

Фотопроводимость теллурида свинца, легированного ванадием, в терагерцовом спектральном диапазоне

© А.И. Артамкин, А.А. Добровольский, А.А. Винокуров, В.П. Зломанов, С.Н. Данилов*, В.В. Бельков[†], Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов[¶]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

* Университет Регенсбурга, D-93053 Регенсбург, Германия

[†] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 апреля 2012 г. Принята к печати 9 апреля 2012 г.)

Показано, что монокристаллы PbTe(V) обладают фоточувствительностью в терагерцовом спектральном диапазоне вплоть до длины волны 280 мкм. Измерения проводились в области температур 8–300 К. В указанном температурном интервале проводимость кристаллов в темновом состоянии активационным образом зависит от температуры и изменяется на 4 порядка величины, что обусловлено эффектом стабилизации уровня Ферми на 20 мэВ ниже дна зоны проводимости. С повышением температуры и соответственно с ростом проводимости образцов амплитуда фотоотклика существенно возрастает. Полученный результат интерпретируется в рамках модели, учитывающей значительное уширение примесного уровня ванадия и его смещение к дну зоны проводимости с ростом температуры.

1. Введение

Легирование узкощелевых твердых растворов на основе теллурида свинца приводит к появлению новых возможностей их использования в инфракрасной оптоэлектронике. Это связано прежде всего с эффектом стабилизации уровня Ферми, проявляющимся при введении ряда легирующих добавок. В частности, стабилизация уровня Ферми внутри запрещенной зоны в теллуриде свинца наблюдается при легировании галлием [1–3] и ванадием [4–6]. Это обеспечивает появление нехарактерного для специально не легированного PbTe полуизолирующего состояния при низких температурах.

В PbTe(Ga) уровень Ферми стабилизирован вблизи середины щели на ~ 70 мэВ ниже дна зоны проводимости E_c . Кроме того, в этом материале наблюдается задержанная фотопроводимость при температурах $T < T_c = 80$ К. Спектры и кинетика фотопроводимости в PbTe(Ga), в том числе в терагерцовой спектральной области, исследовались в работах [7–9]. Было показано, что стабилизация уровня Ферми и задержанная фотопроводимость в PbTe(Ga) связаны с корреляционными процессами в системе (примесный центр галлия)–(ближайшее кристаллическое окружение).

В PbTe(V) уровень Ферми стабилизирован на ~ 20 мэВ ниже дна зоны проводимости, однако задержанная фотопроводимость не наблюдается. В то же время в образцах $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ задержанная фотопроводимость была обнаружена при температурах ниже 40 К [10].

В настоящей работе приведены результаты исследования проводимости монокристаллов PbTe(V) под действием мощных лазерных импульсов с длинами волн от 90 до 280 мкм в температурном диапазоне от 8 до

300 К. Следует отметить, что энергия квантов лазерных импульсов существенно меньше термической энергии активации носителей с примесных центров в PbTe(V). Проведенное исследование может предоставить информацию о возможном уширении примесного уровня, о его энергетическом положении и характере смещения при изменении температуры. Кроме того, представляло интерес сравнить PbTe(V) с ранее исследованными образцами $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(In)$ [11,12], поскольку в этих кристаллах стабилизированный уровень Ферми расположен внутри запрещенной зоны на таком же энергетическом расстоянии от дна зоны проводимости E_c .

2. Исследованные образцы и методика измерений

Образцы PbTe(V) выращены методом Бриджмена из шихты, содержащей 0.5 мол% VTe₂. Состав выращенных кристаллов определяли рентгено-флуоресцентным методом по линии VL_{α} на установке „SPECTROSCAN“ с возбуждением излучением Mo K_{α} . Погрешность в определении содержания ванадия составляла $\pm(0.01-0.02)$ ат%. Для исследования фотопроводимости были выбраны монокристаллы с содержанием ванадия 0.08 ат%. Температурные зависимости проводимости и концентрации электронов в исследованных образцах имеют активационный характер [6]. Энергия активации примесной проводимости составляет 20 мэВ. Подвижности электронов при низких температурах ($T \sim 10$ К) достигают 10^5 см²/В·с, при этом концентрация электронов понижается до 10^8 см⁻³.

