

## РЕЗОНАНСНЫЙ ВНУТРИЦЕНТРОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТЕЛЛУРИДЕ СВИНЦА, ЛЕГИРОВАННОМ ГАЛЛИЕМ

Гришечкина С. П., Журавлев А. А., Моллманн К.-П., Херрманн К. Х.

Проведено исследование температурных, частотных и полевых зависимостей спектральных характеристик фотопроводимости  $\text{PbTe}(\text{Ga})$ .

Предложена модель, учитывающая внутрицентровое поглощение кванта света, с помощью которой можно объяснить не только появление максимума в спектре фотопроводимости, частотные, температурные и полевые зависимости максимума, обнаруженные в данной работе, но также и наблюдаемое ранее явление остаточной проводимости (ОП).

В работе [1] было показано, что в спектральной характеристике фотопроводимости образцов  $\text{PbTe}$ , легированных  $\text{Ga}$ , в узком диапазоне температур наблюдается резкий максимум вблизи края фундаментального поглощения. Авторы полагали, что наблюдаемый максимум связан с изменением концентрации носителей на поверхности из-за фонового облучения. Наблюдение аналогичных максимумов в отсутствие фонового излучения в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$  [2-4] и в  $p-n$ -переходах на основе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  [5] показало, что вопрос о природе максимума в спектральной характеристике фотоответа  $\text{PbTe}(\text{Ga})$  не является закрытым и требует дополнительного изучения.

Измерения спектральных и временных характеристик фотоответа в  $\text{PbTe}(\text{Ga})$  нами были проведены в области температур 77—300 К на образцах, свободно подвешенных в охлаждаемом объеме. Оптические окна были расположены таким образом, чтобы образец освещался фоновым излучением комнатной температуры со всех сторон. Сигнал фотоответа снимался с нагрузочного сопротивления ( $r$ ), включенного в измерительную цепь последовательно с образцом. При всех измерениях соблюдалось условие  $r \ll R$ , где  $R$  — сопротивление образца. Измерения проводились при облучении образцов как немодулированным светом, так и при модуляции светового потока, для чего использовался механический прерыватель с набором дисков. Образцы имели форму прямоугольных пластин, контакты изготавливались путем сплавления индия.

При изменении температуры от 300 до 77 К сопротивление образцов, помещенных в криостат с оптическими окнами, сначала (как и в [1]) увеличивалось до  $T=90$  К, затем падало под влиянием фонового излучения (рис. 1). Известно, что температурная зависимость сопротивления облученных образцов коррелировала с температурным ходом концентрации [6], поэтому наблюдаемое в электрическом поле увеличение сопротивления при  $T < 90$  К вызвано падением концентрации носителей. Ранее подобное уменьшение концентрации возникших под действием фонового излучения носителей при увеличении электрического поля было обнаружено в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  [7].

Следует отметить, что без фонового облучения сопротивление образцов при увеличении поля при  $T < 100$  К оставалось практически неизменным. Измерения проводились при постоянном освещении, поэтому уменьшение концентрации носителей могло быть связано только с изменением времени жизни.

Влияние электрического поля на спектральную характеристику фотопроводимости проявлялось в том, что при увеличении электрического поля сильное изменение фотопроводимости проявилось только в узком диапазоне длин

волн вблизи  $\lambda \cong 5.7$  мкм. При больших и меньших длинах волн изменение сигнала было незначительным. На рис. 2 показана зависимость от электрического поля фотосоответа при  $\lambda = 5.67$  и  $4.8$  мкм, а также отношение сигнала при  $\lambda = 5.67$  мкм к сигналам при большей и меньшей длинах волн. Одинаковые полевые зависимости фотосоответов при  $\lambda = 5.92$  и  $4.8$  мкм и резкое падение в больших полях сигнала при  $\lambda = 5.67$  мкм показали, что появление максимума в спектре фотосоответа связано не с изменением концентрации на поверхности вследствие влияния фонового излучения, а является следствием независимого оптического перехода с максимумом при  $\lambda = 5.67$  мкм.

