

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЙ ЗАХВАТ И ПАРАМЕТРЫ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОГО ЦЕНТРА В $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} : \text{In}$

И.И.Засавицкий, Б.Н.Мацонашвили, О.А.Панкратов, В.Т.Трофимов

Спектр кинетика фотопроводимости (ФП) $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} : \text{In}$ при низких ($< 30 \text{ K}$) температурах свидетельствуют о двухэлектронном захвате на ян-теллеровский центр (ЯТЦ). Определены значения параметров ЯТЦ.

Вакансия халькогена в полупроводниках $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ создает в зоне проводимости дублетный уровень Γ_8^- , который подвержен ян-теллеровской неустойчивости при изменении зарядового состояния дефекта¹. Первое прямое доказательство перестройки ян-теллеровского центра (ЯТЦ) было получено в опытах по оптическому гашению фотопроводимости (ФП) в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} : \text{In}$, когда энергия кванта намного превышала ширину запрещенной зоны²⁻⁴. Результаты измерений качественно удалось объяснить в рамках одноэлектронного захвата на ЯТЦ, хотя теория⁵ указывала на возможность захвата двух и более электронов. В настоящей работе сообщается о наблюдении двухэлектронного захвата на ЯТЦ и о численных значениях параметров ЯТЦ.

Изучались спектр и кинетика ФП эпитаксиальных слоев $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} : \text{In} / \text{BaF}_2$ ($x \cong 0, 23$) с концентрацией индия 10^{19} см^{-3} в широком интервале энергий (0,03 – 2 эВ) как в присутствии фонового излучения, так и без фона. На рис. 1 показан вид сигнала ФП при $T = 14 \text{ K}$. Возбуждение осуществлялось модулированным излучением глобара через монохроматор с интенсивностью в импульсе $\sim 10^{14}$ фотон/см² в присутствии фонового излучения с $T_{\text{ф}} = 300 \text{ K}$. Интенсивность фона $\sim 5 \cdot 10^{15}$ фотон/см² с в спектральном диапазоне 3 – 7 мкм. При энергии фотона $h\nu \lesssim 240 \text{ мэВ}$ наблюдается только положительный сигнал ФП с временем релаксации $\sim 1 \text{ мс}$, при $h\nu > 620 \text{ мэВ}$ – только отрицательный сигнал ФП с временем релаксации $\sim 10 \text{ мс}$. В интервале энергий $240 < h\nu < 620 \text{ мэВ}$ положительный и отрицательный сигналы ФП сосуществуют. Сосуществование положительного и отрицательного сигналов наблюдалось также при возбуждении импульсным излучением лазера YAG : Er с $h\nu = 422 \text{ мэВ}$. При $T > 30 \text{ K}$ наблюдался только положительный сигнал ФП при любых $h\nu$.

На рис. 2 показана спектральная зависимость стационарного сопротивления образца $R(h\nu)$ при $T = 4,2 \text{ K}$ в отсутствии фона. Возбуждение осуществлялось полупроводниковыми лазерами в непрерывном режиме с различной длиной волны излучения и интенсивностью $\sim 10^{17}$ фотон/см² с. При $h\nu < 54 \text{ мэВ}$ темновое сопротивление образца R_T не изменяется. Стационарное $R(h\nu)$ достигается за время $\sim 1 \text{ мин}$, которое определяется интенсивностью возбуждения. При выключении возбуждения происходит неэкспоненциальная релаксация ФП с временем, превышающим 10 часов.

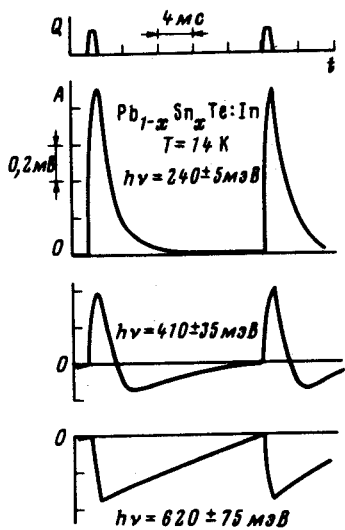


Рис. 1

Рис. 1. Сигнал ФП эпитаксиального слоя $n\text{-Pb}_{0.77}\text{Sn}_{0.23}\text{Te}:\text{In}$ при $T = 14\text{ K}$ и возбуждении импульсно-модулированным излучением гомогенного лазера. $T_{\text{Ф}} = 300\text{ K}$

Рис. 2. Бесфононовая спектральная зависимость стационарного сопротивления образца $R(h\nu)$ при $T = 4,2\text{ K}$

Рис. 3. Энергетический спектр ЯТЦ. Слева показаны края зон. Пунктирами показана перестройка электронных уровней при захвате электронов на ЯТЦ

