

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  
СВЯЗАННАЯ С ЛОКАЛЬНЫМ УРОВНЕМ  $\text{Mn}^+$ Георгицэ Е. И., Иванов-Омский В. И., Мастеров В. Ф.,  
Погорлецкий В. М., Пиотровский Т., Смирнов В. А.

Приведены результаты исследования фотолюминесценции твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0.19 \leq x \leq 0.30$ ) в интервале температур  $2 \div 200$  К. Показано, что в сплавах, обогащенных марганцем, наблюдаются оптические переходы между состояниями, жестко связанными с валентной зоной, к которым наряду с мелкими акцепторами относятся антисвязывающие состояния с недостроенной  $d$ -оболочкой  $\text{Mn}^+$  ( $3d^6$ ) в запрещенной зоне на уровне мелкого акцептора, приписываемого обычно собственным дефектам. Предложена энергетическая модель, с помощью которой объясняются наблюдаемые особенности. В соответствии с предложенной моделью в разбавленных полумагнитных сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x < 0.20$ ) уровень, связанный с марганцем  $\text{Mn}^+$ , находится в зоне проводимости и в плучательных процессах не проявляется, а при  $x > 0.20$  этот уровень выходит в запрещенную зону и принимает участие в рекомбинационных процессах. Вырождение уровня  $\text{Mn}^+$  с зоной проводимости снижается для состава  $x=0.224$ . Глубина залегания уровня  $3d^6$  в валентной зоне оценивается величиной  $\sim 4.9$  эВ.

В твердых растворах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при увеличении содержания марганца ( $x$ ) зонная структура плавно перестраивается от бесщелевой инверсной, для которой  $\epsilon_g < 0$ , до обычной структуры с  $\epsilon_g > 0$  [1]. Фотолюминесцентные свойства разбавленных твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x \leq 0.15$ ) при низких температурах исследовались в работах [1, 2]. Наблюдаемая для этих сплавов примесная линия в спектрах фотолюминесценции при 4.2 К в отсутствие магнитного поля авторами [2] приписывается собственным дефектам.

В настоящей работе приведены результаты исследования фотолюминесценции твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , более обогащенных марганцем ( $0.19 \leq x \leq 0.3$ ), в интервале температур  $2 \div 200$  К. Образцы получены методом Бриджмена, концентрация носителей при 77 К изменялась в пределах  $2 \cdot 10^{15} \div 1 \times 10^{16}$  см $^{-3}$ . Состав и степень однородности определены рентгеноспектральным анализом. Перед измерениями образцы подвергались механической полировке с последующим травлением в полирующем травителе. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось с помощью твердотельного лазера Nd:YAG, мощность которого при работе в одномодовом режиме достигала 0.5 Вт. Излучение модулировалось с частотой  $\sim 700$  Гц.

На рис. 1 представлены типичные спектры фотолюминесценции для сплава  $p\text{-Hg}_{0.77}\text{Mn}_{0.23}\text{Te}$  в отсутствие магнитного поля при различных температурах в интервале  $2 \div 168$  К. Из представленных результатов видно, что спектры ФЛ в исследуемом интервале температур имеют двухполосную структуру. Энергетическое расстояние между максимумами наблюдаемых полос при температурах  $2 \div 12$  К составляло  $18 \div 20$  мэВ. Низкоэнергетическая полоса при низких температурах более интенсивная, чем высокоэнергетическая. Отношение их интенсивностей при 2 К составляет  $10^3$ . С повышением температуры низкоэнергетическая полоса ФЛ гаснет и практически исчезает при 60 К, а интенсивность высокоэнергетической полосы растет, и уже при температуре 60 К эта полоса становится преобладающей. Можно предполагать, что высокоэнергетическая полоса связана с межзонными переходами. Об этом, в частности, свидетельствует то обстоятельство, что она смещается в коротковолновую область.

