

## ПРИРОДА И ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСИ Ga В PbTe

А.Н.Васильев<sup>1)</sup>, Б.А.Волков<sup>х</sup>, Т.Н.Волошок<sup>+</sup>, С.В.Кувшинников\*<sup>+</sup>Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова  
119899 Москва, Россия<sup>х</sup>Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН  
117924 Москва, Россия\*Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе  
графита  
111524 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 марта 1995 г.

В компенсированном монокристалле PbTe(0,3 ат.%Ga), характеризующемся эффектом задержанной фотопроводимости, в условиях слабой подсветки измерены температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и магнитной восприимчивости  $\chi$ . Зависимость  $\rho(T)$  экспоненциальна при  $T \geq 72$  К и отклоняется в сторону меньших значений при низких температурах. В интервале температур  $4,2 \text{ К} \leq T \leq 45 \text{ К}$  наблюдается кюри-вейссовское поведение магнитной восприимчивости  $\chi$  с температурой отсечки  $\Theta = -5,8 \text{ К}$ . В интервале температур  $45 \text{ К} \leq T \leq 72 \text{ К}$  в диамагнитной области обнаружено резкое возрастание парамагнитного вклада в  $\chi$ , а при более высоких температурах наблюдается монотонное уменьшение диамагнитной восприимчивости. Интерпретация зависимости  $\chi(T)$  основана на представлении о переменной валентности Ga в PbTe и существовании парамагнитного состояния  $s^1p^2$  этой примеси.

В теллуриде свинца, легированном галлием, при низких температурах наблюдается задержанная фотопроводимость [1]. При освещении компенсированного образца PbTe(Ga) источником видимого или инфракрасного излучения его проводимость возрастает на несколько порядков и сохраняется высокой в течение длительного времени после выключения подсветки. Явление задержанной фотопроводимости наблюдается лишь ниже определенной критической температуры  $T_c \sim 80 \text{ К}$ . Природа наблюдаемого эффекта обусловлена особенностями формирования энергетического спектра теллурида свинца и необычным характером легирования этого полупроводника галлием. В PbTe валентные зоны и зоны проводимости построены из атомных  $p$ -орбиталей, образованных двумя  $p$ -электронами Pb и четырьмя  $p$ -электронами Te,  $s$ -электроны внешних оболочек этих атомов в образовании ковалентных связей участия не принимают [2]. Если бы Ga замещал Pb в своей основной электронной конфигурации  $s^2p^1$ , он должен был бы проявлять себя как однозарядный акцептор. Вместо этого, как показано в [3], до концентрации  $Ga \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  он выступает в качестве однозарядного донора, а в интервале концентраций  $(1 \div 3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  он проявляет себя как нейтральная примесь. Такие зарядовые состояния Ga возможны, когда уровень Ga в решетке PbTe попадает в запрещенную зону [4]. При этом Ga сначала замещает Pb в донорной конфигурации  $s^0p^3$ , а когда валентная зона полностью заполняется – в нейтральной по отношению к решетке конфигурации  $s^1p^2$  [5].

Пролить свет на природу и зарядовые состояния примеси Ga в PbTe могут магнитные измерения. В конфигурациях  $s^2p^1$  и  $s^0p^3$  Ga диамагнитен, а в

<sup>1)</sup> e-mail: vasil@lt.phys.msu.su

конфигурации  $s^1p^2$  он имеет незаполненную внутреннюю оболочку, то есть нескомпенсированный магнитный момент. С изменением температуры или при низкотемпературной подсветке количество парамагнитных центров может существенно изменяться и между ними, в принципе, возможно установление межпримесного взаимодействия [6,7].

