

## ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В УЗКОЩЕЛЕВОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$

© Е.И.Георгица, С.Ю.Паранчич\*, Л.Д.Паранчич\*,  
И.Т.Постолаки, В.А.Смирнов†

Тираспольский государственный университет,  
277069 Кишинев, Молдова

\*Черновицкий государственный университет, Черновцы, Украина

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

(Получена 12 июля 1994 г. Принята к печати 12 мая 1995 г.)

Исследовалась излучательная рекомбинация в  $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.32$ ) в области температур (4.2÷77) К и магнитных полей до 8 Т. Концентрация неконтролируемых примесей  $N_d - N_A$  изменялась в пределах  $(2\div6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Спектры фотолюминесценции  $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  при 4.2 К в отсутствие магнитного поля имеют трехполосную структуру. На основе комплексных фотолюминесцентных и фотоэлектрических исследований, влияний температуры, магнитного поля произведена идентификация наблюдаемых излучательных полос: коротковолновая полоса А обусловлена экситонами, связанными на донорных примесях; полоса В — экситон, связанный на флуктуациях состава; а длиноволновая полоса С обусловлена донорно-акцепторной рекомбинацией. Для глубины залегания донора получена величина 1.9 мэВ, а акцепторных состояний — 90 и 8 мэВ.

Твердые растворы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  в настоящее время являются базовым материалом для полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники. Однако их повышенная чувствительность к внешним воздействиям [1] приводит к необходимости поиска альтернативных материалов. В качестве таковых могут быть рассмотрены твердые растворы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ . Вместе с тем в отличие от  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  материалы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  имеют ряд существенных особенностей в энергетической структуре [2,3], требующих детального исследования.

В данной работе приводятся результаты исследования излучательной рекомбинации в узкощелевых твердых растворах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.32$ ) в интервале температур (4.2÷100 К) и магнитных полях (0÷8) Т.

Исследуемые образцы получены видоизмененным методом Бриджмена в следующей последовательности: синтез необходимого состава проводился в кварцевых ампулах двойного плавления, во избежание взрыва температура печи поднималась со скоростью (20÷40) град/ч.

При достижении температуры 673 К печь приводилась в колебательное движение. Градиент температуры на фронте кристаллизации составлял  $(30 \div 35)$  град/см. Ампулу с расплавом при помощи регулируемого электропривода отпускали через поля градиента температуры со скоростью 1 мм/ч. Полученные монокристаллы твердых растворов  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  имели длину  $(50 \div 90)$  мм и диаметр  $(12 \div 22)$  мм. Распределение состава по геометрии слитка проверялось рентгеноспектральным анализом. Разброс состава по слитку не превышал 10%.

Из полученных слитков вырезались образцы стандартной прямоугольной формы. Перед измерением образцы травились в растворе 8% В и 92% бутанола. Исследуемые образцы имели  $n$ -тип проводимости. Концентрация неконтролируемых примесей определялась из гальваномангнитных измерений при 77 К и изменялась в пределах  $(2 \div 6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Неравновесные носители заряда создавались с помощью лазера непрерывного действия Nd:YAG ( $\lambda \sim 1.06$ ) мкм мощность которого при работе в непрерывном режиме составляла 0.5 Вт. Рекомбинационное излучение регистрировалось с помощью фотоприемников.

### Описание экспериментальных результатов

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) твердого раствора  $n\text{-Hg}_{0.72}\text{Cd}_{0.28}\text{Se}$  при 4.2 К в отсутствие магнитного поля. Как видно, спектр фотолюминесценции имеет сложную структуру. Спектр ФЛ состоит из трех плохо разрешенных полос, обозначенных А, В, С. Самой интенсивной является коротковолновая полоса А. На

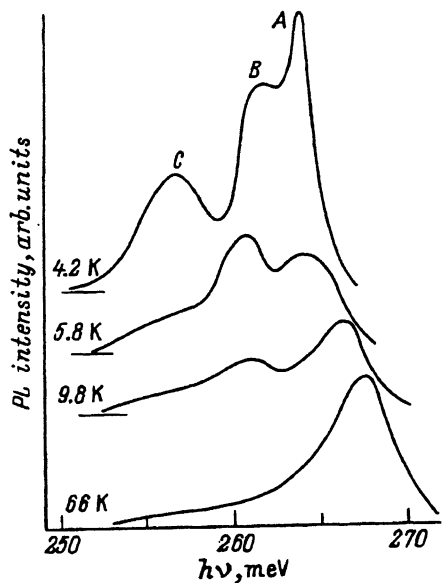


Рис. 1. Спектры излучательной рекомбинации  $n\text{-Hg}_{0.72}\text{Cd}_{0.28}\text{Se}$  при различных температурах в отсутствие магнитного поля.

