

О ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ПИКЕ В СПЕКТРЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДИОДИДА РТУТИ

Н. Н. Овсяук

Диодид ртути ($\alpha\text{-HgI}_2$) представляет собой широкозонный полупроводник с высоким средним атомным номером, что позволяет использовать его в качестве малощумящих неохлаждаемых детекторов рентгеновского и γ -излучения.

В работах [1, 2] при исследовании связи между фотолюминесценцией (ФЛ) и характеристиками HgI_2 -детекторов, сделанных из одного и того же

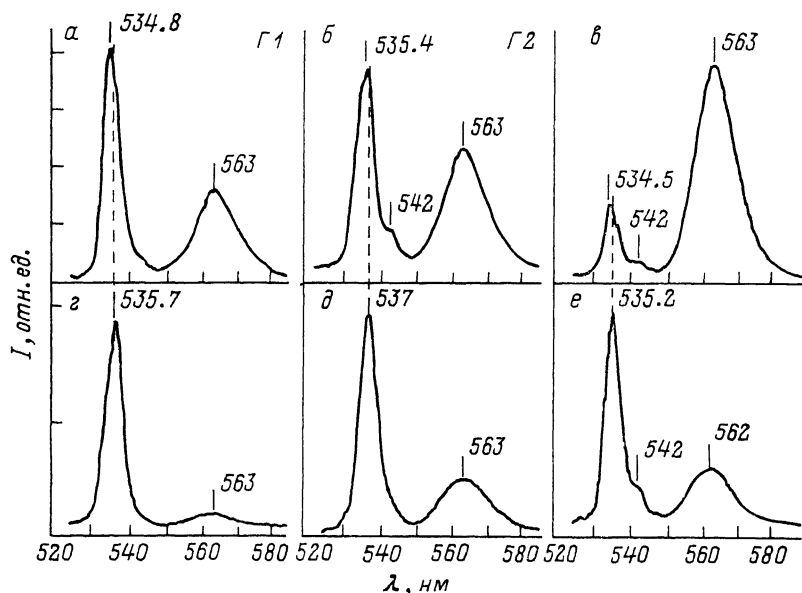


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов HgI_2 с возрастающей концентрацией избыточного иода. $T=77$ К.

α — ϵ — до прогрева; z — e — после прогрева при 100°C в течение 5 мин.

кристалла, в спектрах ФЛ на детекторах с пониженной чувствительностью обнаружено существование нового дополнительного пика около 542 нм. Этот пик возникал в процессе нанесения металлических контактов, и его интенсивность увеличивалась с уменьшением чувствительности детекторов. На основе анализа указанных спектров при разных температурах авторы [1, 2] сделали вывод, что дополнительный пик не является фоновым повторением основной полосы излучения свободного экситона и предположительно может быть связан с нестехиометрией материала.

Поскольку дополнительный пик возникал случайно лишь на некоторых образцах при нанесении металлических контактов, в настоящей работе была предпринята попытка более детально исследовать влияние нестехиометрии HgI_2 на спектры ФЛ с целью выяснения условий возникновения этого пика.

Фотолюминесценцию возбуждали зеленой линией 514.5 нм аргонового лазера, образцы погружали в жидкий азот. Спектры записывали на двойном монохроматоре ДФС-52 при спектральной ширине щели 0.5 см^{-1} . Образцы HgI_2 изготавливали методом статической сублимации, затем переплавляли при 250°C и повторно сублимировали в разных условиях: Г1 — без добавочного иода; Г2, Г3 и Г4 — при давлении паров иода соответственно 0.1, 1.0 и 10 торр. Чтобы дополнительно воздействовать

на концентрации стехиометрических дефектов, образцы прогревались на воздухе при 100°C в течение 5 мин.

Спектры ФЛ образцов Г1–Г4 до и после прогрева приведены на рис. 1, 2. В этих спектрах на образцах, выращенных с избытком иода Г2, Г3 и Г4, кроме известных полос около 536 и 563 нм, наблюдается новый дополнительный пик около 542 нм, который также возникал на детекторе после нанесения металлических контактов [1, 2].

Основная полоса 1 (при 536 нм) определяется излучательной рекомбинацией свободных экситонов, и ее энергетическое положение зависит от дефектности образца. Смещение ее максимума относительно энергии экситона в разных по качеству кристаллах обусловлено явлением реабсорбции излучения [3]. Его роль особенно важна для изучаемых нами прямозонных полупроводников, поскольку для них коэффициент поглощения в области свободного экситона (в полосе 1) меняется на 3–4 порядка, достигая в максимуме 10^5 см^{-1} . В результате форма полосы 1 сильно зависит от распределения экситонов по глубине кристалла; например, в более совершенных кристаллах время жизни экситонов больше, а значит, больше их глубина проникновения в кристалл. Таким образом, свет, испускаемый этими экситонами, будет больше поглощаться внутри кристалла и поэтому максимум полосы 1 сдвинется в длинноволновую сторону. Следовательно, приповерхностная область HgI_2 после прогрева (рис. 1, *г–е*) стала более совершенной.

