

Оптическое поглощение в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-X}\text{In}_X\text{Te}$ ($X = 0.001-0.005$)

© А.Н. Вейс

Санкт-Петербургский технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 18 июня 2001 г. Принята к печати 20 июня 2001 г.)

Исследованы спектральные зависимости коэффициента поглощения в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-X}\text{In}_X\text{Te}$ ($X = 0.001-0.005$) при $T = 300$ К. Выявлены асимметричные полосы дополнительного поглощения α_0 и α_1 , обладающие резкими красными границами. Определены оптические энергии локализованных уровней и их полуширина. Высказаны предположения об их природе.

В последнее время значительно возрос интерес к изучению особенностей энергетического спектра и свойств $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$, легированного индием [1–8]. В этих исследованиях были обнаружены новые эффекты, для объяснения которых были привлечены представления о прыжковой проводимости по примесным состояниям индия, а также о самокомпенсации донорного действия примеси. Эти эффекты должны сопровождаться существенными изменениями в энергетическом спектре $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-X}\text{In}_X\text{Te}$. Такие изменения могли бы быть обнаружены при исследовании спектров оптического поглощения в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-X}\text{In}_X\text{Te}$. Однако подавляющая часть результатов, содержащихся в [1–8], была получена при помощи электрофизических методов исследований, а возможности оптических методов в полной мере использованы не были. О характере возможных изменений в энергетическом спектре $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-X}\text{In}_X\text{Te}$, возникающих в условиях прыжковой проводимости или вследствие самокомпенсации донорного действия примеси, невозможно судить и на основании имеющихся в литературе данных [9,10] об оптических свойствах $\text{Pb}_{1-Y}\text{Sn}_Y\text{Te}:\text{In}$. Эти данные не полны, а интерпретация их противоречива.

Поэтому в настоящей работе было выполнено исследование спектральных зависимостей коэффициента поглощения α в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-X}\text{In}_X\text{Te}$ с низкими концентрациями свободных электронов с целью изучения особенностей его энергетического спектра.

Использованные в работе образцы были приготовлены методом горячего прессования. Методика приготовления и отжига образцов детально описана в [2]. Концентрация индия в шихте X не превышала 0.005. При таких концентрациях введенного индия, согласно [11], можно не опасаться заметного влияния вводимой примеси на такие параметры энергетического спектра $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$, как ширина запрещенной зоны E_g и эффективные массы свободных носителей тока. Холловские концентрации электронов n_H в исследованных образцах не превосходили $3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Все эксперименты выполнены при $T = 300$ К.

Некоторые из полученных в работе результатов представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ исследованных твердых растворов присутствуют две полосы дополнительного поглощения α_0 и α_1 с резки-

ми красными границами, расположенными при энергиях квантов $\hbar\omega$, равных ≈ 0.09 и ≈ 0.05 эВ. Несимметричная форма зависимостей $\alpha_0(\hbar\omega)$ и $\alpha_1(\hbar\omega)$, а также наличие красных границ у обеих составляющих дополнительного поглощения позволяют считать, что эти полосы обусловлены оптическими переходами электронов из локализованных состояний E_0 и E_1 , расположенных в запрещенной зоне, в разрешенные состояния зоны проводимости (см. энергетическую схему на рис. 1).

Энергетическое положение уровней, ответственных за появление особенностей α_0 и α_1 в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$, было определено при помощи расчета коэффициента дополнительного поглощения. Для этого частотные зависимости $\alpha_0 + \alpha_1$ были выделены из экспериментальных кривых посредством вычитания экстраполированного в коротковолновую область поглощения свободными носителями тока. В качестве примера на рис. 1 представлены полученные таким образом результаты для образца с $X = 0.005$.

Расчет спектральных зависимостей $\alpha_0 + \alpha_1$ был выполнен по формуле (2) работы [12], позволяющей найти энергетическое положение локализованных центров и оценить полуширину примесных полос Γ . Необходимые для расчета величины энергий Ферми E_F были определены в рамках кейновской модели непараболичности по формуле (6.27) работы [13]. При этом были использованы параметры энергетического спектра $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$, взятые из [7]. Корректность использования указанных параметров была подтверждена посредством анализа зависимостей $\alpha(\hbar\omega)$ в области края фундаментальной полосы. Оказалось, что величины коэффициента поглощения в исследованных образцах в области края фундаментальной полосы соответствуют имеющимся экспериментальным данным для "чистого" $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, без индия [14], а ширина запрещенной зоны в них составляет 0.20 ± 0.01 эВ.

