

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$

Андрухив А. М., Гадаев О. А., Иванов-Омский В. И., Миронов К. Е.,
Смирнов В. А., Юлдашев Ш. У., Цидильковский Э. И.

Исследовалась излучательная рекомбинация в эпитаксиальных слоях $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ ($E_g \sim 360$ мэВ) n - и p -типа проводимости. В спектрах фотолюминесценции при $T = 4.2$ К вне зависимости от типа проводимости эпитаксиальных слоев наблюдалась примесная полоса излучения, обусловленная акцептором $E_B = 20$ мэВ. В спектре фотолюминесценции образца p -типа присутствуют, кроме того, две примесные полосы с акцепторными уровнями $E_{A1} = 10$ и $E_{A2} = 50$ мэВ, которые могут быть связаны с различными зарядовыми состояниями вакансий атомов ртути.

Установлено, что при гелиевых температурах межзонная излучательная рекомбинация происходит с участием хвостов плотности состояний. Предполагается, что эти хвосты обусловлены экситонами, локализованными на флуктуациях состава. По положению максимума полосы излучения определен масштаб спада хвоста. Теоретические оценки этой величины, сделанные для четверных твердых растворов, неплохо согласуются с экспериментальными значениями.

В настоящее время твердые растворы (ТР) $Zn_xHg_{1-x}Te$ (ЦРТ) рассматриваются как альтернативный материал широко используемому в ИК технике ТР $Cd_yHg_{1-y}Te$ (КРТ). Это связано с лучшим структурным совершенством и большей стабильностью ЦРТ, который при этом обладает аналогичными параметрами, что и КРТ [1]. В данной работе приводятся результаты исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) эпитаксиальных слоев (ЭС) четверного ТР $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ как еще одного альтернативного твердым растворам КРТ материала [2].

1. Методика эксперимента

Измерения проводились в температурном интервале 4.2—300 К. Источником возбуждения служили твердотельный лазер Nd:YAG (для $T > 77$ К) и полупроводниковый GaAs-лазер (для $T < 77$ К). Излучение от образца регистрировалось с помощью охлаждаемого InSb-фотоприемника. В качестве спектрометра использовался монохроматор МДР-23. ЭС $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ были получены методом жидкофазной эпитаксии из растворов, обогащенных теллуром. Слои выращивались на подложках $Cd_zZn_{1-y}Te$ в закрытой системе. Толщина слоев составляла 10—25 мкм. Состав ЭС контролировался методом количественного рентгеноспектрального микроанализа. Выращенные слои имели p -тип проводимости с концентрацией дырок $p_{77} = (2-5) \cdot 10^{16}$ см⁻³. Для получения более низкой концентрации дырок, а также для конвертирования типа проводимости исходные слои подвергали отжигу в насыщенных парах ртути при $T = 260-300$ °С. В результате получены образцы с параметрами $n_{77} = 2 \cdot 10^{14}$ см⁻³ и $p_{77} = 5 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры ФЛ ЭС $Zn_{0.20}Cd_{0.07}Hg_{0.73}Te$ n - и p -типа проводимости при 4.2 К. Они имеют более богатую структуру, чем опубликованные ранее в [3] спектры ФЛ для ЭС ЦРТ. Спектр для образца n -типа состоит из двух полос излучения, что является характерным для соединений $A^{II}B^{VI}$ [4].

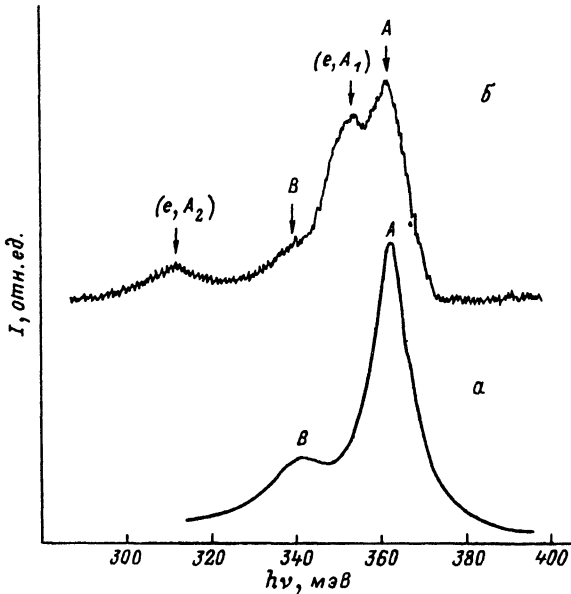


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев $Zn_{0.20}Cd_{0.07}Hg_{0.73}Te$ при $T = 4.2$ К.

