

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ И БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В ЧЕТВЕРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

$Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$

Даварашвили О. И., Караваев Г. Ф., Катаев С. Г.,
Тютюрев В. Г.

Теоретически исследован квантовый выход излучения H в четверном твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ в интервале 20—80 К. Рассчитанные значения сравнивались с экспериментальными, полученными по пороговому току в инжекционных лазерах для состава $x=0.04$, $y=0.014$ при равновесной концентрации электронов $n_0=1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Измеренные значения H обнаруживают немонокотонную температурную зависимость и колеблются для разных образцов в пределах 1—4%.

Расчет в приближении параболического зеркального зонного спектра с учетом вырожденной статистики носителей на основе теории Цица и др. позволяет объяснить экспериментальные данные преобладающим вкладом оже-процессов в безызлучательную рекомбинацию. В рамках метода псевдопотенциала проведена оценка вклада процессов переброса и показано их незначительное влияние на оже-рекомбинацию в узкощелевом $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$. Отмечена высокая чувствительность величины квантового выхода к малым изменениям равновесной концентрации носителей вблизи значения $n_0=10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В узкощелевых полупроводниках, где плотность состояний мала и статистика носителей, как правило, является вырожденной, главными конкурирующими механизмами, определяющими время жизни носителей, являются излучательная рекомбинация и собственная (междузонная) оже-рекомбинация.

Процессы собственной рекомбинации в халькогенидах свинца с малым отношением продольной и поперечной масс в области слабого вырождения исследовались в теоретических работах [1—3]. В рабочей для оптоэлектронных приборов области концентраций носителей в халькогенидах свинца имеет место вырождение, в то время как параметр анизотропии спектра не является, вообще говоря, малым. В серии работ [4—7] развита техника расчета собственных процессов рекомбинации в узкощелевых материалах с многодолинной зонной структурой, применимая для любой степени вырождения и произвольного соотношения эффективных масс. В основе теории [4—7] лежит достаточно сложный аппарат функций Грина.

Для исследования четверного соединения $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ мы воспользовались более простым подходом. Исходя из выражения для вероятности перехода в единицу времени $W_{if} = 2\pi/\hbar |M_{if}|^2 \delta(E_i - E_f)$, где для оже-процессов M_{if} — матричный элемент оператора кулоновского взаимодействия пары электронов, можно получить для темпа рекомбинации электрона в долине β выражение

$$R_A^{c\beta} = \frac{2\pi}{h} \int dE \sum_{\mathbf{k}\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} A_{c\beta\nu\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E) \times \\ \times \left\{ \sum_{c'\alpha} A_{c'\alpha c'\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E) + \sum_{\nu'\alpha} A_{\nu'\alpha\nu'\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E) \right\} \times \\ \times \left\{ f_B \left(\frac{E}{k_0 T} \right) - f_B \left(\frac{E - F_c - F_{\nu'}}{k_0 T} \right) \right\} \times \\ \times \frac{(4\pi e^2)^2}{|\mathbf{k} + \mathbf{Q}|^2 |\mathbf{k} + \mathbf{Q}'|^2 \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{Q}')}. \quad (1)$$

Здесь

$$A_{na'n'\alpha'}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E) = 2 \sum_{\mathbf{x}} B_{na\mathbf{x}, n'\alpha'\mathbf{x} + \mathbf{k}}^{\mathbf{Q}} \times \\ \times B_{na\mathbf{x}, n'\alpha'\mathbf{x} + \mathbf{k}}^{\mathbf{Q}'} \left[f \left(\frac{E_{na}(\mathbf{x}) - F_n}{k_0 T} \right) - \right. \\ \left. - f \left(\frac{E_{n'\alpha'}(\mathbf{x} + \mathbf{k}) - F_{n'}}{k_0 T} \right) \right] \delta(E_{na}(\mathbf{x}) - E_{n'\alpha'}(\mathbf{x} + \mathbf{k}) - E), \quad (2)$$

$$f(x) = (\exp(x) + 1)^{-1}; \quad f_B(x) = (\exp(x) - 1)^{-1};$$

$$B_{na\mathbf{x}, n'\alpha'\mathbf{x}}^{\mathbf{Q}} = \int U_{na\mathbf{x}}^*(\mathbf{r}) U_{n'\alpha'\mathbf{x}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3r, \quad (3)$$

где $E_{na}(\mathbf{x})$, $U_{na\mathbf{x}}(\mathbf{r})$ — зонные энергии и периодические части блоховских функций, n — номер зоны ($n = c, \nu$), α — номер долины, \mathbf{Q} — вектор обратной решетки, $\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ — диэлектрическая функция, F_c, ν — квазиуровни Ферми.