Полоса 2 (около 563 нм) связана с излучением экситонов на собственных стехиометрических дефектах, природа которых остается пока дискуссионной. В частности, авторы [4] считают, что она обусловлена эксито-

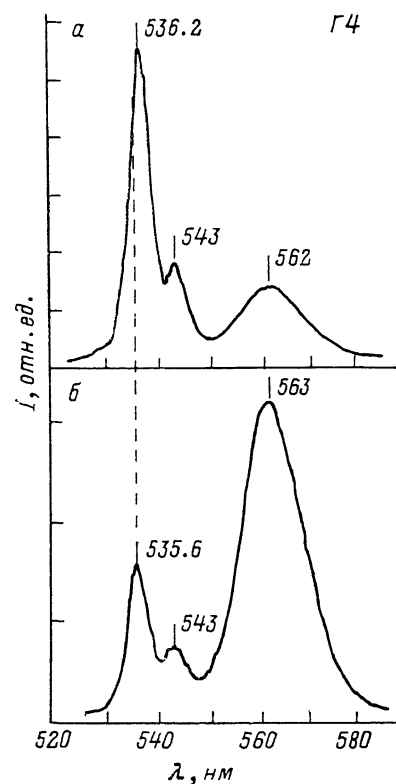


Рис. 2. Спектры ФЛ кристалла HgI_2 с кластерами иода.

а — до прогрева, *б* — после прогрева при 100°C в течение 5 мин.

нами на вакансиях иода, а в работе [5] ее приписывают экситонам на вакансиях ртути. Поскольку на наших спектрах (рис. 1, *а–в*) при увеличении концентрации иода интенсивность полосы 2 увеличивается, а после прогрева уменьшается (рис. 1, *г–е*) и приповерхностная область становится совершеннее, то эта полоса, видимо, связана с избыточным иодом. И если учесть, что расчеты, выполненные в работе [6], дают большую массу нестехиометрической единичной ячейки HgI_2 , чем в стехиометрическом материале, то можно предположить, что полоса 2 связана с иодом, внедренным в междоузлия. В этом нас еще больше убеждают спектры образца Г4 на рис. 2. Так, при проведении термического анализа оказалось, что только у образцов Г4 наблюдался эндотермический пик плавления иода при 113°C . Следовательно, в этих образцах избыточный иод образовывал отдельную фазу, вкрапленную в виде кластеров в матрицу HgI_2 . Эти кластеры играют роль стоков для свободных атомов иода, поэтому их концентрация в объеме кристалла становится ниже, а следовательно, уменьшается амплитуда полосы 2 (рис. 2, *а*). При нагрева-

нии образца Г4 происходит обратный процесс: атомы иода «испаряются» из кластеров, что однозначно приводит к повышению их концентрации в междоузлиях решетки, и полоса 2 при этом сильно увеличивается (рис. 2, б), что еще раз подтверждает высказанное выше предположение о связи полосы 2 с междоузельным иодом.

Вернемся теперь к обсуждению дополнительного пика около 542 нм. Он присутствует во всех образцах, выращенных с избытком иода. Однако влияние иода на амплитуду дополнительного пика и на полосу 2 различно. Так, в образцах Г4 с кластерами, где уменьшенная интенсивность полосы 2 говорит о пониженной концентрации иода в междоузлиях, амплитуда дополнительного пика тем не менее велика. И при прогреве этих образцов, когда полоса 2 выросла (рис. 2, б), величина дополнительного пика не изменилась. Значит, либо полоса 2 и дополнительный пик связаны с междоузельными атомами иода, занимающими различное положение в кристаллической решетке, либо, что более вероятно, дополнительный пик вблизи 542 нм обусловлен экситонами на вакансиях ртути. Последнее предположение косвенно подтверждается результатами работы [5], в которой при длительном воздействии на HgI_2 паров различных галогенов (иода, брома и хлора) на таком же расстоянии от полосы 1, но в более узком температурном интервале от 4.2 до 35 К также наблюдали дополнительный пик, который, видимо, обусловлен вакансиями ртути. Авторы [5] связали его с междоузельными ионами галогенов, но нам кажется, что энергия дополнительного пика в этом случае должна была бы изменяться, так как указанные галогены имеют сильно отличающиеся ионные радиусы и должны были бы по-разному влиять на ближайшее окружение атомов в кристаллической решетке.

Таким образом, можно сделать вывод, что полоса 2 в спектрах ФЛ обусловлена экситонами, связанными с атомами иода в междоузлиях, а дополнительный пик обусловлен экситонами на вакансиях ртути, причем и в том, и в другом случаях эти дефекты скорее всего входят в состав более сложных дефектно-примесных комплексов, как это имеет место в широкозонных полупроводниках.

Кроме того, следует отметить, что, поскольку рекомбинационные характеристики приповерхностного слоя не ухудшаются при появлении дополнительного пика ФЛ (об этом говорят амплитуда и энергетическое положение основной полосы свободного экситона; рис. 2, а), указанные комплексы играют роль только уровней захвата в приповерхностном слое, накопление заряда на которых и приводит к ухудшению характеристик детекторов, которое наблюдалось в [1, 2].

Автор выражает благодарность И. Н. Ножкиной за предоставление образцов, И. И. Уросову за обсуждение результатов и Р. В. Родионовой за предоставление данных по термическому анализу.

Список литературы

- [1] James R. B., et al. // Nucl. Instr. and Meth. 1989. V. A283. N 2. P. 188—194.
- [2] Wong D. et al. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 4. P. 2049—2053.
- [3] Бондаренко Б. В. // Автореф. канд. дис. Л., 1987.
- [4] Merz J. L. et al. // Nucl. Instr. and Meth. 1983. V. 213. N 1. P. 51—64.
- [5] Акоюян И. Х. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 419—426.
- [6] Nicolau Y. F., Rolland G. // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. N 3. P. 759.

Институт минералогии и петрографии
СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
13 марта 1991 г.
В окончательной редакции
2 июля 1991 г.