Результаты расчета зависимостей $\alpha_0(\hbar\omega)$ и $\alpha_1(\hbar\omega)$ представлены на рис. 1 кривыми 6–8. Хорошее согласие между результатами расчета и экспериментальными точками позволило определить величины энергий E_0^{opt} и E_1^{opt} и оценить полуширину полос Γ_0 и Γ_1 . Оказалось, что в исследованных образцах величины E_0^{opt} и E_1^{opt} составляют $-(0.09 \pm 0.01)$ и $-(0.050 \pm 0.005)$ эВ соответственно, а полуширина локализованных полос Γ_0 и Γ_1 не превы-

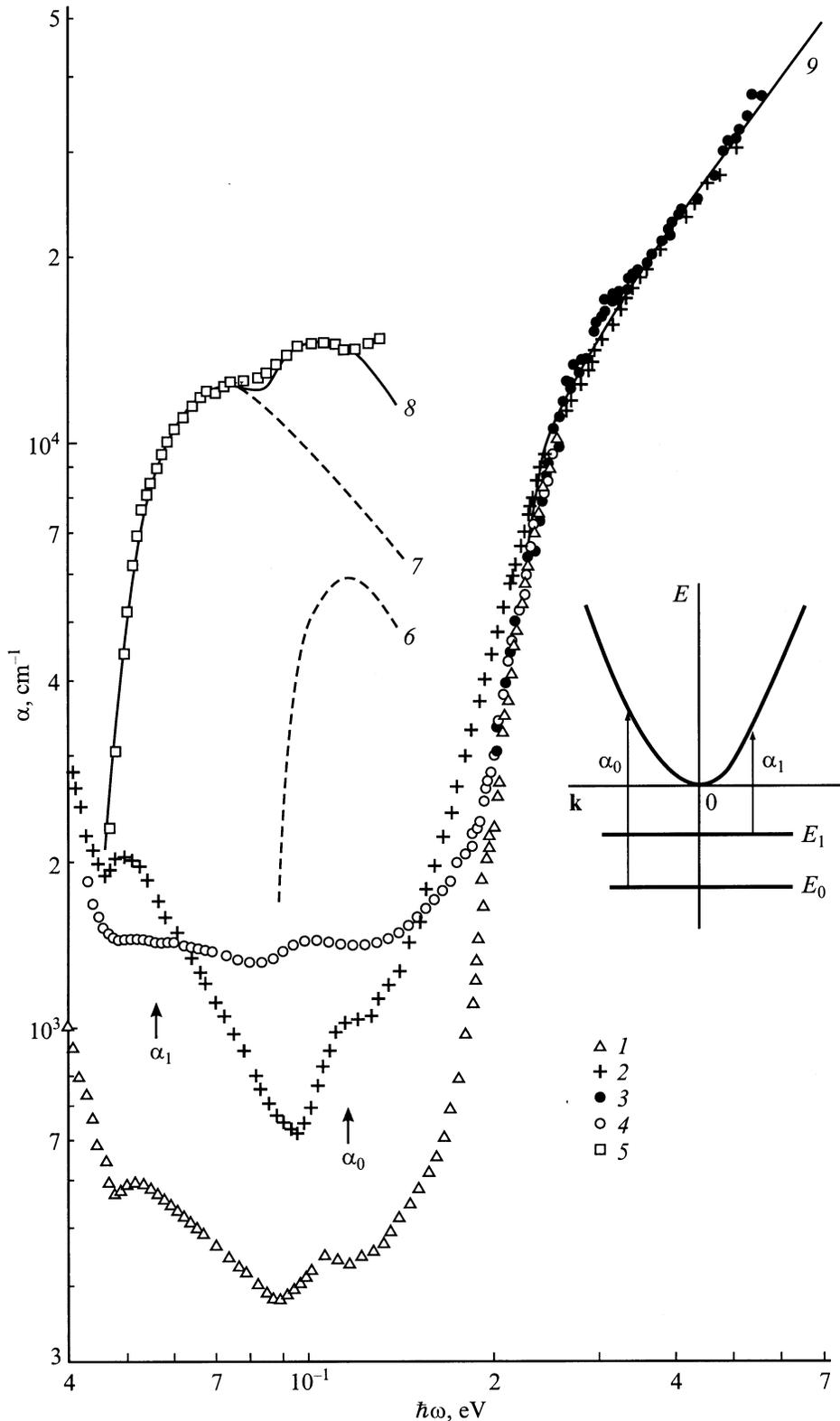


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ при $T = 300\text{ K}$. $X(n_{\text{H}}^* \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3})$: 1 — 0.001 (2.1), 2 — 0.003 (3.6), 3, 4 — 0.005 (1.7); толщина образцов $d, \mu\text{m}$: 1 — 8.9, 2 — 3.4, 3 — 2.6, 4 — 5.7. Спектр дополнительного поглощения в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{Te}$. Точки (5) — эксперимент, линии — расчет по формуле (2) работы [12] при $E_0^{\text{opt}} = 0.09\text{ эВ}$, $E_1^{\text{opt}} = 0.05\text{ эВ}$, $\Gamma_0 = \Gamma_1 = 8\text{ мэВ}$: 6 — $\alpha_0(\hbar\omega)$, 7 — $\alpha_1(\hbar\omega)$, 8 — $\alpha_0 + \alpha_1$. Для зависимостей 5–8 значения α увеличены в 10 раз. 9 — экспериментальные данные [14] для “чистого” $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, без индия. На вставке — энергетическая схема $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$. Стрелками обозначены наблюдаемые оптические переходы, связанные с перезарядкой локализованных состояний E_0 и E_1 .

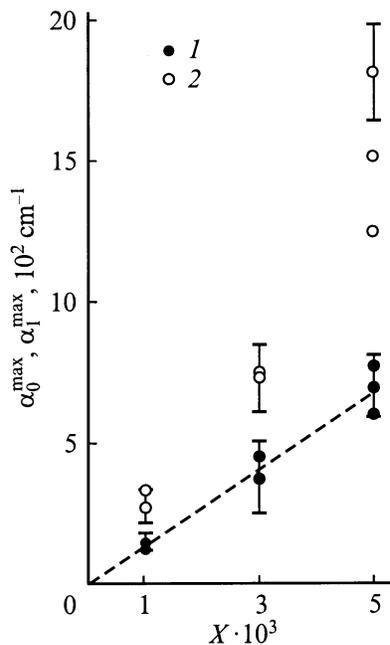


Рис. 2. Зависимости интенсивности полос дополнительного поглощения α_0^{\max} (1) и α_1^{\max} (2) от содержания индия X в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ при $T = 300 \text{ K}$.

