

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

© А.И. Белогорохов*, И.И. Иванчик, З. Попович†, Н. Ромчевич†, Д.Р. Хохлов

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

*Государственный институт редких металлов,
Москва, Россия

†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" $DХ$ -центров в полупроводниках $A^{III}B^V$ микроскопическая структура примесных центров в основном двухэлектронном ($DХ$ -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 $DХ$ -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" $DХ$ -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 $A^{IV}B^{VI}$, $DХ$ -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 $DХ$ -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 "DХ-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-

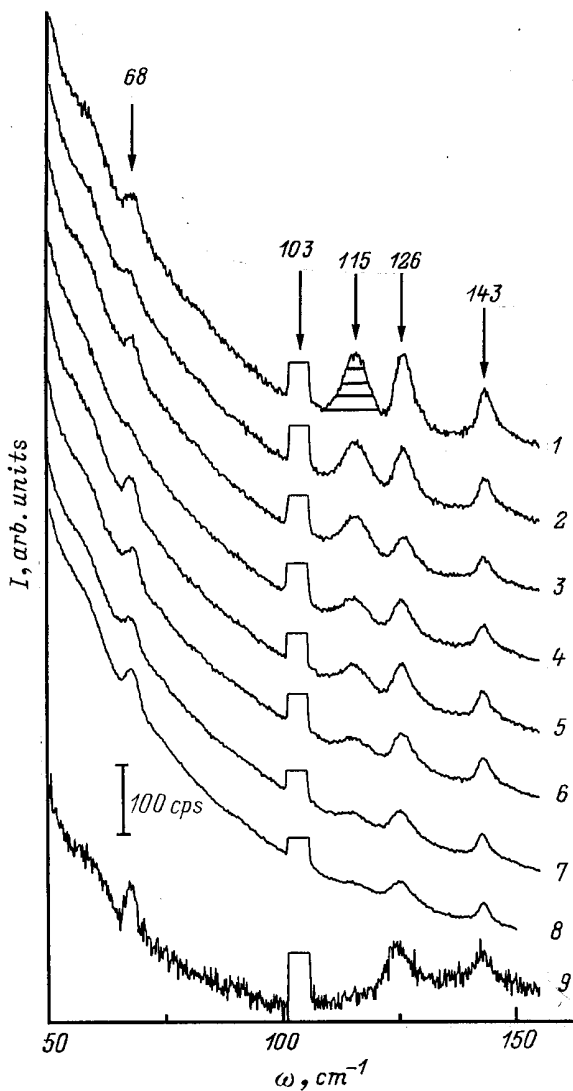


Рис. 1. Вид спектров комбинационного рассеяния $\text{PbTe} + 0.4 \text{ ат\% In}$. Температура $T, \text{ К}$: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 25, 5 — 30, 6 — 50, 7 — 65, 8 — 100, 9 — 300. Числа со стрелками у кривых обозначают частоту соответствующей линии в см^{-1} .

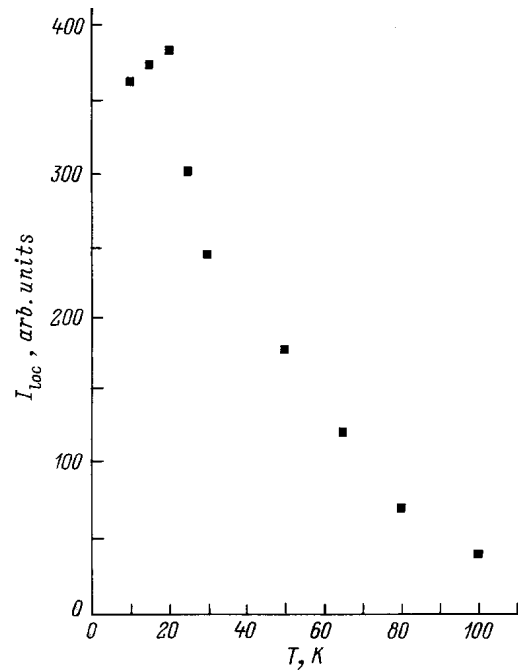


Рис. 2. Зависимость интенсивности I_{loc} линии комбинационного рассеяния на частоте $\omega_0 = 115 \text{ см}^{-1}$ от температуры.