Фотоотклик в терагерцовом спектральном диапазоне исследован с применением импульсного газового NH₃-лазера, излучающего на частотах 1–2.5 ТГц [13–15]. Лазер обеспечивал генерацию импульсов длительно-

[¶] E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

стью около 100 нс на частотах 2.5 ТГц (длина волны 90 мкм, энергия кванта 13.75 мэВ), 2 ТГц (длина волны 148 мкм, энергия кванта 8.36 мэВ) и 1.1 ТГц (длина волны 280 мкм, энергия кванта 4.42 мэВ). Для контроля мощности подаваемого излучения использовался калиброванный детектор на фононном увлечении [16]. Мощность излучения в импульсе составляла от 5 до 20 кВт. Лазерный пучок фокусировался на образец с помощью параболического зеркала. Образец не экранировался от фонового излучения нагретых частей криостата. Детали экспериментальной процедуры подробно описаны в работе [11].

3. Результаты измерений

Заметный фотоотклик был обнаружен в образцах PbTe(V) во всем исследованном интервале температур. Типичные зависимости, иллюстрирующие кинетику фотопроводимости при различных температурах, показаны на рис. 1 для длин волн лазерного импульса 90 (а) и 280 мкм (b). На рис. 2 показана кинетика фотоотклика при наиболее низкой температуре 8 К. Важной особенностью экспериментальных кривых является то, что максимальная амплитуда абсолютного значения фотопроводимости $\Delta\sigma_{\max}$ возрастает с увеличением температуры до 300 К на ~ 3 порядка величины. При этом максимальное относительное изменение проводимости $\Delta\sigma_{\max}/\sigma_0$ уменьшается с ростом температуры приблизительно на порядок.

При низких температурах для всех длин волн лазерных импульсов наблюдается только положительная фотопроводимость. Повышение температуры до 80 К приводит к появлению отрицательной фотопроводимости при подсветке импульсами с длиной волны 90 и 148 мкм. В то же время сигнал положительной фотопроводимости приобретает задержанный характер в масштабе времен, сравнимых с длительностью импульса. Отрицательный фотоотклик является быстрым и фактически повторяет форму лазерного импульса. Импульсы с максимальной длиной волны 280 мкм индуцируют только быстрый положительный фотоотклик.

4. Обсуждение результатов

Свойства примесных центров в легированных твердых растворах на основе теллурида свинца в существенной степени связаны с корреляционными процессами в системе (примесный центр)–(ближайшее кристаллическое окружение), обусловленными высокой поляризуемостью кристаллической решетки вблизи примесного центра. Следствием этого процесса может являться переменная валентность легирующей добавки, сопровождаемая эффектом стабилизации положения уровня Ферми [1–3]. Как указывалось выше, в PbTe(V), по данным прямых измерений температурных зависимостей концентрации электронов [4,6], стабилизированный уровень Ферми