В работе [8] показано, что в случае широкозонного материала (Si) учет процессов переброса $\mathbf{Q}, \mathbf{Q}' \neq 0$ изменяет время оже-рекомбинации на порядок. Прямой численный расчет R_A по формуле (1) затруднителен. Для оценки роли процессов переброса мы пренебрегли зависимостью от \mathbf{x}, \mathbf{x}' в $B_{na\mathbf{x}, n'\alpha'\mathbf{x}}^{\mathbf{Q}}$ при $\mathbf{Q} \neq 0$, аппроксимировали $E_{na}(\mathbf{k})$ параболическим зеркальным спектром. В этом случае часть вычислений может быть проведена аналитически и (1) сводится к четырехмерным интегралам, аналогичным полученным для $\mathbf{Q} = 0$ в [7]. Соответствующие выражения ввиду их громоздкости мы здесь не приводим. Матричные элементы (3) при $\mathbf{x}, \mathbf{x}' = 0$ и $\mathbf{Q} \neq 0$, а также оставшиеся интегралы были затем рассчитаны численно. Волновые функции рассчитывались методом модельного потенциала с включением спин-орбитального взаимодействия и нелокальной части. Параметры псевдопотенциалов для четверного соединения $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ были определены из соединений PbSe, PbTe и SnTe и уточнялись путем подгонки под экспериментальные данные для зонной структуры твердого раствора. Расчет показал, что роль процессов переброса $\mathbf{Q}, \mathbf{Q}' \neq 0$ для узкозонного материала $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ пренебрежимо мала.

В пренебрежении процессами переброса $\mathbf{Q}, \mathbf{Q}' = 0$ в приближении параболического зеркального спектра выражение (1) сводится к результатам работы [7], которыми мы и воспользовались для дальнейших расчетов.

На рис. 1 показана теоретическая зависимость темпов рекомбинации в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ с концентрацией $x = 0.04$, $y = 0.123 x / (0.334 - 0.01x)$ от превышения Δn концентрации инжектированных носителей над равновесным значением n_0 , соответствующим заданной температуре. В расчете использованы экспериментально измеренные значения ширины запрещенной зоны, а также эффективных масс [9] (табл. 1).

Пороговый ток для генерации излучения определяется выражением $j = esdR$ [2], где d — толщина активной области, s — площадь поперечного сечения, e —

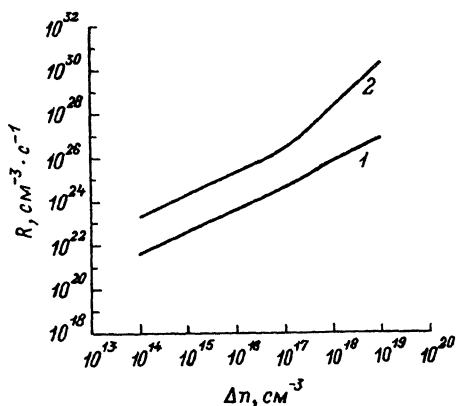


Рис. 1. Соотношение темпов излучательной (1) и безызлучательной (2) рекомбинации в $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ в зависимости от уровня инжекции неравновесных носителей для образца с равновесной концентрацией.

$$n_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}, x = 0.04, T = 80 \text{ К.}$$

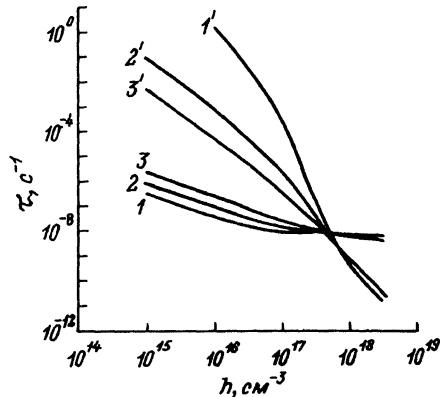


Рис. 2. Соотношение времен излучательной (1—3) и безызлучательной (1'—3') рекомбинации в $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ ($x = 0.04$) в зависимости от равновесной концентрации электронов при различных температурах.