ческой гранецентрированной кристаллической решетке теллурида свинца. Моды, наблюдающиеся на 68, 126 и 143 см^{-1} при всех температурах от 10 до 300 К, связаны с влиянием тонкого слоя TeO_2 на поверхности образца. Эти моды хорошо заметны и в других теллуридах [5,6]. Мощная линия комбинационного рассеяния на частоте 103 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_{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 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 ω_{TO} , ω_{LO} — частоты поперечного и продольного оптических фононов соответственно, ω_p — плазменная

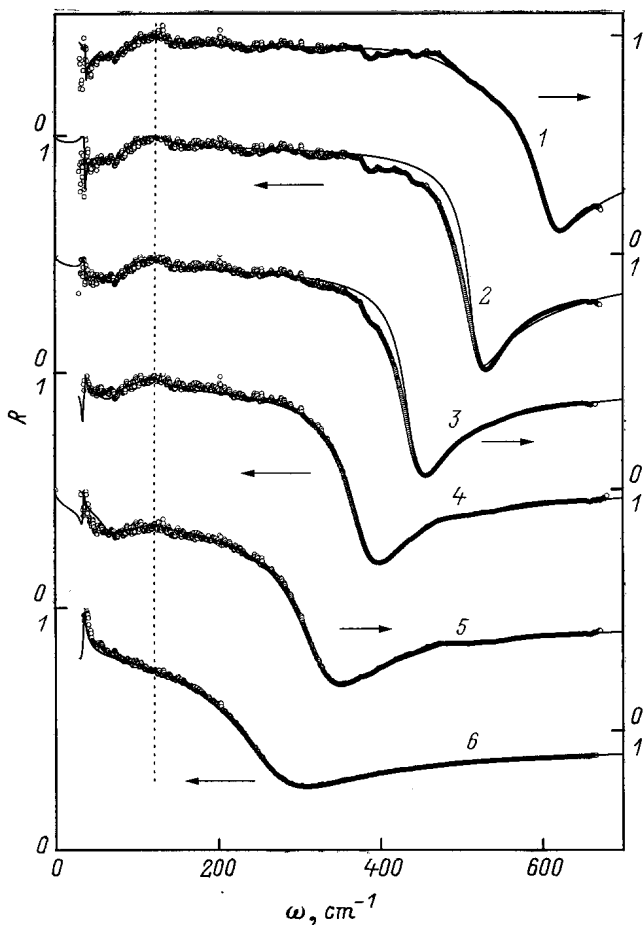


Рис. 3. Спектры инфракрасного отражения $PbTe + 0.4 \text{ ат\% In}$. T, K : 1 — 10, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150, 5 — 200, 6 — 300. Точки — эксперимент, сплошные кривые — результаты процедуры численной оптимизации параметров с использованием дисперсионных соотношений (1), (2).

частота, $\gamma_{\text{фо}}$ и γ_p — фоновый и плазменный факторы затухания соответственно, ϵ_{∞} — 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 ω_0 — характерная частота осциллятора, ω_{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 ω_{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 $\omega_0 = 155 \text{ см}^{-1}$, ω_{loc} (сила осциллятора) резко возрастает при уменьшении температуры ниже $T_c = 80 \text{ K}$ — критической температуры появления задержанной фотопроводимости в $PnTe(Ga)$ (рис. 6).