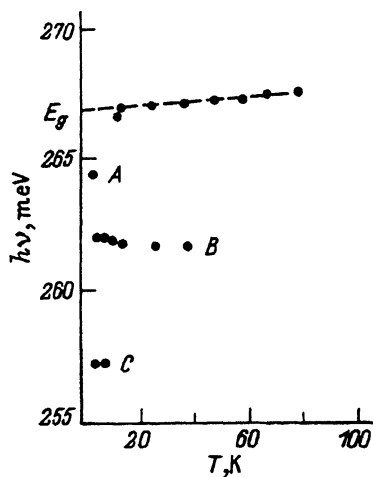


Рис. 2. Температурное смещение максимумов излучательных полос  $n\text{-Hg}_{0.72}\text{Cd}_{0.28}\text{Se}$  в отсутствие магнитного поля. Штриховая линия — теоретический расчет зависимости  $\epsilon_g = \epsilon_g(x, T)$  по формулам работы [4].

энергетическом расстоянии 2.2 мэВ расположена менее интенсивная полоса *B*. Длинноволновая полоса *C*, имеющая максимум  $\epsilon_C = 257$  мэВ при 4.2 К, расположена на расстоянии  $\sim 7.5$  мэВ от коротковолновой полосы *A*.

Во внешнем магнитном поле все излучательные полосы смещаются незначительно в коротковолновую область спектра. Кроме того, в магнитном поле интенсивность полосы *A* уменьшается, а интенсивность полосы *B* незначительно увеличивается.

В целях идентификации наблюдаемых полос ФЛ, были сняты спектры в отсутствие магнитного поля при различных температурах. Результаты представлены на рис. 1. Как видно, спектр ФЛ сильно видоизменяется при помощи повышении температуры. Уже при температуре 6 К длинноволновая полоса *C* практически исчезает и в спектре остаются только две полосы *A* и *B*. Вначале самой заметной становится полоса *B*. При температурах выше 6 К интенсивность обеих полос продолжает уменьшаться, однако значение относительной интенсивности склоняется опять в сторону полосы *A*. В интервале температур (6÷13) К полоса *A* скачкообразно сдвигается в коротковолновую область спектра на  $\sim 2.5$  мэВ. При температурах выше 13 К полоса *B* угасает намного быстрее полосы *A* и при  $T = 40$  К излучательные переходы на этом примесном уровне перестают быть видны в спектре. Полоса *A* остается в спектре ФЛ до температур  $\sim 100$  К и выше.

Данные по температурному смещению излучательных полос твердого раствора  $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.28}\text{Se}$  представлены на рис. 2.

### Обсуждение экспериментальных результатов

Сопоставление комплекса экспериментальных результатов по влиянию температуры, магнитного поля и концентрации раствора на спектры ФЛ позволяет провести идентификацию наблюдаемых излучательных полос. Коротковолновая полоса излучения *A* в спектре при 4.2 К является самой интенсивной. Резкое смещение полосы *A* в высокоэнергетическую сторону в интервале температур (6÷13) К на  $\sim 2.5$  мэВ, по нашему мнению, свидетельствует о смене канала излучательной рекомбинации преобразованием полосы *A* из связанной с рекомбинацией через примесные центры в полосу рекомбинации, обусловленной переходами зона проводимости — валентная зона.

При экстраполяции экспериментальной зависимости положения полосы *A* мы получили значение ширины запрещенной зоны исследуемого сплава при 4.2 К  $\epsilon_g \simeq 267$  мэВ. Используя полуэмпирическую формулу  $\epsilon_g = \epsilon_g(x, T)$  [4], уточнили состав для данного сплава  $x = 0.291$ , что согласуется с технологическими данными.

Квадратичная зависимость интенсивности излучения от уровня накачки, энергетическое положение полосы *A* и ее трансформация под влиянием температуры позволяют считать, что данная полоса излучения обусловлена экситонами, связанными на нейтральных донорах. Энергетическое положение полосы излучательной рекомбинации связанного на доноре экситона определена

$$h\nu = \epsilon_g - (\epsilon_{ce} + \epsilon_{ex}), \quad (1)$$

где  $\epsilon_{ce}$  — энергия связи экситона на доноре,  $\epsilon_{ex}$  — энергия основного состояния экситона,  $h\nu$  — энергетическое положение максимума излучения для рассматриваемой полосы. Принимая из эксперимента, что  $h\nu = 264.5$  мэВ при 4.2 К, получим  $\epsilon_{ce} + \epsilon_{ex} = 2.5$  мэВ.

Известно [5], что энергия связи экситона на нейтральном доноре определяется  $\varepsilon_{ce} \approx 0.33\varepsilon_d$ , где  $\varepsilon_d$  — энергия основного состояния донора.

Энергия основного состояния экситона согласно [4] в приближении  $m_h^* \gg m_e^*$  выражается

$$\varepsilon_{ex} = \varepsilon_d \left( 1 + \frac{m_e^*}{m_h^*} \right)^{-1}.$$

В названных условиях из (1) следует

$$0.33\varepsilon_d + \varepsilon_d \left( 1 + \frac{m_e^*}{m_h^*} \right)^{-1} = 2.5 \text{ мэВ} \quad (2)$$

при  $m_e^* = 0.02m_e$ ,  $m_h^* = 0.48m_e$  [3]. Расчет по формуле (2) дает  $\varepsilon_d \approx 1.9 \text{ мэВ}$ , а по формуле (1) для  $\varepsilon_g = 267 \text{ мэВ}$ . Полученное значение для энергетической глубины залегания донора соответствует термической энергии ионизации, наблюдаемой нами в эксперименте.