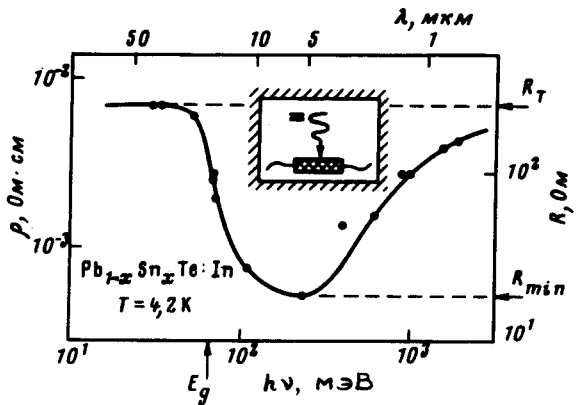


Рис. 2

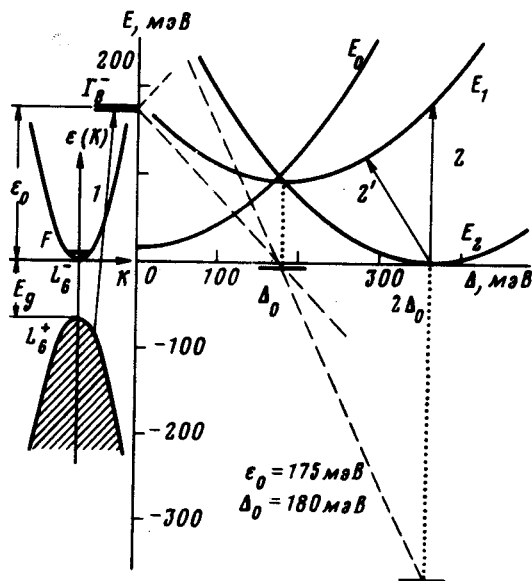


Рис. 3

В качестве исходного можно выбрать также низкоомное состояние образца с $R = R_{\text{min}}$, получаемое предварительной засветкой вторым лазером с $h\nu_0 = 240\text{ meV}$. Тогда при $h\nu < 240\text{ meV}$ происходит медленный переход к стационарному $R(h\nu)$, аналогичный релаксации в отсутствие возбуждения. При $h\nu > 240\text{ meV}$ стационарное $R(h\nu)$ достигается быстро — за время $\sim 1\text{ min}$, определяемое интенсивностью возбуждения. В этом случае происходит частичное гашение ранее возбужденной ФП.

Сосуществование положительного и отрицательного сигналов ФП (рис. 1) в широком интервале энергий $h\nu$ является принципиально новым фактом, свидетельствующим о многоэлектронной структуре ЯТЦ. В случае одноэлектронного захвата такое сосуществование невозможно, поскольку переходы между состояниями E_0 (без электрона) и E_1 (с одним локализованным электроном) могут приводить только к положительному или отрицательному сигналу ФП. Если же в основном состоянии ЯТЦ локализованы два электрона (состояние E_2), кинетика релаксации ФП может иметь вид показанный на рис. 1 за счет неравновесного заполнения возбужденного состояния E_1 .

На рис. 3 показана энергетическая диаграмма ЯТЦ. Роль конфигурационной координаты играет параметр Δ , характеризующий расщепление дублета Γ_8^- . Полная энергия системы с

$n=0, 1, 2$ локализованными и $(2-n)$ свободными электронами равна:

$$E_n(\Delta) = \Delta^2 / 2\Delta_0 + n(\epsilon_0 - \Delta) + (2-n)F + U_n,$$

где $\Delta^2 / 2\Delta_0$ — упругая энергия, ϵ_0 — энергия дублета Γ_8^- , F — уровень Ферми, $U_2 = e^2 / \kappa r \sim \sim 8$ мэВ — кулоновское отталкивание двух электронов, локализованных на ЯТЦ ($U_n = 0$ при $n = 0, 1$), $r \sim 10 \text{ \AA}$ — радиус связанного состояния⁶, $\kappa \sim 180$ — диэлектрическая проницаемость с учетом пространственной дисперсии. Равновесное состояние ЯТЦ с n электронами соответствует значениям конфигурационной координаты $\Delta_n = n\Delta_0$.

В отсутствии фона при $T = 4,2 \text{ К}$ все ЯТЦ находятся в состоянии E_2 . При этом измеренная остаточная концентрация электронов равна $n \cong 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($F = 5$ мэВ) и связана с превышением числа электронов в зоне проводимости над числом свободных состояний на ЯТЦ. То, что в этих условиях заполнены все ЯТЦ, подтверждается также отсутствием отрицательного сигнала ФП без фоновой засветки образца. Из зависимости концентрации электронов от температуры ($20 - 77 \text{ К}$) определены энергия активации $E_t \sim 3$ мэВ и положение минимума полной энергии $E_2 \sim 2E_t$.