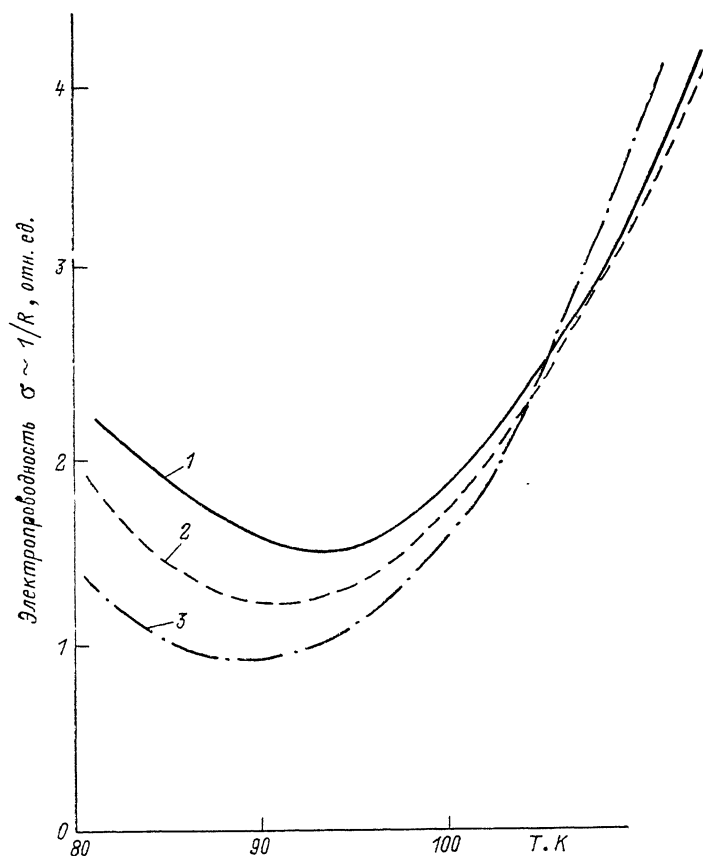


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления образца при разных электрических полях.

$V$ , мВ: 1 — 99, 2 — 492, 3 — 745.

Чтобы это проверить, было проведено измерение температурной зависимости фотопроводимости образцов при разных длинах волн. На рис. 3 представлена температурная зависимость фотопроводимости образца при разных длинах волн падающего излучения. Видно, что фотопроводимость образца растет при понижении температуры вплоть до  $T \approx 90$  К. Ниже этой температуры ход фотопроводимости зависел от длины волны излучения. При коротковолновом ( $\lambda = 5.39$  и  $4.8$  мкм) облучении сигнал падал при понижении температуры, а при длинноволновом ( $\lambda = 5.92$  и  $5.67$  мкм) вновь начинался рост. Из кривых видно, что температурная зависимость отношения сигналов фотосоответа (см. вставку на рис. 3) вызвана не столько падением фотопроводимости при больших энергиях квантов, сколько ростом при  $\lambda = 5.67$  мкм. При неизменной энергии кванта, интенсивности излучения и напряжения на образце изменение фотопроводимости может быть связано не только с увеличением плотности состояний или времени жизни носителей, но и с уменьшением вероятности ухода носителей из зоны проводимости. Действительно, падение

сигнала фототовета может быть вызвано как изменением концентрации электронов, так и уменьшением доли модулированного сигнала, если время жизни носителей становится значительно больше, чем  $1/\omega$ , где  $\omega$  — частота модуляции света.

