 1 — 10, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150, 5 — 200, 6 — 300. Точки — эксперимент, сплошные кривые — результаты процедуры численной оптимизации параметров с использованием дисперсионных соотношений (1), (2).

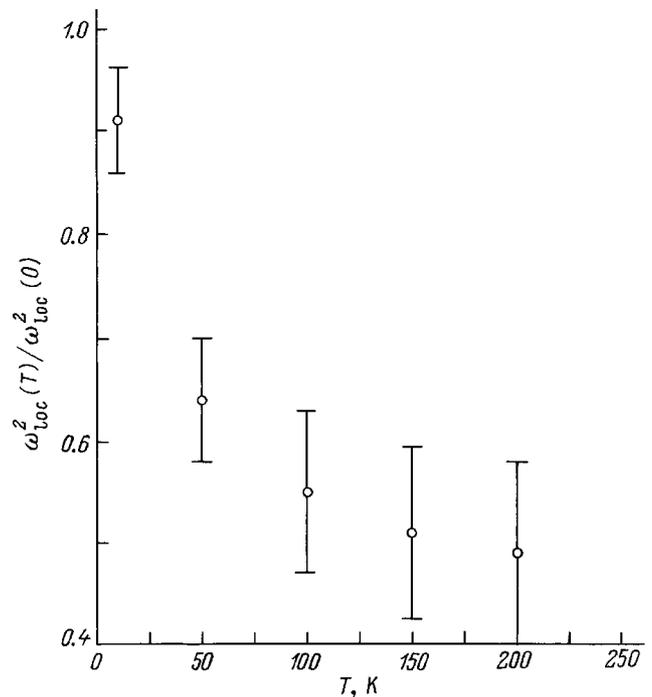
частота,  $\gamma_{\text{фо}}$  и  $\gamma_p$  — фоновый и плазменный факторы затухания соответственно,  $\epsilon_{\infty}$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость) не позволяет описать дополнительную структуру в спектрах отражения, наблюдающуюся в области частот  $\sim 120 \text{ см}^{-1}$  при температурах ниже 200 К. Для получения удовлетворительного согласия с экспериментальными данными в дисперсионное соотношение необходимо ввести дополнительный осциллятор вида

$$\frac{\omega_{\text{loc}}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - iG\omega}, \quad (2)$$

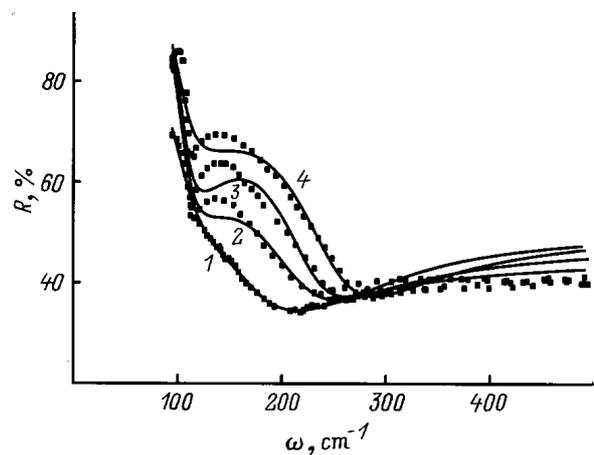
где  $\omega_0$  — характерная частота осциллятора,  $\omega_{\text{loc}}$  — величина, пропорциональная силе осциллятора,  $G$  — фактор затухания (сплошные кривые на рис. 3). Величина  $\omega_0 = 122 \text{ см}^{-1}$  практически не изменяется с температурой, в то время как  $\omega_{\text{loc}}$  (сила осциллятора) резко возрастает при температурах ниже 50 К (рис. 4). Сходная структура наблюдается и в спектрах дальне-

го инфракрасного отражения  $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(In)$  [9,10] и  $Pb_{0.9}Mn_{0.1}Te(In)$  [11] на той же частоте.