шает 8 мэВ. Отметим, что уширение примесных полос в твердых растворах по сравнению с их шириной в бинарных халькогенидах свинца наблюдалось и ранее, в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}:\text{In}$ [12] и в $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x:\text{Tl}$ [15] и связывалось с влиянием неэквивалентности кристаллического окружения дефекта. При помощи расчета удалось оценить и величины интенсивностей полос α_0 и α_1 . Соответствующие данные показаны на рис. 2.

Переходя к обсуждению возможной природы особенностей, наблюдаемых в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ исследованных твердых растворов, прежде всего отметим, что полосы α_0 в $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}$ ранее не наблюдались. Их интенсивность, как это следует из рис. 2, растет пропорционально количеству индия в шихте X . Поэтому полосы α_0 естественно связать с оптической перезарядкой индия. В пользу такого предположения свидетельствуют и результаты, представленные на рис. 3. На этом рисунке показаны зависимости энергетического положения примесного уровня индия E_0 в $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}:\text{In}$ от содержания олова Y в шихте, полученные на основании исследования оптического поглощения (E_0^{opt}) и явлений переноса (E_0^{therm}). Значение E_0^{opt} в PbTe , представленное на этом рисунке, получено посредством линейной экстраполяции экспериментальных данных [16] для образцов с электронным типом проводимости из высокотемпературной области к $T = 300 \text{ K}$. Корректность подобной экстраполяции установлена в [16]. Значения E_0^{therm} , приведенные на рис. 3, взяты из работ [11,17] и относятся к 0 К. Из рис. 3 видно, что скорости изменения E_0^{opt} и E_0^{therm} с составом в $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}$ близки и составляют $dE_0/dY \approx 0.3$.