$$T, \text{ К: } 1, 1' - 20; 2, 2' - 40; 3, 3' - 80.$$

элементарный заряд, R — суммарный темп рекомбинации (излучательной и безызлучательной). Измеренные значения порогового тока (табл. 2) при $d = 2 \text{ мкм}$ и $s = 10^{-3} \text{ см}^2$ соответствуют темпу рекомбинации $\sim 10^{24} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. При $n_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, как можно видеть из рис. 1, такой темп рекомбинации соответствует уровню инжекции $\Delta n \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что оправдывает применяемое далее приближение времени рекомбинации $R_A = \Delta n / \tau_A$.

Таблица 1

Запрещенная зона и эффективные массы в $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ [$x = 0.04$, $y = 0.123x / (0.334 - 0.01x)$]

$T, \text{ К}$	$E_g, \text{ эВ}$	m_v , отн. ед.	m_c , отн. ед.
10	0.105	0.059	0.032
40	0.113	0.060	0.033
80	0.130	0.065	0.036

Таблица 2

Значения порогового тока в образце $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ ($x = 0.04$ при $n_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$)

$T, \text{ К}$	$j_n, \text{ А}$
20	0.07
40	0.23
60	0.49
80	0.74

Выражения для времени Оже и излучательной рекомбинации могут быть получены из (1) и аналогичного выражения для темпа излучательной рекомбинации и в электронном образце имеют вид

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{4e^4 E_g^2 (k_0 T)^2 W_{af}^{2\pi}}{(2\pi)^4 \hbar p_1^3 p_2^2 e^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_\alpha \int_0^\infty \sin \Theta_\alpha d\Theta_\alpha \sqrt{r_B} \times \\ \times \int_0^\infty \frac{ds}{s^{3/2}} \int_0^\infty \frac{dt}{(t+z_0)^2} \left\{ \ln \left[\frac{f(x_{(-)}) - h_0}{f(x_{(+)} - h_0)} \right] \ln \left[\frac{f(h_0 - x_0 - \beta z)}{f(h_0 - x_0)} \right] + \right. \\ \left. + e^{-h_0 - x_0} \right\} e^{-\beta z} \left\{ \left(\frac{\delta n}{\delta h_c} \right)_{h_c = h_0}^{-1} + \frac{1}{p_0} \right\}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{e^2 n_r (2p_1^2 + p_2^2) (k_0 T)^{3/2} E_g^{5/2} W}{\times} \times \int_0^{\infty} \Phi(t) f(t - h_0) \left\{ \left(\frac{\delta n}{\delta h_c} \right)_{h_c = h_0}^{-1} + \frac{1}{p_0} \right\} dt. \quad (5)$$

Здесь $p_i = 2m_i / \hbar^2 E_g$, m_i — эффективные массы, E_g — запрещенная зона, $W_{эф}$, W — множители, учитывающие многодолинный характер зонной структуры, p_0 — концентрация дырок, которые считались невырожденными, $(\delta n / \delta h_0)_{h_c = h_0}$ — вариация концентрации электронов по положению безразмерного квазиуровня Ферми h_c , h_0 — равновесный уровень Ферми. Остальные обозначения соответствуют работе [7]. Следует обратить внимание на то, что (4) и (5) несколько отличаются от приведенных в [5, 6], что связано с отсутствием учета в [5, 6] процессов ударной ионизации и оже-возбуждения в дырочной зоне, которые были учтены авторами при расчете темпа рекомбинации в более поздней работе [7]. В отличие от [5, 6] наши формулы (4), (5) переходят в пределе слабого вырождения в соответствующие выражения работы [2].

На рис. 2 изображена теоретическая зависимость времени Оже и излучательной рекомбинации в $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ в зависимости от уровня легирования. В связи с отсутствием общепринятой модели донорных уровней в $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ мы вынуждены исследовать зависимости τ_A и τ_R от величины равновесной при заданной температуре концентрации электронов n_0 , т. е. в сущности от положения равновесного уровня Ферми h_0 .