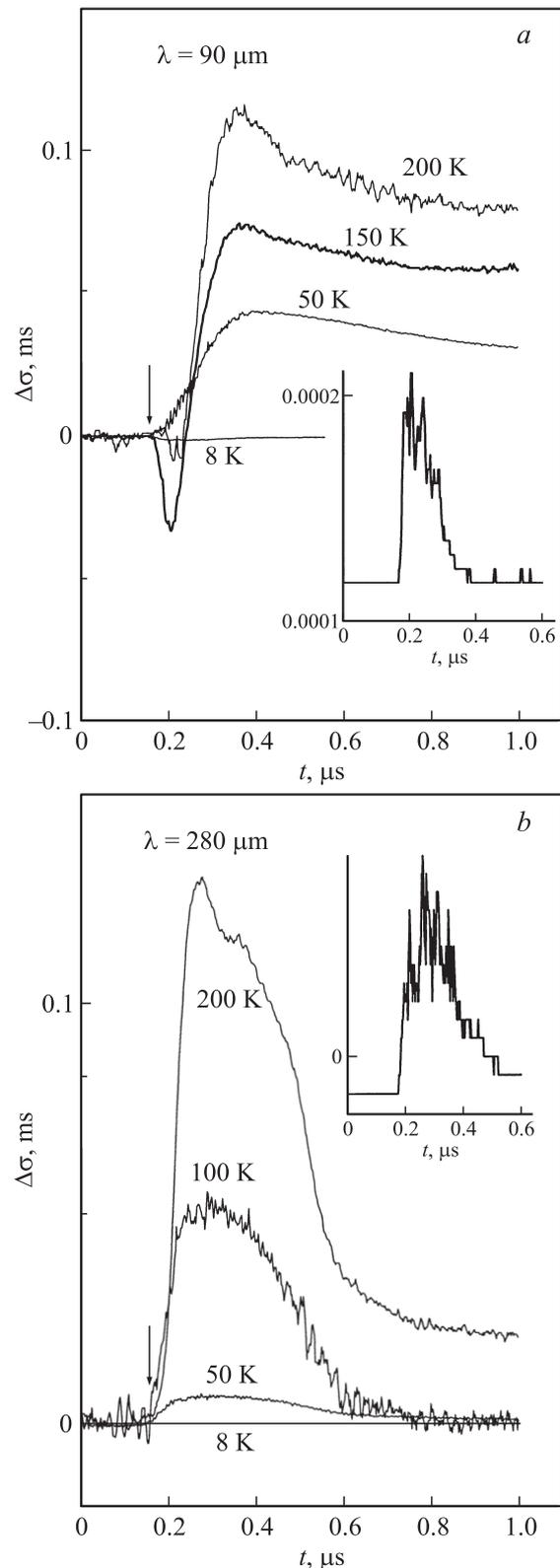


Рис. 1. Изменение во времени t проводимости $\Delta\sigma$ образца PbTe(V) при прохождении лазерных импульсов с длинами волн $\lambda = 90$ (a) и 280 мкм (b) при различных температурах. Стрелки указывают момент времени t , соответствующий началу прохождения импульса. На вставках — форма соответствующего лазерного импульса.

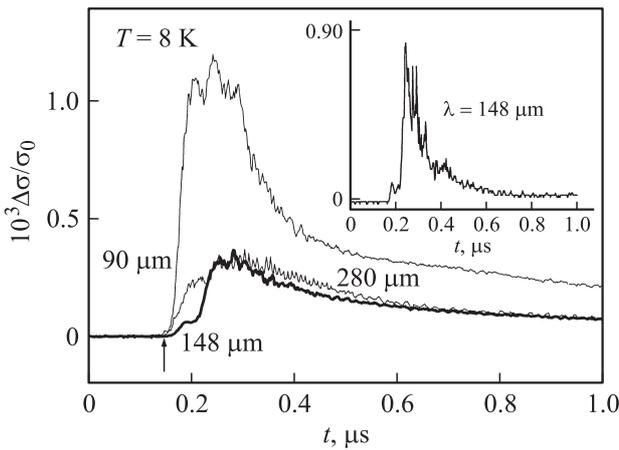


Рис. 2. Изменение во времени t сигнала относительной фотопроводимости $\Delta\sigma/\sigma_0$ при прохождении лазерных импульсов с различной длиной волны (σ_0 — проводимость образца до прохождения лазерного импульса). Данные пересчитаны на мощность в импульсе $P = 1$ кВт. Стрелка указывает момент времени, соответствующий началу прохождения импульса. На вставке — форма лазерного импульса с длиной волны 148 мкм. $T = 8$ К.