Аналогичная дополнительная структура обнаружена в спектрах инфракрасного отражения  $PbTe(Ga)$  (рис. 5). Отличие от случая  $PnTe(In)$  лишь численное: частота  $\omega_0 = 155 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{loc}}$  (сила осциллятора) резко возрастает при уменьшении температуры ниже  $T_c = 80 \text{ К}$  — критической температуры появления задержанной фотопроводимости в  $PnTe(Ga)$  (рис. 6).



**Рис. 4.** Зависимость приведенной силы осциллятора в виде  $\omega_{\text{loc}}^2(T)/\omega_{\text{loc}}^2(0)$  (см. соотношение (2)) от температуры для  $PbTe(In)$ .



**Рис. 5.** Вид спектров инфракрасного отражения  $PbTe + 0.4 \text{ ат\% Ga}$ .  $T, K$ : 1 — 300, 2 — 150, 3 — 70, 4 — 50. Точки — экспериментальные значения, сплошные кривые — результат процедуры численной оптимизации параметров с использованием дисперсионных соотношений (1), (2).

## Обсуждение результатов

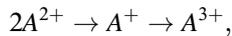
Легко заметить, что температурная зависимость интенсивности моды комбинационного рассеяния на частоте  $\omega_0$  в PbTe(In), показанная на рис. 2, имеет большое сходство с зависимостью силы осциллятора от температуры для инфракрасной активной моды на  $122 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 4). Более того, аналогичная структура на частоте  $155 \text{ см}^{-1}$  зарегистрирована в спектрах инфракрасного отражения теллурида свинца, легированного галлием.

По нашему мнению, природа дополнительных осцилляторов, проявляющихся в спектрах инфракрасного отражения и комбинационного рассеяния, а также в спектрах фотопроводимости [12] теллурида свинца, легированного элементами III группы — индием и галлием, связана с возбуждением локальных фононных мод вблизи атомов примеси. Действительно, прежде всего частоты, на которых наблюдаются осцилляторы, близки к частоте продольного оптического фонона в PbTe  $\omega_{LO} = 110 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, соотношение

$$\frac{\omega_0^2(\text{In})}{\omega_0^2(\text{Ga})} = \frac{m_{\text{Ga}}}{m_{\text{In}}} \quad (3)$$

для частот локальных мод в рамках простейшей модели, учитывающей лишь различие масс  $m_{\text{In, Ga}}$  примесных атомов индия и галлия, выполняется с удивительной точностью.

Возникает вопрос, какому зарядовому состоянию примесных атомов индия и галлия соответствует наблюдающаяся локальная мода колебаний. Известно [13], что элементы III группы замещают в основном атомы металла в сплавах на основе теллурида свинца. Однако нейтральное относительно решетки зарядовое состояние ( $2+$ ) атомов примеси оказывается метастабильным и распадается на донорно-акцепторные пары согласно реакции



т.е. эффективная энергия взаимодействия электронов на примесном центре отрицательна (negative-U centers) [13,14]. Данное обстоятельство приводит к эффекту стабилизации уровня Ферми в положении, соответствующему равенству полной многоэлектронной энергии состояний  $A^+$  и  $A^{3+}$  [14]. Дополнительное легирование другими донорами или акцепторами в такой ситуации сказывается лишь на изменении концентрации примеси в одно- и трехвалентном состояниях, но не на положении уровня Ферми. Таким образом, количество примесных атомов в состояниях  $A^+$  и  $A^{3+}$  по порядку величины соответствует общей концентрации примеси в образце  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Задержанная фотопроводимость, наблюдающаяся в указанных материалах при низких температурах  $T < T_c$ , не может существенно изменить соотношение между  $A^+$  и  $A^{3+}$ , поскольку концентрация неравновесных носителей заряда не превышает  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  [3,4]. В то же время экспериментальные данные указывают, что сила осциллятора, соответствующего

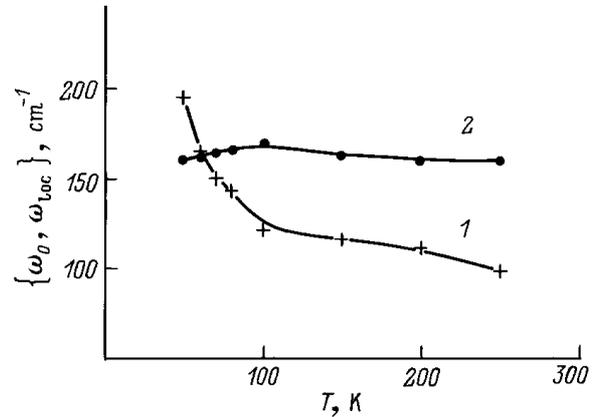


Рис. 6. Зависимость силы ( $\omega_{loc}$ ) (1) и частоты осциллятора (2) от температуры для PbTe(Ga).