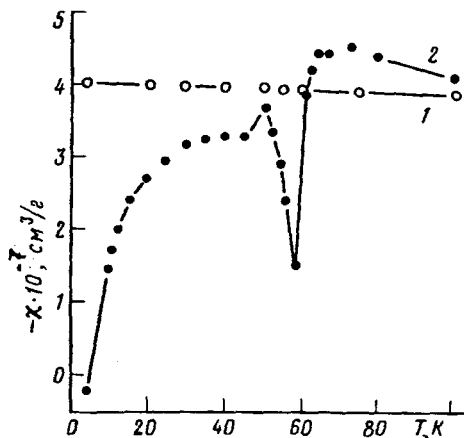


Рис.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  RbTe (кривая 1) и RbTe(0,3 ат.% Ga) (кривая 2) в условиях слабой подсветки от капли криостата

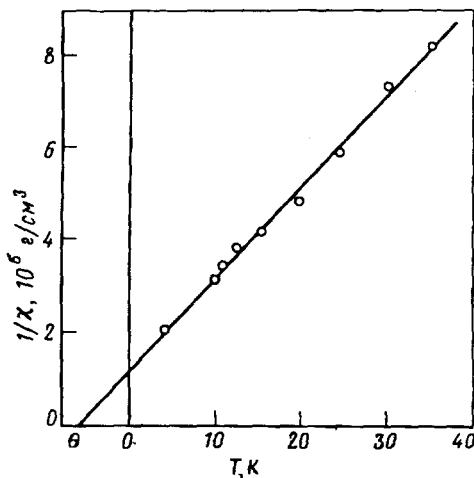


Рис.2. Кюри-вейссовский ход магнитной восприимчивости RbTe(0,3 ат.% Ga) при низких температурах

В настоящей работе методом Фарадея в магнитном поле до 10 кЭ в интервале 4–100 К измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  монокристаллов RbTe и RbTe (0,3 ат.% Ga), представленные на рис.1. Эти измерения проводились в условиях подсветки от капли криостата при скорости изменения температуры порядка 1 К/мин. Температурный ход и величина диамагнитной восприимчивости RbTe (кривая 1, рис.1) соответствуют литературным данным [8]. Температурный ход магнитной восприимчивости RbTe(Ga) крайне необычен (кривая 2, рис.1). При гелиевой температуре этот образец парамагнитен. С повышением температуры он переходит в диамагнитное состояние, в интервале температур  $T^* = 45 \text{ K} \leq T \leq 72 \text{ K} = T^{**}$  наблюдается существенно немонотонное изменение  $\chi$ , а при  $T > T^{**}$  диамагнитная восприимчивость плавно уменьшается. Если экстраполировать из области высоких температур диамагнитную восприимчивость RbTe(Ga) и вычесть из нее кривую 2, то разница, как показано на рис.2, при  $T \leq T^*$  описывается законом Кюри-Вейсса с температурой отсечки  $\Theta = -5,8 \text{ K}$ . Отрицательная температура  $\Theta$  отвечает антиферромагнитному типу обменного межпримесного взаимодействия.

На легированном образце, удельное сопротивление которого при комнатной температуре  $\rho_0 \sim 10^{-1} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , измерены также температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  при различных уровнях подсветки и определена концентрация электронов в зоне проводимости, которая при  $T = 100 \text{ K}$  составила  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При охлаждении образца в экранированной камере во всем температурном интервале наблюдается экспоненциальный рост сопротивления (кривая 1, рис.3). Характерная энергия  $\epsilon_a = 66 \text{ мэВ}$  отвечает активации носи-

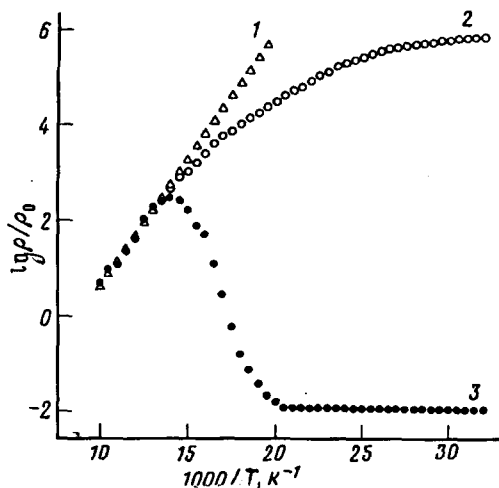


Рис.3. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  PbTe(0,3 ат.% Ga) в экранированной камере (кривая 1), в условиях слабой подсветки от капки криостата (кривая 2), и после освещения образца миниатюрной лампой накаливания при  $T = 4,2$  К (кривая 3)