В отличие от уровня E_0 , уровень E_1 в $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}$ не наблюдался ранее ни в оптических экспериментах, ни при изучении явлений переноса. Поэтому предположения о возможной природе полос α_1 , обнаруженных в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$, в первую очередь должны основываться на особенностях свойств изучаемого материала. В этой связи необходимо отметить следующее. Анализ величин холловских концентраций электронов n_H показывает, что донорные центры индия в исследованных образцах могут быть не единственными.

Действительно, в примесной полосе индия в соответствии с данными [18] содержится по два состояния на каждый атом примеси. Поэтому независимо от величины электронной корреляционной энергии U на примесном центре индия при $U \leq 0$ [18], в отсутствие дополнительных доноров и акцепторов, величины E_F не могут превосходить значения E^{therm} . Величина E_0^{therm} в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ может быть оценена в предположении, что разность $|E_0^{\text{opt}} - E_0^{\text{therm}}|$ в $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}:\text{In}$ не зависит от Y и составляет, как и в $\text{PbTe}:\text{In}$, 0.045 эВ [16]. В таком случае величина E_0^{therm} в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ должна составлять -0.045 эВ , а холловские концентрации электронов не должны превышать $n_H^* = 2.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Отметим, что приведенная выше оценка E_0^{therm} в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ соответствует данным [1], где было показано, что величины E_0^{therm} в изучаемых твердых растворах при $T = 300 \text{ K}$ составляют -0.05 эВ .

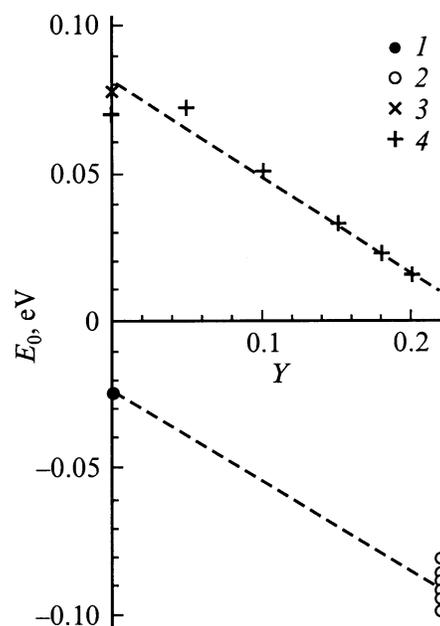


Рис. 3. Зависимости энергетического положения примесного уровня E_0 , связанного с индием, в $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}:\text{In}$ от содержания олова Y в шихте, полученные на основании анализа данных по исследованию оптического поглощения (1,2) и явлений переноса (3,4). 1 — данные настоящей работы, 2 — [16], 3 — [17], 4 — [11]. $T, \text{ K}$: 1,2 — 300, 3 — 4.2, 4 — 0.

Если обратиться к величинам n_H в исследованных образцах, то можно видеть, что n_H в $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{0.997}In_{0.003}Te$ ($n_H = 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) существенно выше, чем n_H^* . Отмеченное несоответствие между n_H и n_H^* может быть следствием двух причин. Во-первых, можно предполагать, что примесь индия в $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-X}In_XTe$ находится в двух зарядовых состояниях: In^- и In^0 (здесь и далее в обозначениях [18]). В рамках такой интерпретации экспериментальных данных, в соответствии с результатами [19], полоса α_0 должна быть связана с процессом оптической перезарядки индия $In^- \rightarrow In^0$, а $\alpha_1 - In^0 \rightarrow In^+$. Во-вторых, все исследованные образцы могут быть самокомпенсированными. Согласно [1], компенсация донорного действия индия осуществляется за счет образования вакансий в подрешетке металла V_m . При этом следует учесть, что индий был введен в исследованные образцы в виде примеси замещения. Поэтому можно предполагать, что вакансии в подрешетке металла могут возникать не только в виде дефектов по Шоттки, но и в виде дефектов по Френкелю. В таком случае в исследованных образцах может появиться заметная по величине концентрация межузельного металла, который, как известно [20], является однократным донором. В этом случае полоса α_1 может быть связана либо с межузельным металлом, либо с комплексами, включающими межузельный металл.