спектра с наклоном, соответствующим температурному коэффициенту изменения ширины запрещенной зоны, который в этом сплаве принимает значение  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Полученное значение для температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны согласуется с литературными данными для растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  [3]. По положению высокоэнергетической полосы ФЛ определена ширина запрещенной зоны, которая оказалась при  $T=168$  К равной 0.554 эВ и согласуется с известными зависимостями ширины запрещенной зоны от состава и температуры [3]. Анализ формы линии высокоэнергетической полосы также подтверждает сделанное предположение о ее связи с межзонными переходами. Согласно методике, приведенной в работе [4], рассчитана форма

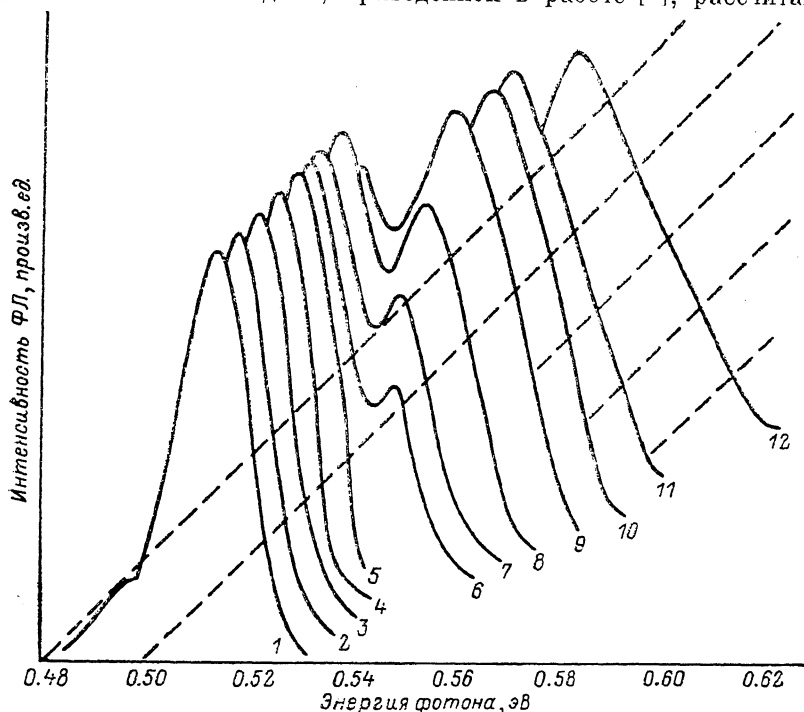


Рис. 1. Спектры излучательной рекомбинации сплава  $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при разных температурах.

$T, \text{K}: 1 - 2, 2 - 4.8, 3 - 13, 4 - 20, 5 - 35, 6 - 40, 7 - 43, 8 - 48, 9 - 53, 10 - 89, 11 - 94, 12 - 150.$

линии ФЛ для межзонных переходов. Подгоночным параметром служила величина квазиуровня Ферми, который определялся из сравнения экспериментальной и расчетной спектральных кривых ФЛ в высокоэнергетической области спектра. На рис. 2 представлены результаты этого сравнения для ряда температур. Видно, что расчет хорошо описывает высокоэнергетическую часть полосы ФЛ. Наиболее сильное расхождение теории и эксперимента по полуширине линии ФЛ наблюдается для температуры жидкого азота 77 К. Видимо, это связано с вкладом низкоэнергетической полосы фотолуминесценции. Полученное значение для квазиуровня Ферми при температуре 168 К (наилучшее совпадение теории и эксперимента)  $Le/kT \approx 1.3$  соответствует концентрации неравновесных носителей  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Для остальных параметров в расчете использовались при этой температуре значения  $\epsilon_g = 0.554$  эВ, эффективная масса электронов  $m_e^* = 0.039 m_0$ , эффективная масса тяжелых дырок  $m_h^* = 0.4 m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона.

На рис. 3, а представлены температурные зависимости энергетических положений максимумов наблюдаемых полос для сплава  $\text{Hg}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{Te}$ . Видно, что для этого сплава низкоэнергетическая полоса фотолуминесценции с температурой смещается, отслеживая температурный ход ширины запрещенной зоны. Этот результат согласуется с литературными данными [3, 5]. В этом случае излучательная рекомбинация связана с обычным для этого материала пере-

ходом зона проводимости—акцептор. Схема наблюдаемых оптических переходов для исследуемого сплава  $\text{Hg}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{Te}$  приведена на рис. 4.

На рис. 3, б представлены температурные зависимости энергетических положений наблюдаемых полос фотолюминесценции для сплава  $\text{Hg}_{0.77}\text{Mn}_{0.23}\text{Te}$ . Видно, что увеличение содержания марганца в сплаве резко изменяет температурную зависимость низкоэнергетической полосы фотолюминесценции.