локальной фононной моды, возрастает при понижении температуры более чем в 10 раз. Таким образом, наблюдаемая локальная мода, скорее всего, соответствует примесным центрам, находящимся в метастабильном состоянии  $A^{2+}$ , когда на примеси локализован только один электрон. Температура  $T_c$  определяется величиной барьера  $W$  в конфигурационном пространстве, отделяющего метастабильное примесное состояние от основного двухэлектронного  $A^+$ , поэтому при низких температурах, когда  $kT < W$ , в условиях инфракрасного фотовозбуждения происходит резкое увеличение заселенности центров  $A^{2+}$ .

Полученные экспериментальные данные дают основания для некоторых выводов о микроскопической структуре примесных центров в различных зарядовых состояниях. Прежде всего, несмотря на резкое возрастание амплитуды моды комбинационного рассеяния  $I_{loc}$  на частоте  $\omega_0 = 115 \text{ см}^{-1}$  при уменьшении температуры ниже  $T_c = 25 \text{ К}$ , величина  $I_{loc}$  все же значительно меньше характерных значений, отвечающих нарушению инверсной симметрии по всему объему кристалла. Следовательно, появление моды комбинационного рассеяния обусловлено, по всей вероятности, локальным нарушением симметрии инверсии. В то же время при высоких температурах  $T > 100 \text{ К}$  мода комбинационного рассеяния на частоте  $\omega_0 = 115 \text{ см}^{-1}$  неразличима на уровне фона. При этих температурах практически все примесные центры находятся в состояниях  $\text{In}^+$  и  $\text{In}^{3+}$ , из чего следует, что для указанных зарядовых состояний примеси локальные нарушения симметрии инверсии отсутствуют.

Еще одним аргументом, свидетельствующим о смещении атома примеси из центрально-симметричного положения для метастабильного зарядового состояния  $A^{2+}$ , является следующий. Соотношение (1) справедливо для локальных мод, связанных с примесными атомами индия и галлия. Поэтому учитывая, что индий замещает свинец в кристаллической решетке, можно было бы ожидать

$$\omega_0^2(\text{In})/\omega_{LO}^2 = m_{\text{Pb}}/m_{\text{In}}. \quad (4)$$

Простейшие вычисления показывают, однако, что соотношение (4) не выполняется. Указанное противоречие находит объяснение, если учесть, что атомы примеси, находящиеся в метастабильном состоянии, сдвинуты из центрально-симметричного положения. Это в свою очередь может привести к некоторому изменению силовых констант кристаллической решетки в окрестности примесного центра и к нарушению соотношения (4).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что состояния примеси  $A^+$  и  $A^{3+}$ , соответствующие двум электронам, локализованным на примеси, и пустому центру соответственно, отвечают центрально-симметричному положению примесного атома, в то время как для метастабильного состояния  $A^{2+}$ , соответствующего одному локализованному электрону, атом примеси оказывается смещенным из центра инверсии. Следовательно, ионизация каждого из электронов из основного двухэлектронного примесного состояния приводит к смещению атома примеси сначала в межузельное положение, а затем обратно в центр замещения. В результате формируются барьеры в конфигурационном пространстве между всеми состояниями системы с различным количеством локализованных электронов.

Для классических  $DX$ -центров в полупроводниках  $A^{III}B^V$  и  $A^{IV}B^{VI}$ , наоборот, основное двухэлектронное состояние примеси соответствует нецентральному положению атома, а в одноэлектронном и полностью ионизованном состоянии атом примеси находится в центрально-симметричном положении. Метастабильное одноэлектронное состояние является мелким и не отделено барьером от полностью ионизованного состояния примеси.