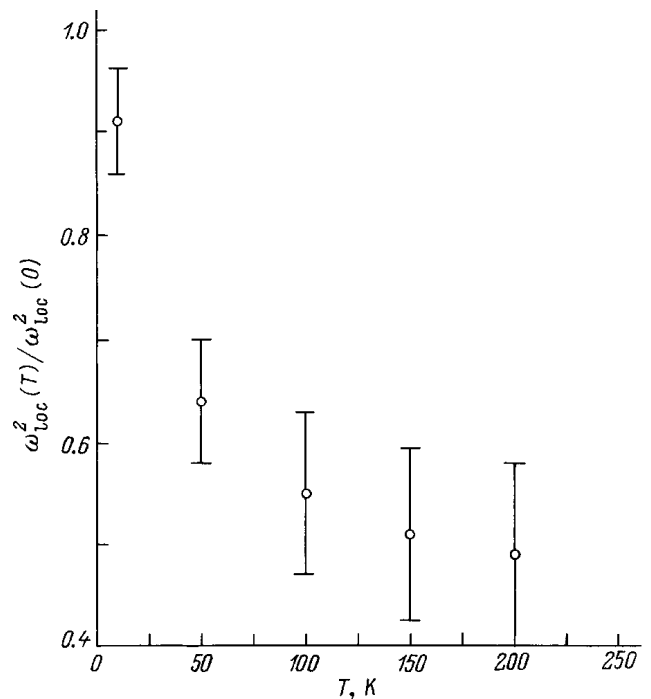


Рис. 4. Зависимость приведенной силы осциллятора в виде $\omega_{\text{loc}}^2(T)/\omega_{\text{loc}}^2(0)$ (см. соотношение (2)) от температуры для $PbTe(In)$.

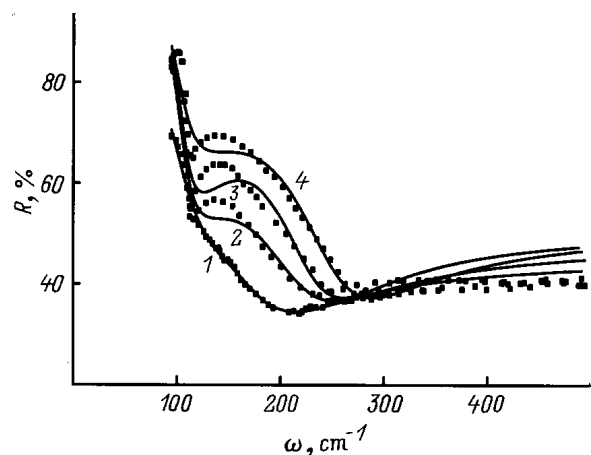


Рис. 5. Вид спектров инфракрасного отражения $PbTe + 0.4 \text{ ат\% Ga}$. T, K : 1 — 300, 2 — 150, 3 — 70, 4 — 50. Точки — экспериментальные значения, сплошные кривые — результат процедуры численной оптимизации параметров с использованием дисперсионных соотношений (1), (2).

Обсуждение результатов

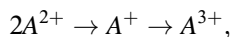
Легко заметить, что температурная зависимость интенсивности моды комбинационного рассеяния на частоте ω_0 в PbTe(In), показанная на рис. 2, имеет большое сходство с зависимостью силы осциллятора от температуры для инфракрасной активной моды на 122 см^{-1} (см. рис. 4). Более того, аналогичная структура на частоте 155 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} см^{-3} [3,4]. В то же время экспериментальные данные указывают, что сила осциллятора, соответствующего

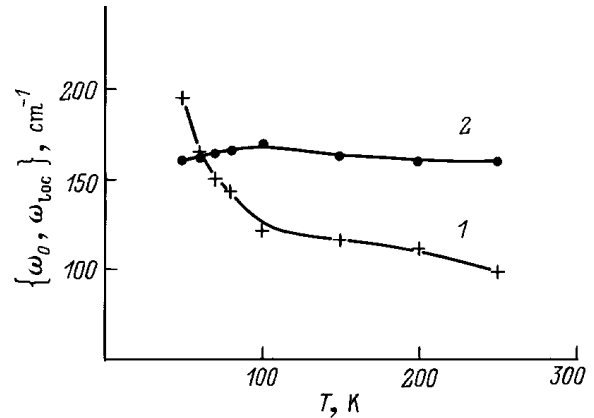


Рис. 6. Зависимость силы (ω_{loc}) (1) и частоты осциллятора (2) от температуры для PbTe(Ga).

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 In^+ и 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, B.A. 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)