Максимум полосы  $B$  ( $h\nu_B = 262 \text{ мэВ}$ ) отстоит примерно на  $5 \text{ мэВ}$  от края зоны. По своему энергетическому положению эта линия не может быть приписана ни рекомбинации донор — валентная зона, ни рекомбинации экситонов, связанных на нейтральных или ионизированных донорах. Мы полагаем, что наблюдаемая нами линия  $B$  по своему энергетическому положению и поведению обусловлена рекомбинацией экситонов, локализованных на флуктуациях состава [6]. Зонная структура твердого раствора  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  при определенном значении состава рассматривается подобно зонной структуре идеального кристалла с той лишь особенностью, что имеется размытие краев валентной зоны и зоны проводимости. К размытию краев зон приводят локальные флуктуации состава, поскольку положение краев зоны проводимости и валентной является функцией состава твердого раствора. Уширение экситонной линии можно оценить по формуле, приведенной в [7]:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{178} \frac{\alpha^4 x^2 (1-x^2) M}{\hbar^6 N^2}, \quad (3)$$

где  $\alpha = d\varepsilon_g/dx$  — градиент состава,  $M = m_e^* + m_h^*$  — трансляционная масса экситона,  $N$  — концентрация атомов при данном  $x$ . Подстановка следующих численных значений:  $\alpha = 1.76 \text{ эВ}$  [4],  $N = 1.3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $m_h^* = 0.48m_e$ ,  $m_e^* = 0.02m_e$ ,  $x = 0.291$  дает величину  $\varepsilon_0 = 3.9 \text{ мэВ}$ , что неплохо согласуется с экспериментальными данными. Полосу  $B$  можно было объяснить также рекомбинацией экситонно-примесных комплексов, примесным центром в которых является глубокий нейтральный акцептор. Энергию связи экситона на нейтральном акцепторе можно оценить как  $\varepsilon_{ce} = 0.055\varepsilon_A$ . В нашем случае получается, что если в данном твердом растворе существуют глубокие акцепторные уровни, то они лежат на глубине  $\varepsilon_A \sim 90 \text{ мэВ}$ . Однако до сих пор о наблюдении таких глубоких акцепторных уровней не сообщалось. Длинноволновая полоса  $C$  ( $h\nu_C \approx 257 \text{ мэВ}$ ) отстоит от края зоны примерно на  $\sim 10 \text{ мэВ}$ . Как было отмечено, полоса  $C$  почти полностью исчезает уже при температуре  $(6 \div 8) \text{ К}$ . Поэтому мы полагаем, что такая полоса связана с излучательными переходами с донорного уровня на мелкий акцепторный уровень  $\varepsilon_A \sim 8 \text{ мэВ}$ . Быстрое температурное гашение полосы  $C$  связано с термической ионизацией донорного уровня.

## Заклучение

В работе исследовались спектры излучательной рекомбинации в узкощелевых твердых растворах  $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  в интервале температур (4.2÷77) К, предложен механизм, с помощью которого объясняются наблюдаемые в эксперименте особенности спектров излучательной рекомбинации  $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  при низких температурах, и методика определения основных параметров энергетической структуры.

Авторы выражают благодарность В.И. Иванову-Омскому и В.Ф. Мастерову за многочисленные и полезные обсуждения вопросов, затронутых в работе.

### Список литературы

- [1] K. Kumazaki. Phys. St. Sol. B, **156**, 371 (1989).
- [2] M. Singhetal. J. Phys. C, **15**, 6731 (1982).
- [3] Н.П. Гавалешко, Л.Д. Паранчич, С.Ю. Паранчич, С.Ю. Бабий. УФЖ, **20**, 633 (1975).
- [4] C.J. Summers, J.G. Broerman. Phys. Rev. B, **21**, 559 (1980).
- [5] M.A. Lampert. Phys. Rev. Lett., **1**, 450 (1958).
- [6] V.I. Ivanov-Omskii, S.I. Kokhanovskii, R.P. Seysyan, V.A. Smirnov, V.A. Yukish, Sh.U. Yuldashev, Al.L. Efros. Sol. St. Commun., **46**, 25 (1983).
- [7] С.Д. Барановский, А.Л. Эфрос. ФТП, **11**, 2233 (1978).

Редактор В.В. Чалдышев

## Radiative recombination a narrow-gap $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ solid solution

*E.I. Georgitse, S.Yu. Paranchich\*, L.D. Paranchich\*, I.T. Postolaki, V.A. Smirnov†*

State University, 277069 Kishinev, Moldova

\*State University, Chernovtsy, the Ukraine

†A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Radiative recombination in  $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  was investigated within the temperature range 4.2 — 77 K and magnetic fields up to 8. Photoluminescence spectra of  $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  at 4.2 K in the absence of magnetic field had three-band structure. Identification of the bands was performed.