Так как в отсутствие модуляции света сигнал фотопроводимости увеличился с уменьшением температуры, а при низких температурах наблюдалось

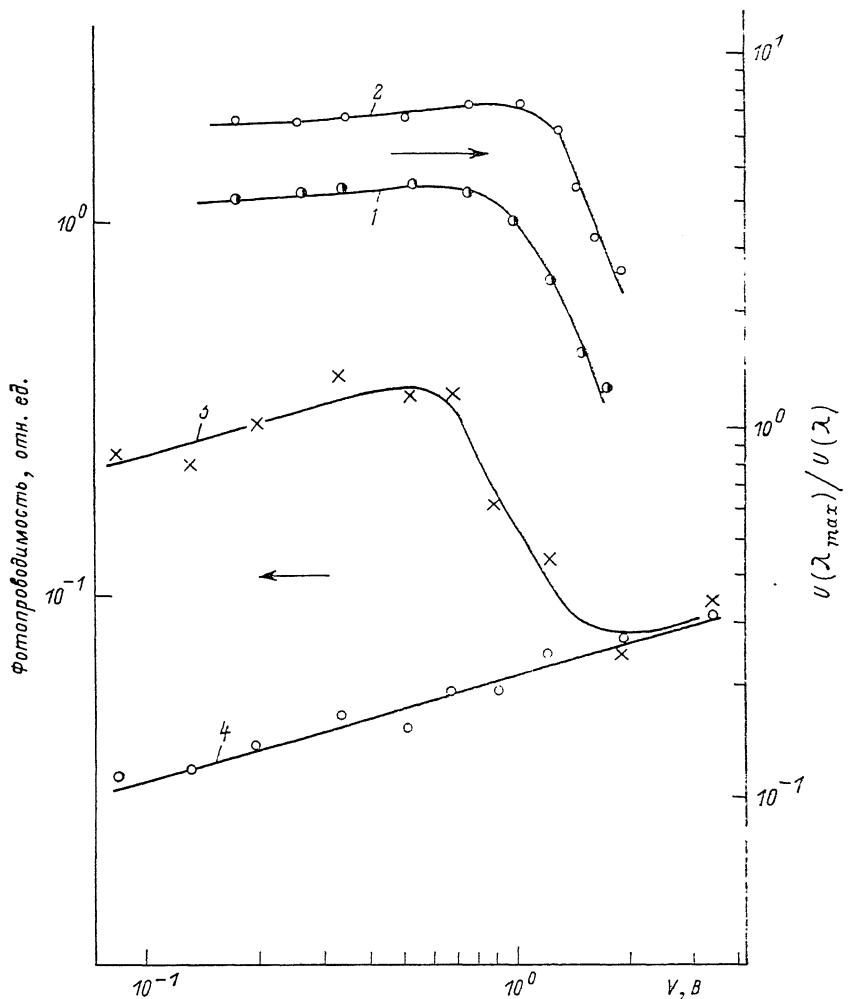


Рис. 2. Зависимость от электрического поля сигнала фототовета при длинах волн  $\lambda=5.67$  (1) и  $4.8$  мкм (2).

Отношения сигналов: 3 —  $U(5.67 \text{ мкм})/U(4.8 \text{ мкм})$ , 4 —  $U(5.67 \text{ мкм})/U(5.92 \text{ мкм})$ .  $T=77 \text{ К}$ ,  $f=488 \text{ Гц}$ .

явление остаточной фотопроводимости (ОП), мы считали, что увеличение сигнала фототовета при низких температурах связано с ростом времени жизни. Для выяснения этого были проведены частотные измерения.

На рис. 4 представлены спектры фотопроводимости, полученные при частотах модуляции  $f=12.8 \text{ Гц}$  (кривая 1) и  $f=190 \text{ Гц}$  (кривая 2),  $T=77 \text{ К}$ . Чтобы не учитывать частотную зависимость сигнала при больших энергиях квантов, мы приняли за единицу сигнал при  $\lambda=3.5 \text{ мкм}$ . Оказалось, что при увеличении частоты модуляции уменьшение сигнала фотопроводимости наблюдалось в узкой области энергий квантов вблизи  $E=214 \text{ мэВ}$  ( $\lambda=5.67 \text{ мкм}$ ), при этом кривая, представляющая собой разность кривых 1 и 2, с хорошей степенью точности описывалась формулой

$$U_{\max} = \frac{\text{const } \delta\nu}{2\pi(\nu - \nu_0)^2 + (\delta\nu/2)^2}, \quad (1)$$

где  $\nu_0$  — частота в максимуме,  $\hbar\delta\nu$  — ширина линии на полувысоте, равная 9.235 мэВ,  $\hbar\nu_0=214$  мэВ.