телей с примесных центров в зону проводимости [1]. Отметим, что ширина запрещенной зоны в PbTe существенно больше:  $\epsilon_g = 190$  мэВ при  $T = 4,2$  К, при  $T = 77$  К  $\epsilon_g = 220$  мэВ. Освещение образца миниатюрной лампой накаливания при гелиевой температуре переводит его в метастабильное высокопроводящее состояние, сохраняющееся и после выключения подсветки. Характер температурной зависимости  $\rho$  при этом существенно изменяется (кривая 3, рис.3). Вначале с повышением температуры сопротивление образца меняется очень слабо, при  $T \sim T^*$  начинается быстрый рост  $\rho$ , который сменяется при  $T \sim T^{**}$  экспоненциальным спадом. При охлаждении образца в неэкранированной камере, что приблизительно соответствует условиям, в которых проводились измерения  $\chi$ , подсветка от капки криостата приводит к существенному отклонению  $\rho(T)$  от экспоненциальной зависимости при  $T < T^{**}$  (кривая 2, рис.3). Результаты измерений при низких температурах зависят от темпа работы, поскольку образец обладает интегрирующим действием по отношению к видимому и тепловому излучению.

Таким образом, на температурных зависимостях  $\chi$  и  $\rho$  выделяются несколько особых точек. При  $T \sim T^*$  резко изменяется наклон кривой  $\rho(T)$ , полученной после низкотемпературной подсветки, а кривая  $\chi(T)$  отклоняется от закона Кюри-Вейсса, выполняющегося при низких температурах. При  $T \sim T^{**}$  сопротивление перестает зависеть от подсветки, а магнитная восприимчивость выходит на монотонно убывающий диамагнитный ход.

Температурную зависимость магнитной восприимчивости PbTe(Ga) можно объяснить на основе представлений о различных электронных состояниях примеси, одно из которых является парамагнитным. В этом случае магнитная восприимчивость кристалла может быть записана в виде:

$$\chi = \chi_d + \chi_p, \quad (1)$$

где  $\chi_d$  - диамагнитная восприимчивость идеального кристалла, а  $\chi_p$  - парамагнитная восприимчивость примесей.

Примесный вклад в восприимчивость можно представить в виде закона Кюри-Вейсса лишь в области, где концентрация парамагнитных центров  $n_p$  не зависит от подсветки и температуры:

$$\chi_p = \frac{n_p \beta^2}{3k(T + \Theta)}. \quad (2)$$

Здесь  $\beta = \mu_B g [s(s+1)]^{1/2}$ ,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $g$  – фактор Ланде,  $s = 1/2$  – спин электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\Theta$  – температура, характеризующая межпримесное взаимодействие.

Диамagnetную восприимчивость узкощелевого полупроводника, следуя [9], можно записать в виде

$$\chi_d \approx -\frac{e^2 v}{3\pi^2 \hbar c^2} \ln \frac{\epsilon^*}{\epsilon_g + \mu}, \quad (3)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $v$  – скорость межзонных переходов,  $c$  – скорость света,  $\epsilon^*$  – энергия, по порядку величины равная расстоянию до далеких зон,  $\epsilon_g$  – ширина запрещенной зоны,  $\mu$  – химический потенциал.

Уровень химического потенциала в условиях термодинамического равновесия может быть найден из уравнения электронейтральности:

$$\int d\epsilon N_c(\epsilon) f(\epsilon - \mu) - \int d\epsilon N_v(\epsilon) [1 - f(\epsilon - \mu)] = N - (1 - n) N_{Ga}. \quad (4)$$

Здесь  $N_c$  и  $N_v$  – плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне,  $f(\epsilon - \mu)$  – фермиевская функция распределения,  $N$  – концентрация носителей, созданная посторонними примесями или дефектами,  $N_{Ga}$  – концентрация Ga,  $(1 - n)$  – число  $p$ -электронов, поставляемых атомами Ga в  $p$ -зоны PbTe. В конфигурации  $s^2 p^1$   $n = 2$ , в конфигурации  $s^1 p^2$   $n = 1$ , в конфигурации  $s^0 p^3$   $n = 0$ . Степень ионизации  $s$ -оболочки можно описать, введя эффективный гамильтониан вида

$$H = (\epsilon_s - \mu)(n_\uparrow + n_\downarrow) + U n_\uparrow n_\downarrow, \quad (5)$$