Полученные к настоящему времени данные не позволяют отдать предпочтение какому-либо из высказанных выше предположений. В пользу первого из них свидетельствует возрастание интенсивности полос α_1 при увеличении X . В пользу второго — отсутствие корреляции между интенсивностью полос α_1 и величинами E_F .

Автор признателен С.А. Немову за предоставленные для исследований образцы.

Список литературы

- [1] С.А. Немов, Ю.И. Равич, М.К. Житинская, В.И. Прошин. ФТП, **26**, 1493 (1992).
- [2] С.А. Немов, Ю.И. Равич, А.В. Березин, В.Э. Гасумянц, М.К. Житинская, В.И. Прошин. ФТП, **27**, 299 (1993).
- [3] Ю.И. Равич, С.А. Немов, В.И. Прошин. ФТП, **29**, 1448 (1995).
- [4] Т.Г. Абайдулина, С.А. Немов, В.И. Прошин, Ю.И. Равич. ФТП, **30**, 2173 (1996).
- [5] С.А. Немов, В.И. Прошин, Т.Г. Абайдулина. ФТП, **30**, 1285 (1996).
- [6] С.А. Немов, В.И. Пришвин, Ю.И. Равич. ФТП, **30**, 2173 (1996).
- [7] А.Н. Вейс, С.А. Немов. ФТП, **32**, 1047 (1998).
- [8] С.А. Немов, В.Э. Гасумянц, В.И. Прошин, Ю.И. Равич. ФТП, **34**, 926 (2000).
- [9] И.А. Драбкин, Ю.Я. Елисева, Г.Ф. Захарюгина, И.В. Нельсон, Ю.И. Равич. ФТП, **8**, 1947 (1974).
- [10] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, Ю.И. Равич, И.А. Рябцева, Ю.И. Уханов. ФТП, **10**, 104 (1976).
- [11] Н.А. Ерасова, Б.А. Ефимова, Г.Ф. Захарюгина, В.И. Кайданов. Неорг. матер., **14**, 870 (1978).
- [12] Т.В. Бочарова, А.Н. Вейс, Н.А. Ерасова, В.И. Кайданов. ФТП, **16**, 1462 (1982).
- [13] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца: PbTe, PbSe, PbS (М., Наука, 1968).
- [14] И.А. Драбкин, Л.Я. Морговский, И.В. Нельсон, Ю.И. Равич. ФТП, **6**, 1323 (1972).
- [15] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, С.А. Немов. ФТП, **14**, 1054 (1980).
- [16] А.Н. Вейс, С.А. Немов. ФТП, **16**, 1130 (1982).
- [17] В.Г. Голубев, Н.И. Гречко, С.Н. Лыков, И.А. Черник. ФТП, **11**, 1704 (1977).
- [18] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [19] С.А. Рыков. Автореф. докт. дис. (СПб., Изд-во СПбГТУ, 1999).
- [20] H. Heinrich. Proc. Int. Summer School on Narrow-Cap Semiconductors: Physics and Applications (Nimes, France, 1979) p. 407.

Редактор Л.В. Беляков

Optical absorption in $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-X}In_XTe$ ($X = 0.001-0.005$)

A.N. Veis

St.Petesburg State Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia

Abstract The spectral dependencies of the absorption coefficient of a $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-X}In_XTe$ ($X = 0.001-0.005$) were investigated at $T = 300 \text{ K}$. Asymmetric additional absorption bands α_0 and α_1 , characterized by sharp red edges, were observed. The optical energies of localized levels and their half-widths were determined. Assumptions on the nature of peculiarities observed were formulated.