расположен на ~ 20 мэВ ниже E_c . Однако это значение не вполне коррелирует с аппроксимацией, полученной при исследовании гальваномагнитных свойств твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ [10,17,18]. Важно отметить, что именно исследования указанных твердых растворов предоставили наиболее убедительные доказательства эффекта стабилизации уровня Ферми при легировании ванадием. Диаграммы перестройки энергетического спектра при изменении содержания SnTe в твердом растворе и под действием гидростатического сжатия показывают, что уровень Ферми смещается вниз по шкале энергий как при увеличении x , так и под действием давления. Наблюдаются переходы из полуизолирующего в металлическое состояние. Тем не менее данные [10,17,18] неоднозначно определяют положение уровня Ферми в PbTe. Согласно результатам исследования нескольких серий образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$, уровень Ферми в PbTe(V) может располагаться в зоне проводимости [10], непосредственно под ее дном и на расстоянии ~ 20 мэВ от края E_c [17,18]. При этом рассматриваются возможности существования второго примесного уровня на фоне разрешенных энергий зоны проводимости [10] и значительного уширения примесного уровня, расположенного внутри щели [18]. Дополнительную информацию по этому вопросу предоставляют эксперименты по фотопроводимости в PbTe(V), выполненные в настоящей работе.

Поскольку темновая проводимость исследованных образцов активационным образом возрастает с повышением температуры, интересно проследить корреляцию амплитуды максимального фотоотклика $\Delta\sigma_{max}$ не только с температурой измерения, но и со значением темновой проводимости. На рис. 3 представлены данные, показы-

вающие изменение $\Delta\sigma_{max}$ и $\Delta\sigma_{max}/\sigma_0$ в зависимости от проводимости образца в исходном состоянии σ_0 . Рост темновой проводимости с повышением температуры обусловлен увеличением концентрации свободных электронов. Возрастание сигнала положительной фотопроводимости в условиях постоянной интенсивности подсветки может быть вызвано только увеличением скорости генерации неравновесных носителей заряда, поскольку подвижность с ростом температуры убывает. Наиболее вероятной причиной увеличения скорости генерации может быть перестройка энергетического спектра PbTe(V) при изменении температуры. Действительно, согласно оценкам, сделанным для твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$ в работе [17], примесный уровень ванадия приближается к дну зоны проводимости со скоростью ~ 0.1 мэВ/К. Таким образом, при повышении температуры энергии квантов лазерных импульсов могут стать сравнимыми с термической энергией активации носителей с примесных центров.

В то же время в области низких температур энергия квантов терагерцового излучения существенно ниже энергии термической активации примесных состояний, отвечающих за стабилизацию уровня Ферми. Это приводит к резкому снижению амплитуды фотоотклика при низких температурах, в особенности для малых энергий кванта излучения (см. рис. 2). В то же время и в области низких температур наблюдается слабая положительная фотопроводимость. Одним из возможных объяснений ее существования является значительное уширение примесного уровня и, возможно, формирование примесной зоны. Действительно, в отсутствие терагерцового излучения даже при низких температурах возможно слабое термоактивационное заселение электронных состояний в примесной зоне, расположенных несколько выше уров-

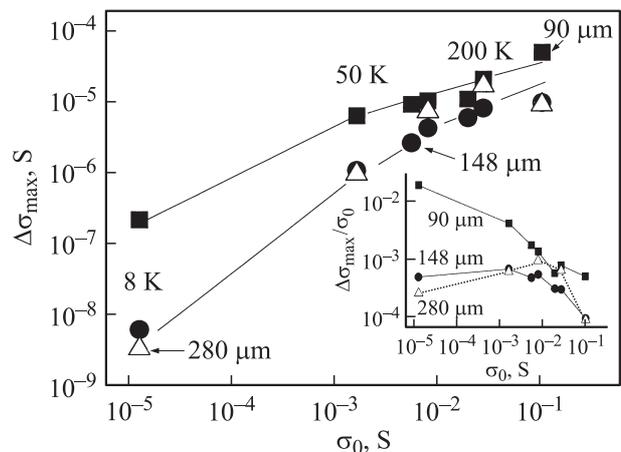


Рис. 3. Изменение максимального сигнала фотопроводимости $\Delta\sigma_{max}$ в зависимости от проводимости σ_0 образца в исходном состоянии. Соответствующие значения температуры и длины волн лазерных импульсов указаны. На вставке — изменение сигнала относительной проводимости $\Delta\sigma_{max}/\sigma_0$ в зависимости от σ_0 . Данные рассчитаны на поток 10^{24} квантов.

