

**МОДЕЛЬ “ДХ-ПОДОВНЫХ” ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В  $\text{PbTe}(\text{Ga})$** **А.И.Белогорохов<sup>+</sup>, Б.А.Волков\*, И.И.Иванчик, Д.Р.Хохлов<sup>1)</sup>***Физический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова  
119899 Москва, Россия**<sup>+</sup> Государственный институт редких металлов  
109017 Москва, Россия**\* Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН  
117924 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 июня 2000 г.

После переработки 22 июня 2000 г.

Предложена новая модель “ДХ-подобных” примесных центров, обеспечивающих стабилизацию уровня Ферми и долговременные релаксационные эффекты в полупроводниках группы IV-VI, легированных элементами III группы. Основой модели является идея о переменной валентности примеси, причем природа долговременных эффектов при низких температурах связывается с формированием эффективного барьера, обусловленного изменением валентности примеси на два при фотовозбуждении. Модель применена к анализу особенностей спектров фотопроводимости в  $\text{PbTe}(\text{Ga})$ . Модель может быть применима и к “классическим” ДХ-центрам в полупроводниках III-V.

PACS: 71.23.An, 71.55.-i

1. Сплавы на основе халькогенидов свинца являются одним из наиболее перспективных материалов современной инфракрасной оптоэлектроники из-за необычных эффектов, возникающих в указанных полупроводниках при их легировании элементами III группы – индием и галлием. В первую очередь, это стабилизация уровня Ферми и появление долговременных релаксационных процессов при выведении системы из состояния равновесия при низких температурах. В  $\text{PbTe}(\text{Ga})$ , а также в некоторых сплавах на его основе –  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{Ga})$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$  – уровень Ферми оказывается стабилизированным в верхней половине запрещенной зоны, а долговременные эффекты, в частности, задержанная фотопроводимость, возникают при температурах ниже 80 К [1]. Кинетика релаксации фотопроводимости в сплавах на основе  $\text{PbTe}(\text{Ga})$  является весьма нетривиальной [2]. Спад фотоотклика после выключения подсветки состоит из двух участков – быстрой ( $\sim 1 - 10$  мс) и медленной ( $10$  мс –  $10^4$  с в зависимости от температуры) релаксации проводимости.

2. В настоящей работе проведен анализ спектров быстрой части фотопроводимости в диапазоне температур 45 – 150 К. При более низких температурах время жизни неравновесных носителей заряда сильно увеличивается и “быстрая” часть фотоотклика перестает быть заметной на фоне большой концентрации долгоживущих неравновесных электронов.

Спектры фотопроводимости  $\text{PbTe}(\text{Ga})$  в области собственного поглощения, снятые при различных температурах, представлены на рис.1. Спектры состоят из резкого пика на частоте, соответствующей ширине запрещенной зоны материала, наложенного на полосу фундаментального поглощения. Расположение пика по частоте

---

<sup>1)</sup> e-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

те смещается с температурой со скоростью  $\partial E_p/\partial T \approx 0.4$  мэВ/К, соответствующей температурному коэффициенту запрещенной зоны РЬТе. Максимум амплитуды пика наблюдается при температуре около 75 К. Отношение амплитуды пика и полосы фундаментального поглощения изменяется от образца к образцу, но практически не зависит от температуры. Необходимо особо отметить, что сколько-нибудь заметной примесной фотопроводимости на частоте, соответствующей энергии примесной термической активации  $\sim 70$  мэВ, не наблюдается.