Проанализируем спектральную зависимость $R(h\nu)$ (рис. 2). Излучение с $h\nu < \epsilon_0 + E_g$ вызывает оптические переходы 2 и 2', переводящие ЯТЦ в возбужденное состояние E_1 . При этом один электрон переходит в зону проводимости (положительный сигнал ФП). Состояние E_1 может релаксировать в E_2 и E_0 через небольшие потенциальные барьеры w_{12} и w_{10} порядка нескольких мэВ. Величины w_{12} и w_{10} зависят от параметров ЯТЦ и энергии Ферми. При $\Delta_0 > \epsilon_0 - F$ барьер $w_{10} > 0$ и увеличивается с ростом F , а барьер w_{12} зависит от $F - U$ и при типичных значениях последних находится в пределах $0 \leq w_{12} \leq w_{10}$, уменьшаясь с ростом F . Релаксация E_1 в метастабильное состояние E_0 приводит к накоплению электронов в зоне проводимости и определяет стационарное значение $R(h\nu)$. Значению R_{min} на рис. 2 соответствует максимальное заселение состояния E_0 , находящегося в динамическом равновесии с состояниями E_1 и E_2 . Вероятность перехода 2' максимальна при $\Delta = \text{const}$ (переход 2). С ростом энергии кванта $h\nu$ эта вероятность уменьшается, а при $h\nu > \epsilon_0 + E_g$ появляются переходы 1, соответствующие захвату электрона на ЯТЦ (переход ЯТЦ из состояния E_0 в E_1). Поскольку образующаяся при этом дырка валентной зоны рекомбинирует с электроном зоны проводимости за время $< 10^{-7} \text{ с}$ ^{2, 3}, то по существу переход 1 является обратным по отношению к переходам 2' и 2. Далее, благодаря указанному выше соотношению между барьерами w_{10} и w_{12} , происходит локализация второго электрона. При $h\nu > 240$ мэВ двухэлектронный захват доминирует над процессами 2', что приводит к росту $R(h\nu)$ с энергией кванта (рис. 2). Этот же процесс определяет отрицательный сигнал ФП (рис. 1).

Поясним теперь, как возникает сосуществование сигналов положительной и отрицательной ФП в едином процессе релаксации (рис. 1). Фоновое излучение ($h\nu \lesssim 0,2 \text{ эВ}$) переводит электроны с ЯТЦ в зону проводимости²⁻⁴, создавая при низкой температуре образца некоторое количество свободных ЯТЦ (состояние E_0). Поэтому в присутствии фона достаточно интенсивный импульс лазера с $h\nu \gtrsim \epsilon_0 + E_g$ наряду с переходами 2' вызывает переходы 1. Если обозначить число переходов 2' через n_+ , а число переходов 1 через n_- , то в результате возникают $(n_+ + n_-)$ ЯТЦ в состоянии E_1 и $(n_+ - n_-)$ свободных электронов. При $n_+ > n_-$ это соответствует начальному положительному всплеску ФП. Благодаря тому, что $w_{10} > w_{12}$, релаксация неравновесного состояния E_1 идет преимущественно с захватом свободного электрона. После перехода всех $(n_+ + n_-)$ ЯТЦ в состояние E_2 , число свободных электронов уменьшается на $2n_-$, что соответствует переходу от положительного к отрицательному сигналу ФП. Последующая релаксация происходит благодаря фоновой подсветке. Поскольку при увеличении $h\nu$ вероятность переходов 1 растет за счет увеличения плотности состояний в валентной зоне, а вероятность переходов 2' падает из-за принципа Франка — Кондона, то, начиная с энергии $h\nu > 0,6 \text{ эВ}$, уже изначально $n_- > n_+$, и наблюдается только отрицательный сигнал ФП. Этот эффект наблюдается вплоть до $h\nu \cong 3,7 \text{ эВ}$ ³.

Таким образом, модель двухэлектронного захвата на ЯТЦ объясняет спектральную зависимость и кинетику релаксации ФП в широком интервале энергий. Определены параметры ЯТЦ: $\epsilon_0 = 175$ мэВ и $\Delta_0 = 180$ мэВ. С помощью этих параметров вычислены барьеры, разделяющие состояния E_0, E_1, E_2 . При этом величина барьера, определяющего термическую релаксацию из состояния E_0 в E_2 , превышает измеренное нами значение ~ 40 мэВ. Это расхождение можно было бы устранить, увеличивая значение параметра U_2 , что нам, однако, представляется необоснованным. Вероятнее, изменение зарядового состояния ЯТЦ сопровождается изменением упругой константы Δ_0 . Кроме того, на вид энергетической диаграммы рис. 3 может влиять синглетное состояние Γ_6 , которое, как показывают расчеты⁶, находится близко к рассматриваемому состоянию Γ_8^- .

Литература

1. Волков Б.А., Панкратов О.А. ДАН СССР, 1980, 255, 93.
2. Засавицкий И.И., Матвеевко А.В., Мацонашвили Б.Н., Трофимов В.Т. Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 456.
3. Засавицкий И.И., Матвеевко А.В., Мацонашвили Б.Н., Трофимов В.Т. ФТП, 1983, 17, 2184.
4. Засавицкий И.И., Лишка К., Хайнрих Х. ФТП, 1985, 19, 1110.
5. Волков Б.А., Панкратов О.А. Труды Всесоюзной конференции по физике полупроводников. г. Баку, 1982, 2, 119.
6. Волков Б.А., Панкратов О.А. ЖЭТФ, 1985, 88, 280.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
5 апреля 1985 г.