где  $n_\uparrow$ ,  $n_\downarrow = 0, 1$  – числа электронов в  $s$ -оболочке Ga со спинами  $\uparrow$  и  $\downarrow$ ,  $\epsilon_s$  – энергия активации примесного центра, необходимая для изменения валентности  $s^2 p^1 \leftrightarrow s^1 p^2$ ,  $s^0 p^3$ ;  $U$  – потенциал взаимодействия  $s$ -электронов с противоположно направленными спинами. Статистическая сумма такой системы определяется выражением

$$Z = \text{Sp}\{\exp(-H/kT)\}, \quad (6)$$

а число электронов на центре

$$n = kT(\partial \ln Z / \partial \mu) = \frac{2 \exp[(\mu - \epsilon_s)/kT]}{1 + 2 \exp[(\mu - \epsilon_s)/kT] + \exp[(2\mu - 2\epsilon_s - U)/kT]} + \frac{2 \exp[(2\mu - 2\epsilon_s - U)/kT]}{1 + 2 \exp[(\mu - \epsilon_s)/kT] + \exp[(2\mu - 2\epsilon_s - U)/kT]}. \quad (7)$$

Здесь первое слагаемое определяет число парамагнитных центров  $s^1 p^2$ , второе – число диамagnetных центров  $s^2 p^1$ . Из формулы (7) ясно, что следует различать случаи эффективного отталкивания  $s$ -электронов ( $U > 0$ ) и притяжения ( $U < 0$ ).

В случае  $U > 0$  заполнение  $s$ -оболочки Ga происходит по следующей схеме. При  $\mu > \epsilon_s + U$  доминируют диамagnetные состояния  $s^2 p^1$ , при  $\epsilon_s + U > \mu > \epsilon_s$ ,

– парамагнитные состояния  $s^1p^2$  и, наконец, при  $\mu < \epsilon_s$  – диамагнитные  $s^0p^3$ -состояния. При  $U > 0$  возможны две области пиннинга химического потенциала: при  $\mu = \epsilon_s + U$  (переход  $s^2p^1 \leftrightarrow s^1p^2$ ) и при  $\mu = \epsilon_s$  (переход  $s^1p^2 \leftrightarrow s^0p^3$ ). В случае  $U < 0$  при  $\mu > \epsilon_s + U$  преобладают состояния  $s^2p^1$ , а при  $\mu < \epsilon_s + U$  – состояния  $s^0p^3$ , пиннинг химического потенциала возможен только при  $\mu = \epsilon_s + U$  (переход  $s^0p^3 \leftrightarrow s^2p^1$ ). Это означает, что в случае притяжения  $s$ -электронов парамагнитные центры при низких температурах отсутствуют, а при высоких температурах они могут появляться лишь термоактивационным образом.

Полученные выражения можно использовать для интерпретации результатов измерения магнитной восприимчивости лишь в условиях термодинамического равновесия. Для PbTe(Ga) это соответствует либо измерениям в экранированной камере во всем температурном интервале, либо измерениям в условиях подсветки при высоких температурах, когда процессами долговременной релаксации неравновесных носителей можно пренебречь. На качественном уровне, однако, полученные выражения позволяют объяснить температурную зависимость  $\chi$  и в условиях слабой подсветки, когда число носителей, активированных в зону проводимости, пренебрежимо мало по сравнению с концентрацией примесных центров.