ня Ферми. Генерация электронов в зону проводимости терагерцовым излучением может происходить именно с этих состояний, заселенность которых экспоненциально растет с ростом температуры, увеличивая амплитуду фотоотклика. При этом и энергия термической активации носителей из примесной зоны уменьшается, что также способствует увеличению амплитуды абсолютного значения сигнала фотопроводимости. При росте температуры выше 100 К амплитуда абсолютного фотоотклика не имеет выраженной зависимости от длины волны лазерного импульса (рис. 2). Именно в этой температурной области энергии возбуждающих квантов становятся сравнимыми с расстоянием от уровня Ферми до E_c . Приведенные соображения согласуются с выводами работ [17,18]. В то же время нельзя исключить, что наблюдаемый эффект обусловлен фононно-стимулированным туннелированием под воздействием мощного терагерцового излучения [19].

Отрицательная фотопроводимость в $PbTe(V)$ появляется только при условии наличия в зоне проводимости достаточно заметной концентрации электронов. Наряду с генерацией неравновесных носителей при прохождении лазерного импульса происходит разогрев носителей. Следствием этого процесса становится понижение подвижности, обусловленное увеличением эффективной массы электрона при возрастании его энергии. Аналогичный эффект ранее наблюдался в $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(In)$ [11,12]. Однако, в отличие от $PbTe(V)$, в $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(In)$ при высоких температурах отрицательная фотопроводимость доминирует.

5. Заключение

Исследована кинетика фотопроводимости монокристаллов $PbTe(V)$ при прохождении лазерных импульсов с длиной волны 90, 148, 280 мкм в температурном диапазоне от 8 до 300 К. Наблюдалась как положительная, так и отрицательная фотопроводимость. Показано, что положительный сигнал является доминирующим во всем диапазоне температур. Отрицательный сигнал обнаружен только при длинах волн лазерного импульса 90 и 148 мкм при температурах выше 80 К. Так же, как и в $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(In)$ [11,12], положительный фотоотклик обусловлен возбуждением электронов с примесных состояний в зону проводимости, отрицательный сигнал связан с разогревом электронного газа при прохождении лазерного импульса.

Отличительной особенностью $PbTe(V)$ является возрастание амплитуды абсолютного фотоотклика на ~ 3 порядка величины с ростом температуры от 8 до 300 К. Наиболее вероятной причиной указанного эффекта является смещение уровня Ферми по направлению к дну зоны проводимости при повышении температуры. При низких температурах в условиях, когда энергия возбуждающего кванта существенно меньше энергетического расстояния от уровня Ферми до E_c , слабая фо-

топроводимость может появляться вследствие уширения примесного уровня.

Авторы признательны проф. С.Д. Ганичеву за плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов „Linkage Grant of IB of BMBF at DLR“, РФФИ № 10-02-00351-а, 11-02-12014-офи-м-2011 и 11-02-00227-а, государственного контракта № 14.740.11.0051, а также „Applications Center Miniaturisierte Sensorik“.