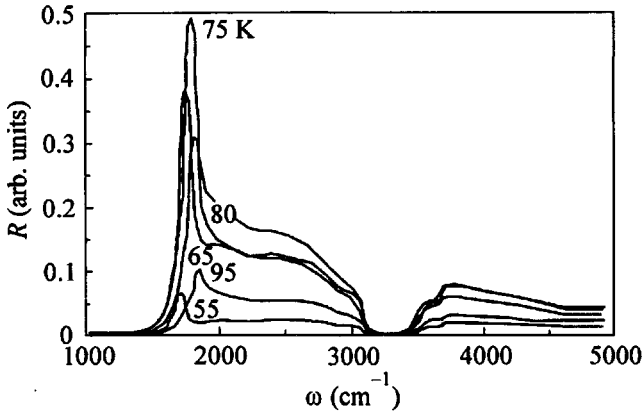


Рис.1. Спектры фотопроводимости РЬТе(Га) в области собственного поглощения. Цифры у кривых – температура образца в К

В области волновых чисел  $3000 - 3500$   $\text{см}^{-1}$  в спектрах фотопроводимости наблюдается резкий провал, положение которого не зависит ни от образца, ни от температуры (рис.1). По всей видимости, провал обусловлен недостаточно глубокой откачкой камеры криостата и “вымораживанием” газа, предположительно, двуокси углерода, на поверхности образца.

3. Согласно существующим представлениям, эффект стабилизации уровня Ферми в сплавах на основе теллурида свинца, легированных элементами III группы, обусловлен отрицательной корреляционной энергией взаимодействия электронов, локализованных на примеси. Это означает, что основному состоянию примесного центра соответствует либо пустой центр, либо центр, заполненный двумя электронами, а одноэлектронное примесное состояние лежит выше по энергии [3, 4].

До последнего времени причина возникновения долговременных релаксационных процессов связывалась с перестройкой взаимного расположения атома примеси и его кристаллического окружения при ионизации каждого электрона и с формированием барьеров в конфигурационном пространстве между состояниями системы с различным количеством локализованных электронов. Аналогичная модель используется и для описания DX-центров в полупроводниках  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ . В то же время эта традиционная модель встречается с рядом существенных трудностей при интерпретации экспериментальных данных. В частности, как в случае “классических” DX-центров в  $A^3B^5$ , так и для “DX-подобных” центров в  $A^4B^6$  термоактивация неравновесных носителей заряда наблюдается в области температур  $T \ll W/k$ , где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $W$  – высота барьера в конфигурационном пространстве, разделяющего локализованные и зонные состояния электрона, то есть в квантовой области. В то же время, при расчете конфигурационных диаграмм для DX-центров обычно используется квазиклассический подход, не учитывающий квантование энергии в

потенциальных ямах конфигурационных диаграмм. Простые оценки показывают, что, поскольку характерные величины барьеров сравнимы с энергией  $LO$ -фонона, в такой яме может сформироваться всего лишь несколько квантовых вибронных состояний, и квазиклассический подход становится неприменимым. В такой ситуации перекрытие волновых функций состояний в соседних квантовых ямах становится значительным, поэтому эффекты туннелирования между этими состояниями должны существенно уменьшить характерное время жизни неравновесных носителей при низких температурах, и, следовательно, долговременные релаксационные эффекты вряд ли смогут наблюдаться.

В настоящей работе рассматривается модель, предполагающая ведущим электронный механизм формирования барьера между локализованными и зонными состояниями, приводящего к появлению задержанной фотопроводимости и долговременных релаксационных процессов. Модель основана на том факте, что актуальные зоны в халькогенидах свинца практически полностью построены из атомных  $p$ -орбиталей. Атом галлия при легировании замещает в указанных материалах атом свинца. Как указывалось выше, эффект стабилизации уровня Ферми обусловлен отрицательной энергией корреляции электронов на центре. Следовательно, нейтральное относительно кристаллической решетки зарядовое состояние атома галлия,  $Ga^{2+}$ , является неустойчивым и распадается согласно реакции  $2Ga^{2+} \rightarrow Ga^+ + Ga^{3+}$ . Тогда стабилизация уровня Ферми, например, относительно легирования другими примесями, обеспечивается перераспределением атомов галлия между донорным  $Ga^{3+}$  и акцепторным  $Ga^+$  зарядовыми состояниями.