Для объяснения парамагнитных аномалий в PbTe(Ga) следует предположить, что потенциал взаимодействия между электронами на  $s$ -оболочке отвечает их отталкиванию, а уровень химического потенциала при низких температурах попадает в интервал  $\epsilon_s < \mu < \epsilon_s + U$ . Число парамагнитных центров  $n_p$ , определенное из закона Кюри–Вейсса при факторе Ланде  $g = 2$ , оказывается  $n_p \approx 6,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что составляет около 2/3 от концентрации примеси  $N_{\text{Ga}} \sim 9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Парамагнитный пик в интервале  $T^* < T < T^{**}$  не описывается на основе представлений о глубоких парамагнитных центрах, поскольку его величина при  $g = 2$  требует на порядок большей концентрации Ga. Остается предположить, что этот пик связан с электронами, фактор Ланде которых существенно больше двух. Таким  $g$ -фактором обладают электроны в зоне проводимости PbTe [10], которые, однако, вносят лишь диамагнитный вклад в восприимчивость. Парамагнитный вклад могут дать локализованные состояния, отщепившиеся от дна зоны проводимости. Их  $g$ -фактор велик, поскольку генетически они связаны с зонными электронами, а диамагнетизм подавлен из-за локализации и фактора заполнения. Существование подобных состояний возможно, поскольку в конфигурациях  $s^1p^2$  и  $s^0p^3$  из-за неполного заполнения  $s$ -оболочки экранировка ядра атома Ga для зонных  $p$ -электронов ослаблена, что создает для них притягивающий потенциал [11].

Таким образом, атомы Ga в PbTe образуют не только глубокий примесный уровень с энергией активации  $\epsilon_a = 66 \text{ мэВ}$ , но и мелкий водородоподобный уровень. С понижением температуры при  $T \leq T^{**}$  происходят интенсивные переходы на мелкий уровень, что сопровождается резким усилением парамагнитного вклада в  $\chi$ . В этой области температур, однако, необходимо учитывать также процессы долговременной релаксации неравновесных носителей, индуцированных внешней подсветкой. Из сопоставления кривых 1 и 2 на рис.3 видно, что роль этих процессов быстро возрастает с понижением температуры. Опустошение мелкого уровня под действием подсветки проявляется в столь же резком ослаблении парамагнитного вклада. В узком интервале температур вблизи  $T^*$  изменяется соотношение вкладов электронов, находя-

щихся на мелком и глубоком уровнях, что проявляется как немонотонность на температурной зависимости магнитной восприимчивости в этой области. Кюри-вейссовский ход при дальнейшем понижении температуры, как уже отмечалось, описывается парамагнетизмом электронов на глубоком примесном уровне.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют в пользу концепции переменной валентности элементов третьей группы в полупроводниках типа  $A^4B^6$  и подтверждают гипотезу о возможности существования этих примесей в парамагнитном состоянии из-за неполного заполнения s-уровня.

Один из авторов (Б.А.В.) благодарен за финансовую поддержку РФФИ по проекту 93-02-14700 и Министерству Науки по проекту 1-013.

- 
1. В.А.Акимов, А.В.Дмитриев, Д.Р.Хохлов, and Л.И.Рябова, *Phys. Stat. Sol. (a)* **137**, 9 (1993).
  2. G.Martinez, M.Schluter, and M.L.Cohen, *Phys. Rev.* **B11**, 651 (1975).
  3. Ф.Ф.Сизов, С.В.Пляцко, В.М.Лакеенков, *ФТП* **19**, 592 (1985).
  4. Б.А.Волков, В.В.Тугушев, *Письма в ЖЭТФ* **46**, 193 (1987).
  5. А.Н.Васильев, Т.Н.Волошок, Ю.П.Гайдуков, И.П.Данилова, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 970 (1993).
  6. В.И.Кайданов, Ю.И.Равич, *УФН* **145**, 51 (1985).
  7. В.Д.Бучельников, А.Н.Васильев, Т.Н.Волошок, *ЖЭТФ* **107**, 236 (1995).
  8. M.Matyas, *Czech. J. Phys.* **8**, 301 (1958).
  9. Л.А.Фальковский, А.В.Бродовой, Г.В.Лашкарев, *ЖЭТФ* **80**, 334 (1981).
  10. K.Cuff, M.Ellet, C.Kuglin, and L.Williams, *Proc. Intern. Conf. Semicond. Physics, Paris, 1964*, p.677.
  11. Б.А.Волков, О.А.Панкратов, *ЖЭТФ* **88**, 280 (1985).