Список литературы

- [1] *Lead Chalcogenides: Physics and Applications*, ed. by D. Khokhlov (Taylor&Francis, N.Y., 2003).
- [2] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172**, 875 (2002).
- [3] Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **80**, 143 (2004).
- [4] А.А. Винокуров, А.И. Артамкин, С.Г. Дорофеев, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов. Неорг. матер., **44**, 666 (2008).
- [5] E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, A.E. Primenko, O.A. Savelieva, N.A. Pichugin, A.N. Golovanov, V.V. Gorbachev, V.P. Zlomanov, A.A. Vinokurov. Moldavian J. Phys. Sci., **8**, 63 (2009).
- [6] А.И. Артамкин, А.А. Добровольский, А.А. Винокуров, В.П. Зломанов, С.Ю. Гаврилкин, О.М. Иваненко, К.В. Мицен, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **44**, 1591 (2010).
- [7] А.И. Белогорохов, Б.А. Волков, И.И. Иванчик, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **72**, 178 (2000).
- [8] N. Romcevic, M. Romcevic, I. Ivanchik, D. Khokhlov. Infr. Phys. Technol., **40**, 453 (1999).
- [9] M. Romcevic, N. Romcevic, D.R. Khokhlov, I.I. Ivanchik. J. Phys.: Condens. Matter, **12**, 8737 (2000).
- [10] E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, E.A. Zvereva, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. Physica B, **404**, 5262 (2009).
- [11] D. Khokhlov, L. Ryabova, A. Nicorici, V. Shklover, S. Ganichev, S. Danilov, V. Bel'kov. Appl. Phys. Lett., **93**, 264 103 (2008).
- [12] А.В. Галеева, Л.И. Рябова, А.В. Никорич, С.Д. Ганичев, С.Н. Данилов, В.В. Бельков, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **91**, 37 (2010).
- [13] С.Д. Ганичев, С.А. Емельянов, И.Д. Ярошецкий. Письма ЖЭТФ, **35** (7), 297 (1982) [S.D. Ganichev, S.A. Emel'yanov, I.D. Yaroshetskii. JETP Lett., **35** (7), 368 (1982)].
- [14] S.D. Ganichev, S.N. Danilov, V.V. Bel'kov, S. Giglberger, S.A. Tarasenko, E.L. Ivchenko, D. Weiss, W. Jantsch, F. Scheffer, D. Gruber, W. Prettl. Phys. Rev. B, **75**, 155 317 (2007).
- [15] P. Schneider, J. Kainz, S.D. Ganichev, V.V. Bel'kov, S.N. Danilov, M.M. Glazov, L.E. Golub, U. Rossler, W. Wegscheider, D. Weiss, D. Schuh, W. Prettl. J. Appl. Phys., **96**, 420 (2004).
- [16] С.Д. Ганичев, Я.В. Терентьев, И.Д. Ярошецкий. Письма ЖТФ, **11**, 46 (1985) [S.D. Ganichev, Ya.V. Terent'ev, I.D. Yaroshetskii. Sov. Tech. Phys. Lett., **11**, 20 (1985)].
- [17] E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, V.B. Kovalev, A.V. Knotko, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. Semicond. Sci. Technol., **27**, 015 019 (2012).
- [18] Е.П. Скипетров, А.Н. Голованов, А.В. Кнотько, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. ФТП, **46**, 761 (2012).

[19] S.D. Ganichev, W. Prettl, P.G. Huggard. Phys. Rev. B, **71**, 3882 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoconductivity of vanadium doped lead telluride in the terahertz spectral range

A.I. Artamkin, A.A. Dobrovolsky, A.A. Vinokurov,
V.P. Zlomanov, S.N. Danilov*, V.V. Bel'kov⁺,
L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov

Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

* University of Regensburg,
D-93053 Regensburg, Germany

⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract PbTe(V) single crystals are found to be photosensitive in terahertz spectral range up to the wavelength of $280\ \mu\text{m}$. The measurements were performed at temperatures 8–300 K. Due to the Fermi level pinning at 20 meV below the conduction band edge, the „dark“ conductivity of PbTe(V) samples changes by 4 orders of magnitude in the indicated temperature range. The photoresponse is enhanced significantly as the temperature rises and, consequently, the conductivity increases. The impurity level broadening and its shift towards the conduction band edge with increasing temperature are taken into account to interpret the experimental data.