При увеличении частоты модуляции и величины поля максимум в спектре фототовета исчезал. Поэтому спектральные кривые фотопроводимости, измеренные при разных частотах, были представлены в виде суммы двух независимых сигналов фототовета (рис. 4): спектра резонансного перехода с энергией максимума  $E=214$  мэВ, рассчитанного по формуле (1), величина которого

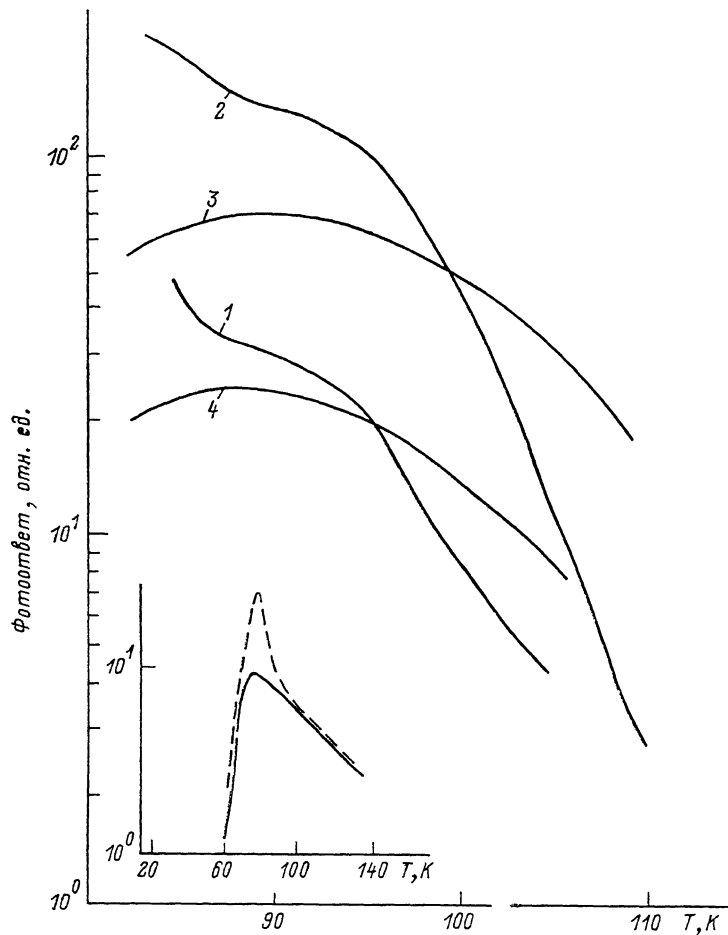


Рис. 3. Температурная зависимость фотопроводимости образца при разных длинах волн.  $\lambda$ , мкм: 1 — 5.92, 2 — 5.67, 3 — 5.36, 4 — 4.8. На вставке: сплошная кривая — температурная зависимость отношения  $U(\lambda=5.67 \text{ мкм})/U(\lambda \leq 5.67 \text{ мкм})$ ; штриховая — расчет температурной зависимости по формуле (2).

зависела от частоты модуляции (штриховые кривые), и спектра, отмеченного штрихпунктирной линией, совпадающей по форме с переходом зона—зона, полученного при максимальной частоте модуляции в электрическом поле  $E=4$  В/см.