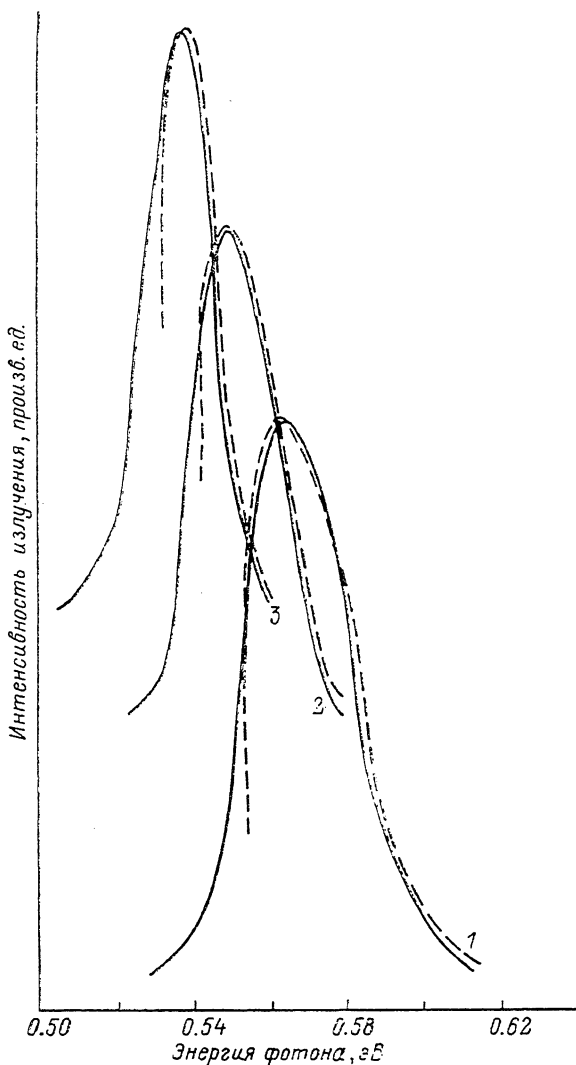


Рис. 2. Спектры излучательной рекомбинации сплава  $\text{Hg}_{0.77}\text{Mn}_{0.23}\text{Te}$ .

Сплошные линии — эксперимент, штриховые — теоретический расчет в соответствии с методикой [4]. Т, К: 1 — 168, 2 — 150, 3 — 177.

Низкоэнергетическая полоса ФЛ практически не смещается во всем исследуемом интервале температур. Это обстоятельство позволяет считать, что в данном случае наблюдаются оптические переходы между состояниями, жестко связанными с валентной зоной, к которым наряду с мелкими акцепторами, по-видимому, относятся состояния с недостроенной  $3d$ -оболочкой марганца ( $\text{Mn}^+$ ).

Введение переходных элементов в полупроводник при изовалентном замещении приводит к образованию двух типов уровней, связанных с  $d$ -состояниями марганца [6]. Одна пара уровней симметрии  $e$  и  $t_2$  оказывается глубоко в валентной зоне и носит характер своеобразных «резонансов», т. е. электроны этих уровней в значительной степени локализованы на самом атоме. На рис. 4 эти

состояния схематически представлены в виде уровня  $3d^6$ . Другой тип уровней, соответствующий антисвязывающему состоянию, лежит на несколько электрон-вольт выше и может оказаться в запрещенной зоне или в зоне проводимости. При этом  $-e$ - и  $-t_2$ -состояния оказываются в значительной степени делокализованными. Вообще говоря, антисвязывающие состояния могут проявляться либо в процессах рассеяния (уровни в зоне проводимости), либо в оптических