Указанное различие является принципиально важным. Для  $DX$ -подобных центров в  $A^{IV}B^{VI}$  оно позволяет неравновесным носителям заряда накапливаться в примесном метастабильном состоянии при низких температурах, приводят к появлению целого ряда сильных неравновесных эффектов: гигантского отрицательного магнитосопротивления [15], стимуляции квантовой эффективности [16] и других [2].

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 95-02-04658-а и № 96-02-16275-а и гранта РФФИ-ИНТАС № 95-1136.

## Список литературы

- [1] P.M. Mooney. *J. Appl. Phys.*, **67**, R1 (1990).
- [2] В.А. Акимов, А.В. Дмитриев, Д.Р. Хохлов, Л.И. Рябова. *Phys. St. Sol. (a)*, **137**, 9 (1993).
- [3] Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, К.Р. Курбанов, Л.И. Рябова, А.Т. Хасанов, Д.Р. Хохлов. *ФТП*, **17**, 1604 (1983).
- [4] Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, А.М. Гаськов, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. *ФТП*, **17**, 87 (1983).
- [5] A.S. Pine, G. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **4**, 356 (1971).
- [6] J.A. Cape, L.G. Hale, W.E. Tennant. *Surf. Sci.*, **62**, 639 (1977).
- [7] Б.М. Вул, И.Д. Воронова, Г.А. Калужная, А.Т. Мамедов, Т.Ш. Рагимова. *Письма ЖЭТФ*, **29**, 21 (1979).

- [8] S.W. McKnight, M.K. El-Rayess. *Sol. St. Commun.*, **49**, 1001 (1984).
- [9] N. Romcevic, Z.V. Popovic, D.R. Khokhlov, A.V. Nikorich, W. Koenig. *Phys. Rev. B*, **43**, 6712 (1991).
- [10] N. Romcevic, Z.V. Popovic, D.R. Khokhlov. *J. Phys: Condens. Matter*, **4**, 4323 (1992).
- [11] N. Romcevic, Z.V. Popovic, D.R. Khokhlov, W. Koenig. *Infr. Phys. Technol.*, **38**, 117 (1997).
- [12] А.И. Белогорохов, И.И. Иванчик, С.В. Пономарев, Е.И. Слынько, Д.Р. Хохлов. *Письма ЖЭТФ*, **63**, 342 (1996).
- [13] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. *ФТП*, **15**, 625 (1981).
- [14] D.R. Khokhlov, В.А. Volkov. *Proc. 23 Int. Conf. Phys. Semicond.* (Berlin, Germany, July 21–26, 1996) ed. by M. Scheffer, R. Zimmermann [World Sci., **4**, 2941 (1996)].
- [15] Б.А. Акимов, А.В. Никорич, Д.Р. Хохлов, С.Н. Чесноков. *ФТП*, **23**, 668 (1989).
- [16] В.А. Акимов, Д.Р. Хохлов. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, S349 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

## Structure of the $DX$ -like centers in the narrow-gap IV–VI semiconductors doped with the group III elements

A.I. Belogorokhov\*, I.I. Ivanchik, Z. Popović†, N. Romčević†, D.R. Khokhlov

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

\*Institute of Rare Metals,  
Moscow, Russia

†Institute of Physics, University of Belgrade,  
Belgrade, Yugoslavia

**Abstract** We have investigated the structure of infrared reflection spectra in the sub-bandgap region for lead telluride doped with indium and gallium, and Raman spectra of PbTe(In). An additional structure appears in the infrared and Raman spectra of PbTe(In) at the frequency  $\omega_0 \simeq 120 \text{ cm}^{-1}$ . Its amplitude drastically grows when the temperature is lowered below  $T_c \simeq 25 \text{ K}$  — the critical temperature for the appearance of the persistent photoconductivity effect in PbTe(In). An analogous structure is observed in PbTe(Ga) reflection spectra at  $\omega_0 \simeq 155 \text{ cm}^{-1}$ .

Fax: +7–(095)–932–8876 (Dmitriy Khokhlov)

E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.su (Dmitriy Khokhlov)