Таким образом, измерения спектральной характеристики фотопроводимости, проведенные при разных частотах модуляции светового потока, позволили связать аномальную форму спектров фотопроводимости с наличием узкой линии поглощения лоренцевской формы вблизи края фундаментального поглощения.

В работе [2] появление резкого максимума в спектральной зависимости долговременной фотопроводимости  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te(In)}$  при  $T=4.2$  К связывалось с поглощением энергии кванта, соответствующего разности энергий основного и возбужденного состояний глубокого центра, с последующим переходом элек-

трона из возбужденного состояния в зону проводимости. При этом считалось, что оптический переход электрона из основного состояния центра в зону проводимости и из зоны проводимости в основное состояние является запрещенным. Полагалось, что для возвращения на центр электрону необходимо преодолеть барьер  $\Delta E = E_i^+ - E_c$ , где  $E_i^+$  — энергия возбужденного состояния центра,  $E_c$  — энергия электрона в зоне проводимости.

Для объяснения температурной зависимости мы предположили, что при понижении температуры изменяется взаимное расположение возбужденного состояния центра и дна зоны проводимости ( $E_c$ ). На рис. 5 представлено предполагаемое изменение энергии основного и возбужденного состояний центра

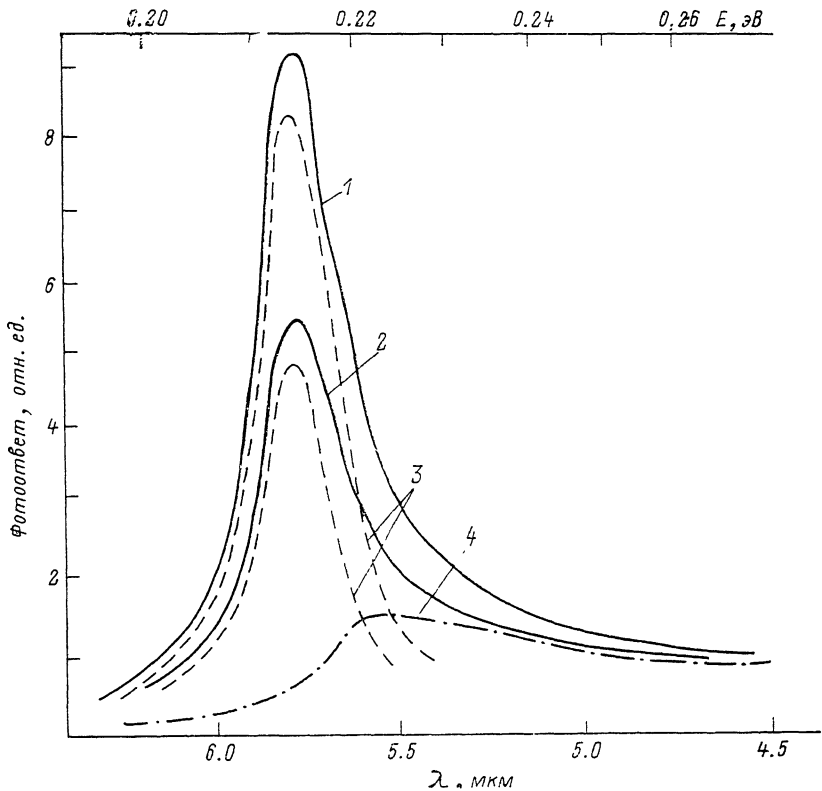


Рис. 4. Спектры фотопроводимости при разных частотах модуляции.

$f$ , Гц: 1 — 12,8, 2 — 190.  $T=77$  К. Штриховые кривые (3) — расчет по формуле (1), штрихпунктирная кривая (4) соответствует переходу зона—зона.

относительно потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Согласно этой схеме, при уменьшении температуры энергии как основного, так и возбужденного состояний центра остаются неизменными относительно вакуума, но из-за уменьшения ширины запрещенной зоны изменяется взаимное расположение  $E_i^+$  и  $E_c$ . Мы не учитывали изменения энергий основного и возбужденного состояний центра, вызванных близостью фазового перехода.