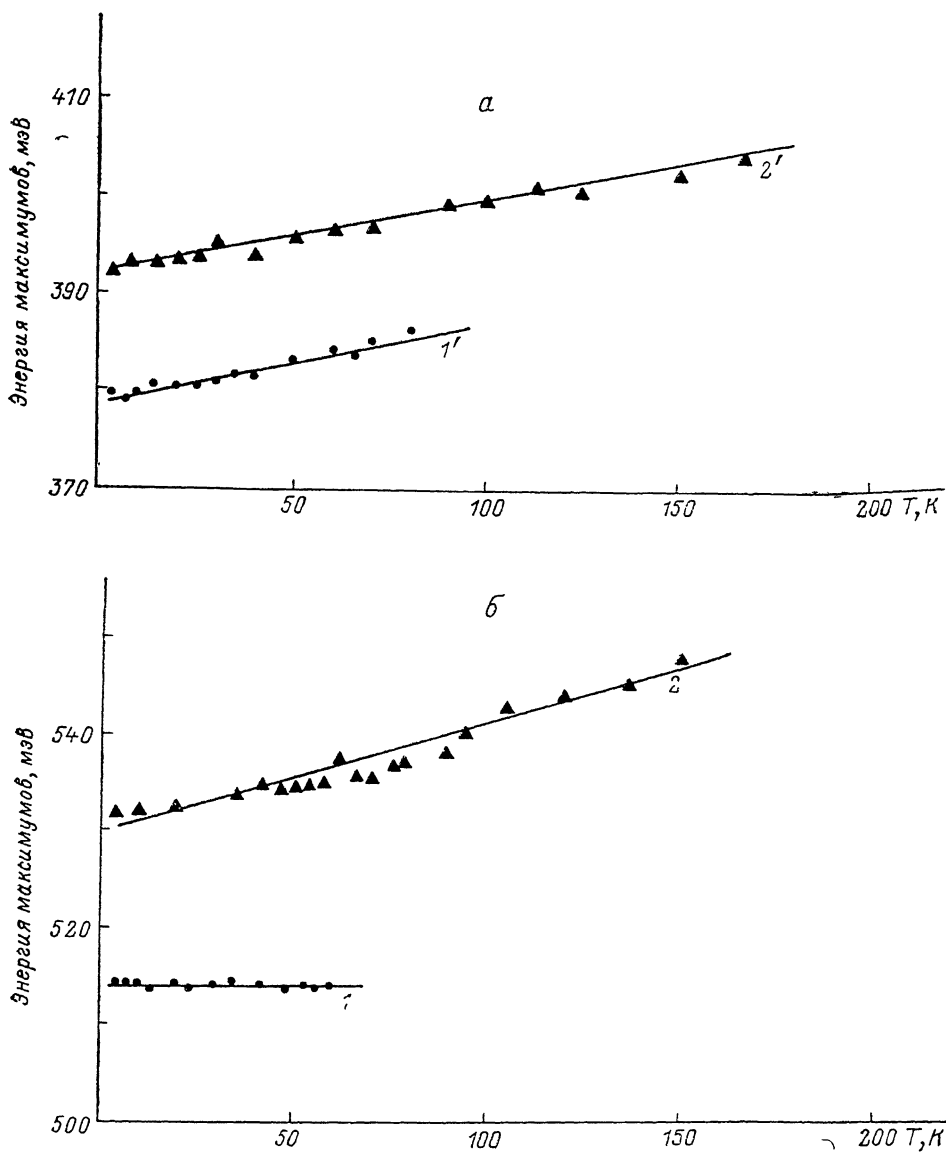


Рис. 3. Температурное смещение излучательных переходов зона—зона (переходы 2, 2'), зона—акцептор (переходы 1, 1') для сплавов  $\text{Hg}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{Te}$  (а) и  $\text{Hg}_{0.77}\text{Mn}_{0.23}\text{Te}$  (б).

переходах (уровни в запрещенной зоне). Как было показано в работах [6, 8], оба типа уровней жестко связаны между собой и с валентной зоной полупроводника. Расстояние между уровнями марганца  $3d^5$  и  $3d^6$ , согласно [7, 8], оценивается в пределах 5.8–7 эВ. В силу этих особенностей уровни  $(\text{Mn}^+)$  его энергетическое расстояние от валентной зоны от температуры не зависит, то же самое относится и к его расстоянию от акцепторного уровня. Схема соответствующих оптических переходов в случае, когда уровень  $\text{Mn}^+$  оказывается в запрещенной зоне, показана на рис. 4.

Из предложенной модели следует, что для разбавленных сплавов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x < 0.2$ ) уровень, связанный с марганцем ( $\text{Mn}^+$ ), находится в зоне проводимости и в излучательных процессах не проявляется, а при  $x > 0.2$  выходит в запрещенную зону. Следует иметь в виду относительность понятия уровня, так как при рассматриваемых концентрациях марганца должно произойти его размытие в зону, достаточно узкую из-за сильной локальности  $d$ -состояний по сравнению с  $p$ -состояниями. При возбуждении ФЛ неравновесные электроны могут локализоваться на уровне  $\text{Mn}^+$  с последующей излучательной рекомбинацией на мелкий акцепторный уровень. При низких температурах в излучении преобладают именно такие переходы. При увеличении температуры интенсивность излучательного перехода зона—зона (на схеме переход 2) возрастает.