Качественные особенности температурной и концентрационной зависимостей τ_A и τ_R в интересующем нас температурном интервале подобны полученным в работе [6] для $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Ввиду сильной концентрационной зависимости τ_A внутренний квантовый выход $H = \tau_A / (\tau_A + \tau_R)$ существенно зависит даже от небольших ($\sim 10\%$) вариаций n_0 вблизи $n_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3). В этой области τ_A несколько растет с температурой, τ_R убывает, но существенно более медленно. В результате квантовый выход обнаруживает характерную немонотонную температурную зависимость (рис. 3).

Измеренные величины внутреннего квантового выхода (табл. 3) как функции температуры обнаруживают зависимость, качественно подобную изображенной на рис. 3.

Максимумы теоретических кривых сдвинуты в сторону более высоких температур. Эти и другие количественные расхождения могут объясняться как приближениями, принятыми в теоретической модели, так и необходимостью учета других факторов, влияющих на процессы рекомбинации. В частности, как показано в работе [10], наличие механических напряжений может привести к существенному вкладу в процессы собственной рекомбинации в узкощелевых материалах.

Кроме того, в силу высокой чувствительности внутреннего квантового выхода к небольшим вариациям n_0 на температурной зависимости $H(T)$, определенной для конкретного образца, может сказаться изменение n_0 с температурой, которое не может быть измерено с требуемой точностью.

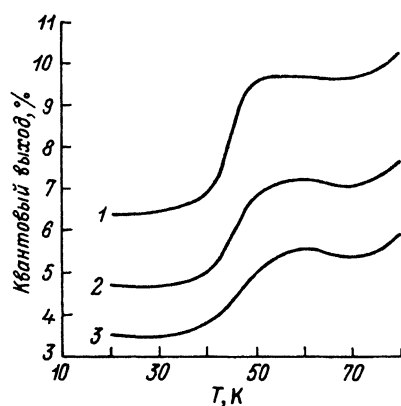


Рис. 3. Расчетные значения внутреннего квантового выхода $\tau_A / (\tau_A + \tau_R)$ как функции температуры.

Концентрация электронов, см^{-3} : 1 — $0.9 \cdot 10^{18}$, 2 — $1 \cdot 10^{18}$, 3 — $1.1 \cdot 10^{18}$.

Таблица 3

Измеренные значения внутреннего квантового выхода (в %) для трех образцов с концентрацией носителей $n_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$

№ п/п	T, K			
	20	40	60	80
1	0.99	1.01	0.87	1.02
2	1.83	1.82	1.78	1.82
3	3.86	4.00	3.40	4.03

Таким образом, качественное совпадение теоретической и экспериментальной зависимостей квантового выхода от температуры свидетельствует о преобладающей роли процессов собственной рекомбинации в четверных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ ($x = 0.04$). Высокой чувствительностью квантового выхода к малым изменениям равновесной концентрации электронов n_0 можно объяснить также наблюдаемый на практике заметный разброс величины квантового выхода в приборах, изготовленных в одном технологическом цикле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Emtage P. R. // J. Appl. 1976. V. 47. N 7. P. 2565—2578.
- [2] Rosman R., Katzir A. // Quant. Electron. Lett. 1982. V. QE-18. N 5. P. 815—817.
- [3] Beneslavskii S. D., Dmitriev A. V. // Sol. St. Commun. 1981. V. 39. N 7. P. 811—814.
- [4] Ziep O., Mocker M., Genzow D., Hermann K. H. // Phys. St. Sol. (b). 1978. V. 90. P. 197—205.
- [5] Ziep O., Mocker M. // Phys. St. Sol. (b). 1980. V. 98. P. 133—142.
- [6] Ziep O., Genzow D., Mocker M., Hermann K. H. // Phys. St. Sol. (b). 1980. V. 99. P. 129—138.
- [7] Mocker M., Ziep O. // Phys. St. Sol. (b). 1983. P. 415—425.
- [8] Laks J. B., Neumark G. F., Hanlington A., Pantelides S. F. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N 10. P. 1229—1232.
- [9] Prier H. // Appl. Phys. 1979. V. 20. P. 189—206.
- [10] Васью Ф. Г., Гасан-заде Г. Г., Стриха Т. В., Шепельский Г. А. // Письма ЖЭТФ. 1989. Т. 50. В. 6. С. 287—290.

Тбилисский государственный университет

Получена 17.06.1991
Принята к печати. 28.12.1991