При высоких температурах  $E_i^+$  расположена в запрещенной зоне, поэтому для перехода электрона с  $E_i^+$  в зону проводимости необходимо получить дополнительную энергию. При низких температурах, когда  $E_i^+$  расположена выше дна зоны проводимости, т. е. является резонансным уровнем в зоне проводимости, должно возникать явление остаточной проводимости, которое и наблюдается в этом материале. Энергетическое положение  $E_i^0$  и  $E_i^+$  центра относительно экстремумов зон оценивалось по изменению с температурой величины сигнала в максимуме. Из представленной схемы следует, что время жизни электронов, возбужденных с центра, должно сильно расти при понижении температуры, когда величина  $\Delta E = E_c - E_i^+$  отрицательна.

В узком диапазоне температур, где наблюдается максимум в спектре фототовета, коэффициент поглощения для внутрицентрального перехода можно считать постоянным. Поэтому, согласно принятой схеме, температурная зависимость фотопроводимости в максимуме должна определяться изменением с температурой и электрическим полем вероятности перехода электрона в зону проводимости с  $E_i^+$  и обратно. Согласно схеме, при постоянной подсветке фотопроводимость должна расти с уменьшением температуры и переходить в ОП. При модуляции светового потока величина фототовета будет максимальной в области температур, при которых  $E_i^+$  расположена вблизи дна зоны проводимости (рис. 5), так как в фототовете смогут проявиться только те электроны,

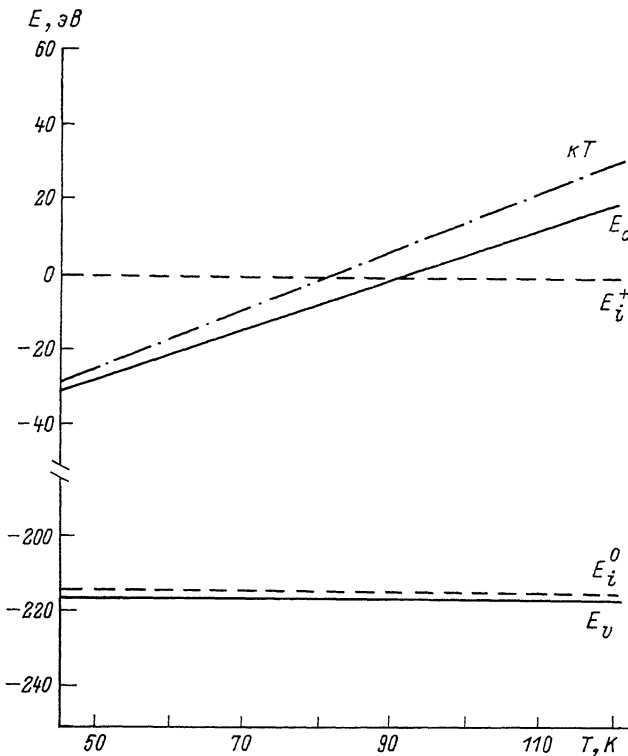


Рис. 5. Схема изменения с температурой энергии основного  $E_i^0$  и возбужденного  $E_i^+$  состояний центра относительно дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, а также энергии  $E=kT$  в зоне проводимости.

для которых велика вероятность как прихода в зону проводимости, так и ухода из нее.