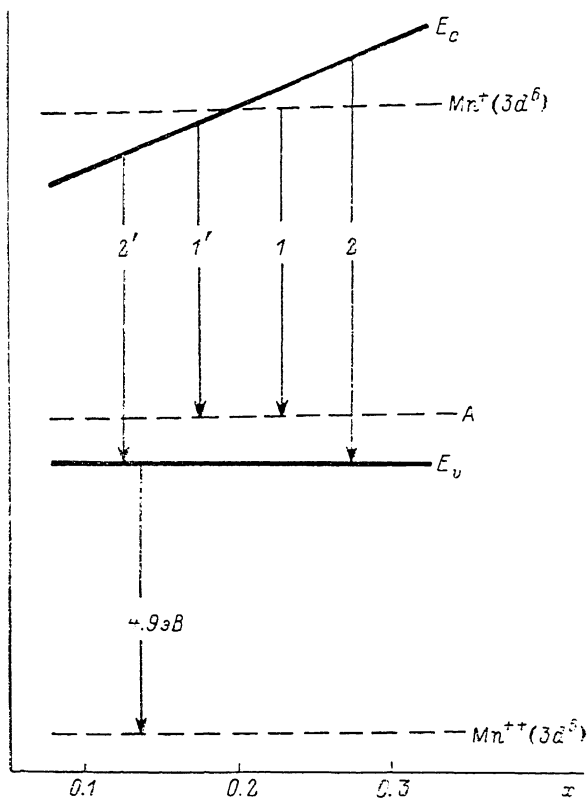


Рис. 4. Диаграмма излучательных переходов для сплавов  $\text{Hg}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{Te}$  (переходы 1', 2') и  $\text{Hg}_{0.77}\text{Mn}_{0.23}\text{Te}$  (переходы 1, 2).

Это связано с тем, что при увеличении температуры происходит делокализация электронов с уровня  $\text{Mn}^+$  в зону проводимости, или с понижением акцепторов, если имеет место переход типа 1 на рис. 4.

На рис. 5 представлена зависимость интенсивности примесной полосы фотолуминесценции от уровня возбуждения для двух составов. Для состава  $x=0.19$ , в котором уровень  $\text{Mn}^+$  еще вырожден с зоной проводимости, указанная зависимость линейная, что можно ожидать для переходов зона проводимости—акцептор при не слишком высоком уровне возбуждения. Для состава  $x=0.23$ , в котором снято вырождение уровня  $\text{Mn}^+$  с зоной проводимости, наблюдается тенденция к насыщению. Можно связать это с межпримесным характером рекомбинации, т. е. считать, что наблюдаемая нелинейность служит достаточным аргументом в пользу модели с переходом типа 1 на рис. 4.

На рис. 6 изображена зависимость интенсивности примесной полосы ФЛ от температуры, наклон которой соответствует энергии  $\sim 0.012$  эВ и близок к величине возможной глубины залегания мелких акцепторов в исследованных

материалах [2]. Таким образом, существуют по крайней мере три аргумента в пользу модели с переходами типа  $I$  на рис. 4.

Линейная интерполяция экспериментальных данных на рис. 4 позволяет оценить содержание марганца, при котором снимается вырождение с уровней

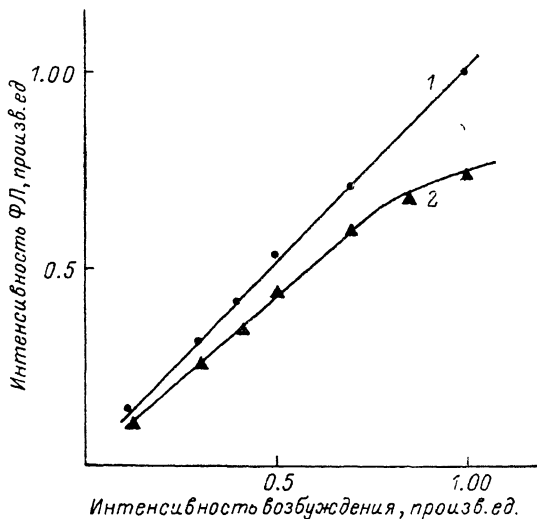


Рис. 5. Зависимость интенсивности ФЛ от уровня возбуждения для составов  $x=0.19$  (1) и  $0.23$  (2) при температуре 4.2 К в отсутствие магнитного поля.