В терминах атомных орбиталей состоянию  $Ga^{2+}$  отвечает электронная конфигурация  $s^1p^2$ , состоянию  $Ga^+$  – конфигурация  $s^2p^1$ , а состоянию  $Ga^{3+}$  –  $s^0p^3$ . Атому свинца, который замещает галлий, соответствует конфигурация  $s^2p^2$ . Актуальные зоны в халькогенидах свинца практически полностью построены из атомных  $p$ -орбиталей, поэтому для различных зарядовых состояний атома Ga локализованными являются электроны, находящиеся на глубокой  $s$ -оболочке, а  $p$ -электроны делокализованы.

Основная идея нашей модели заключается в том, что одноэлектронное примесное состояние, когда на  $s$ -оболочке лежит лишь один электрон, расположено по энергии в одноэлектронном приближении значительно выше основного двухэлектронного состояния и выше дна зоны проводимости (рис.2). Тогда при фотоионизации первого электрона с примесного центра ему надо сообщить энергию, необходимую, во-первых, для возбуждения этого электрона в зону проводимости, и, во-вторых, для перевода примесного центра в состояние, соответствующее одному  $s$ -электрону, локализованному на примеси. Величина этой энергии может существенно превышать ширину запрещенной зоны (переходы 2 на рис.2), чем и может быть обусловлено отсутствие примесной фотопроводимости в спектрах. Оставшийся на примесном центре один  $s$ -электрон быстро переходит в зону проводимости, дно которой расположено ниже по энергии. Таким образом, в зоне проводимости появляются два неравновесных электрона. Процессы рекомбинации являются одноэлектронными, но для того, чтобы на примесный центр захватился электрон, ему нужно сообщить энергию, равную расстоянию между квазиуровнем Ферми и одноэлектронным примесным состоянием. Фактически этот энергетический зазор и является барьером, препятствующим быстрой рекомбинации электронов на центр.

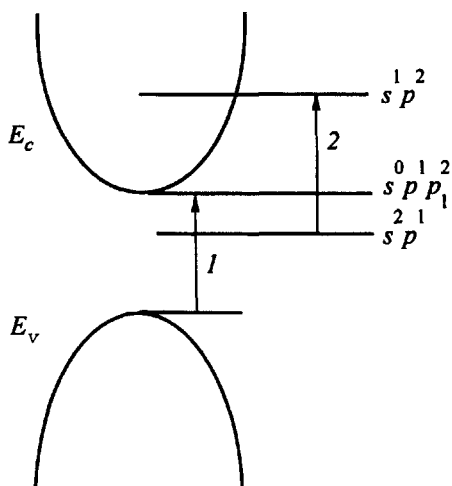


Рис.2. Модель примесного центра в  $\text{PbTe}(\text{Ga})$ : 1 – переходы, ответственные за фотоотклик, 2 – фотовозбуждение основного состояния примеси. Состояние  $s^0 p^1 p_1^2$  соответствует локализации двух  $p$ -электронов с противоположным спином в потенциале пустой  $s$ -оболочки

В рамках вышеизложенной модели, однако, остаются неясными причины появления двух участков релаксации фотопроводимости. Возможное разрешение данного противоречия следующее. Стабилизация уровня Ферми предполагает, что значительное количество атомов галлия имеет пустую  $s$ -оболочку. В короткодействующем притягивающем потенциале этой оболочки может локализоваться два  $p$ -электрона с противоположно направленными спинами [5]. Однако ввиду большой величины диэлектрической проницаемости и малой эффективной массы электронов в  $\text{PbTe}$  единичный примесный центр с пустой  $s$ -оболочкой может не создавать связанного состояния. В то же время количество таких центров весьма велико, и одно связанное состояние  $p$ -электронов может сформироваться на большое (до  $10^3 - 10^4$ ) число примесных центров с пустой  $s$ -оболочкой [6]. Тогда быстрая релаксация фотопроводимости в  $\text{PbTe}(\text{Ga})$  может быть обусловлена локализацией части фотовозбужденных электронов в эти связанные состояния, расположенные по энергии вблизи дна зоны проводимости и являющиеся в данном смысле мелкими. Такая модель объясняет некоторые особенности кинетики фотопроводимости в  $\text{PbTe}(\text{Ga})$ , например, независимость амплитуды быстрого участка релаксации от положения квазиуровня Ферми [7]. Следует отметить, что в случае “классических” DX-центров в полупроводниках III-V на единичных примесях всегда реализуется связанное локальное водородоподобное состояние. Это обстоятельство составляет одно из основных отличий “классических” DX- и DX-подобных примесных центров.