На вставке к рис. 3 (штриховая кривая) показано рассчитанное по предложенной схеме изменение с температурой отношения сигнала при  $\lambda=5.67$  мкм к сигналу при  $\lambda=4.8$  мкм. Формула, по которой был проведен расчет, содержит практически только температурную зависимость вероятностей перехода электрона из возбужденного состояния центра в зону проводимости и из зоны проводимости на возбужденное состояние:

$$U_1/U_2 = \frac{W_1}{W_2} = \frac{10^2 \exp(-\text{abs}(T_{\max} - T) (\partial E_g / \partial T) / kT)}{\sqrt{2} (\hbar\omega_2 - E_g - (\partial E_g / \partial T) T) / kT}. \quad (2)$$

Здесь  $U_{1,2}$  — фототовет при двух длинах волн,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны. Конечно, количественное сравнение с экспериментальной кривой (см. вставку на рис. 3) малоцелесообразно, так как расчет был проведен для уровня нулевой ширины, однако качественно ход температурной зависимости отношения сигналов совпадает с полученным в эксперименте. Падение сигнала фототовета для  $\lambda=5.67$  мкм, а следовательно, и времени жизни носителей с ростом

электрического поля может быть вызвано ростом температуры носителей или изменением  $\Delta E$ . В столь слабых электрических полях трудно ожидать значительного увеличения температуры высокоподвижных зонных электронов, но так как подвижность рожденных под действием света электронов не исследована, то механизм их проводимости нельзя считать зонным. Следует отметить, что подобное изменение с электрическим полем времени релаксации диполей было обнаружено в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  [8]. Полученных в данной работе результатов недостаточно для того, чтобы отнести наблюдаемые закономерности к проявлению в  $\text{PbTe}(\text{Ga})$  диполей, их также нельзя объяснить оптическим возбуждением дефекта  $\text{Te}$ , хотя энергия максимума 214 мэВ совпадает с полученной в [9].

В представленном объяснении не учитывалось того, что исследуемый материал является полупроводником-сегнетоэлектриком и что наблюдаемые явления происходят хотя и в парафазе материала, однако при температурах, близких к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_c \cong 50 \text{ K}$ ), что может привести к усилению как температурной, так и полевой зависимостей  $\Delta E$ . С другой стороны, наблюдение близких по характеру зависимостей в парафазе  $\text{PbTe}(\text{Ga})$ , в сегнетофазе и парафазе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  [5] показывает, что изменение спектральной характеристики легированного теллурида свинца не является прямым следствием изменения фазы материала.

В данной работе показано, что возникновение максимума на спектральной характеристике фотопроводимости  $\text{PbTe}(\text{Ga})$  связано с рождением электронов в результате поглощения кванта света, соответствующего разности энергий между основным и возбужденным состояниями глубокого центра. Полученных данных недостаточно для высказывания предположений о природе центра и сопоставления с теоретическими работами [10, 11].

#### Список литературы

- [1] Herrmann K. H., Mollmann K.-P., Wendt M. // Phys. St. Sol. (a). 1983. V. 80. P. 541—546.
- [2] Вуд Б. М., Гришечкина С. П., Рагимова Т. Ш. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 6. С. 1054—1059.
- [3] Воронова И. Д., Семенова Е. В. // ФИ АН СССР. 1987. № 7. С. 19—21.
- [4] Засавицкий И. И., Матвеевко А. В., Мацолашвили Б. Н., Трофимов В. Т. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 10. С. 1789—1795.
- [5] Гришечкина С. П., Лупу А. Т. // ФИ АН СССР. 1989. № 1. С. 17—19.
- [6] Mollmann K.-P., Siche D., Zajnudinov S. // Cryst. Res. Techn. 1986. V. 21. N 10. P. 1273—1280.
- [7] Herrmann K. H., Mollmann K.-P. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 76. P. K67—K70.
- [8] Гришечкина С. П., Лупу А. Т. // ФИ АН СССР. 1988. № 8. С. 22—24.
- [9] Черник И. А., Березин А. В., Лыков С. Н., Сабов Е. П., Титаренко Ю. Д. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 11. С. 1—8.
- [10] Lang D. W., Logan R. A. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 635—641.
- [11] Волков Б. А., Панкратов О. А. // ДАН СССР. 1980. № 255. С. 93—97.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР  
Москва  
Университет им. Гумбольдта  
Берлин

Получена 24.11.1990  
Принята к печати 5.12.1990