$Mn^{2+}$  с зоной проводимости. Нетрудно убедиться в том, что это происходит при  $x=0.224$ . При этом составе расплава расстояние уровней  $3d^6$  от вершины валентной зоны ( $\Gamma_8$ ) равняется величине запрещенной зоны  $\epsilon_g=0.514$  эВ. Пользуясь литературными данными для энергетического расстояния между уровнями

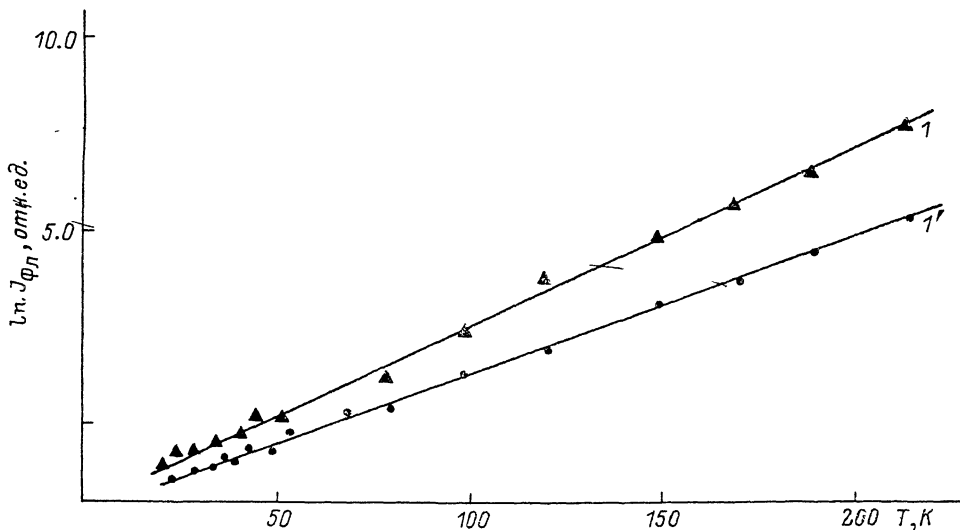


Рис. 6. Температурная зависимость интегральной фотолюминесценции для  $Hg_{0.81}Mn_{0.19}Te$  (переход  $I'$ ) и для  $Hg_{0.77}Mn_{0.23}Te$  (переход  $I$ ).

$3d^5$  и  $3d^6$  для случая  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  [7], можно оценить глубину залегания уровня  $3d^5$  в валентной зоне, которая в нашем случае оказывается  $\sim 4.9$  эВ.

Наше предположение об участии локального уровня  $Mn^{2+}$  в фотолюминесценции согласуется с литературными данными для широкозонного полупроводника  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  [9].

Таким образом, в полумагнитных сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с большим содержанием марганца ( $x > 0.224$ ) в излучательную рекомбинацию вносят вклад оптические переходы с участием антисвязывающих состояний  $\text{Mn}^+$  в запрещенной зоне на уровне мелкого акцептора, приписываемого обычно собственным дефектам.

Список литературы

- [1] Furdyna J. K. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 4. P. R29—R64.
- [2] Galazka R. R., Gelmont B. L., Ivanov-Omskii V. I., Postolaki I. T., Smirnov V. A. // Sol. St. Commun. 1986. V. 58. P. 311—314.
- [3] Wrobel J. M., Bassett L. C., Aubel J. L., Sundaram S. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 3. P. 1135—1138.
- [4] Баженов Н. Л., Гельмонт Б. Л., Иванов-Омский В. И., Ижнин А. И., Смирнов В. А. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 1. С. 93—97.
- [5] Piotrowski T., Tomm J. W., Puhlman N. // Phys. St. Sol. (a). 1990. V. 117. N 1. P. K181—K183.
- [6] Васильев А. Э., Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1253—1258.
- [7] Lee Y. R., Ramadas A. K., Aggarwal R. L. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 15. P. 10600—10610.
- [8] Larson V. A., Nass K. C., Ehrenreich H., Carlsson A. E. // Sol. St. Commun. 1985. V. 56. N 1. P. 347—352.
- [9] Агекян В. Ф., Фан Зунг // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 4. С. 1216—1219.

Физико-технический  
институт им. А. Ф. Иоффе  
АН СССР  
Ленинград

Получена 23.07.1990  
Принята к печати 17.08.1990