По нашему мнению, пик в спектрах фотопроводимости связан с электронными переходами из валентной зоны на мелкие локальные состояния, плотность которых может существенно превышать плотность зонных состояний вблизи дна зоны проводимости (переходы 1 на рис.2). Генетически мелкие локальные состояния связаны с дном зоны проводимости, следовательно, спектр соответствующего фотоотклика должен являться резонансным. Этим же объясняется и “привязка” пика в спектрах фотопроводимости к изменениям ширины запрещенной зоны при вариации температуры и состава сплава [8].

Таким образом, обсуждаемая модель позволяет объяснить основные черты спектров фотопроводимости  $\text{PbTe}(\text{Ga})$  в средней ИК области. Более того, с ее помощью

удается объяснить появление сильного парамагнетизма в  $\text{PbTe}(\text{Ga})$  при температурах  $\sim 60 \text{ K}$  в условиях инфракрасной подсветки [9], а также ряд других ранее не объясненных эффектов.

Трудности модели вытекают из невозможности реализации в полупроводниках IV-VI одновременно ситуации стабилизации уровня Ферми и слабого легирования, когда отдельные примесные центры можно считать изолированными. Поскольку количество дефектов роста, являющихся в рассматриваемых материалах электроактивными, составляет, как правило, не менее  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , то для стабилизации уровня Ферми степень легирования должна быть, как минимум, не меньшей. Указанная концентрация примесей соответствует сильному легированию, поэтому взаимодействие примесных центров может играть важную роль. В частности, имеются указания на то, что центрами, обеспечивающими стабилизацию уровня Ферми в  $\text{PbTe}(\text{Ga})$ , являются не изолированные атомы галлия, а некоторые комплексы, находящиеся в определенном кристаллографическом положении [10].

Работа выполнена при частичной поддержке грантов # 98-02-17317, # 99-02-17531 и # 99-02-16449 Российского фонда фундаментальных исследований.

- 
1. В.А.Акимов, А.В.Дмитриев, Д.Р.Хохлов et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **137**, 9 (1993).
  2. В.А.Акимов, А.В.Албул, Л.И.Рябова, *ФТП* **29**, 2158 (1995).
  3. И.А.Драбкин, Б.Я.Мойжес, *ФТП* **17**, 969 (1983).
  4. D.R.Khokhlov and B.A.Volkov, *Proc. 23rd ICPS*, Berlin, Germany, 1996, World Scientific, Singapore, 1996, Vol. 4, p. 2941.
  5. В.А.Волков, О.М.Ручайский, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 205 (1995).
  6. А.И.Вязь, Я.Б.Зельдович, А.М.Переломов, *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике*, М.: Наука, 1971, с. 30-32.
  7. В.А.Акимов, Н.В.Брандт, А.М.Гаськов и др., *ФТП* **17**, 87 (1983).
  8. А.И.Белогорохов, Е.И.Слынько, Д.Р.Хохлов, *Письма в ЖЭТФ* **18**, 30 (1992).
  9. А.Н.Васильев, Т.Н.Волошок, В.А.Волков и др., *Письма в ЖЭТФ* **61**, 768 (1995).
  10. Д.Е.Долженко, В.Н.Демин, И.И.Иванчик и др., *ФТП* (2000) принято к печати.