a — *n*-типа проводимости, *б* — *p*-типа проводимости.

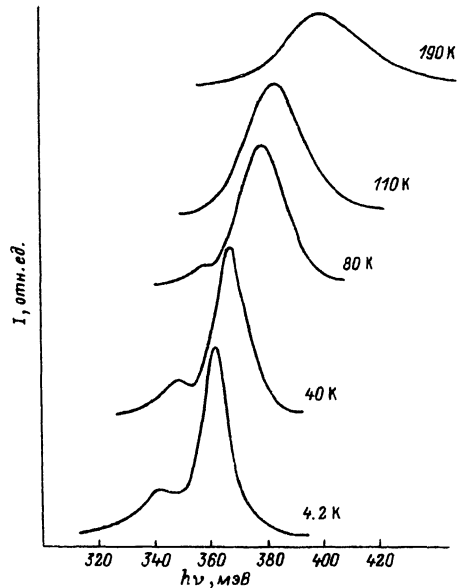


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образца *n*-типа проводимости при различных температурах.

⁵]. По аналогии с данными этих исследований можно принять, что более интенсивная коротковолновая полоса *A* обусловлена межзонной излучательной рекомбинацией, а полоса *B* носит примесный характер и связана с рекомбинацией на акцепторе. В этом случае энергия залегания акцепторного уровня, определенная по расстоянию между полосами *A* и *B*, составляет $E_B = 20$ мэВ, что близко к энергии акцептора в такого типа материалах [4]. Спектр ФЛ образца *p*-типа наряду с вышеперечисленными полосами содержит также дополнительные примесные полосы, отстоящие от полосы *A* на 10 и 50 мэВ. Полосы *A* и *B* близки по энергиям и по полуширине к аналогичным полосам в образце *n*-типа проводимости. Кроме того, совпадают относительные интенсивности полос *A* и *B* в обоих образцах. Следовательно, отжиг при $T = 300$ °С, по-видимому, не изменяет концентрации акцепторов, ответственных за появление полосы *B* в спектре ФЛ исследуемых ЭС. Вместе с тем в спектре ФЛ образца *p*-типа наблюдались, как отмечалось ранее, две новые полосы (*e*, A_1) и (*e*, A_2), которые отсутствовали в спектре ФЛ ЭС *n*-типа проводимости. Их наличие естественно связать с вакансиями атомов ртути, которые обуславливают *p*-тип проводимости образца [6]. Энергия ионизации $E_{A1} = 10$ мэВ совпадает с энергией водородоподобного акцептора, рассчитанной согласно [7]. Глубокие состояния с $E_{A2} = 50$ мэВ могут быть обусловлены неконтролируемыми примесями и дефектами, образующимися при отжиге ЭС *p*-типа проводимости. Отсутствие данной полосы излучения в спектре ФЛ материала *n*-типа позволяет, кроме того, сделать предположение, что данная полоса обусловлена другим зарядовым состоянием вакансий ртути.

На рис. 2, 3 представлены спектры ФЛ исследуемых слоев при различных температурах. Полоса *A* в спектре ФЛ образца *n*-типа наблюдается почти до комнатных температур (рис. 2), что подтверждает ее межзонный характер. Полоса *B* гаснет с повышением температуры и при $T > 80$ К исчезает, что подтверждает ее связь с примесью. В спектре ФЛ образца *p*-типа (рис. 3) полоса (*e*, A_1) доминирует вместе с полосой *A* до температуры 15 К, что говорит об

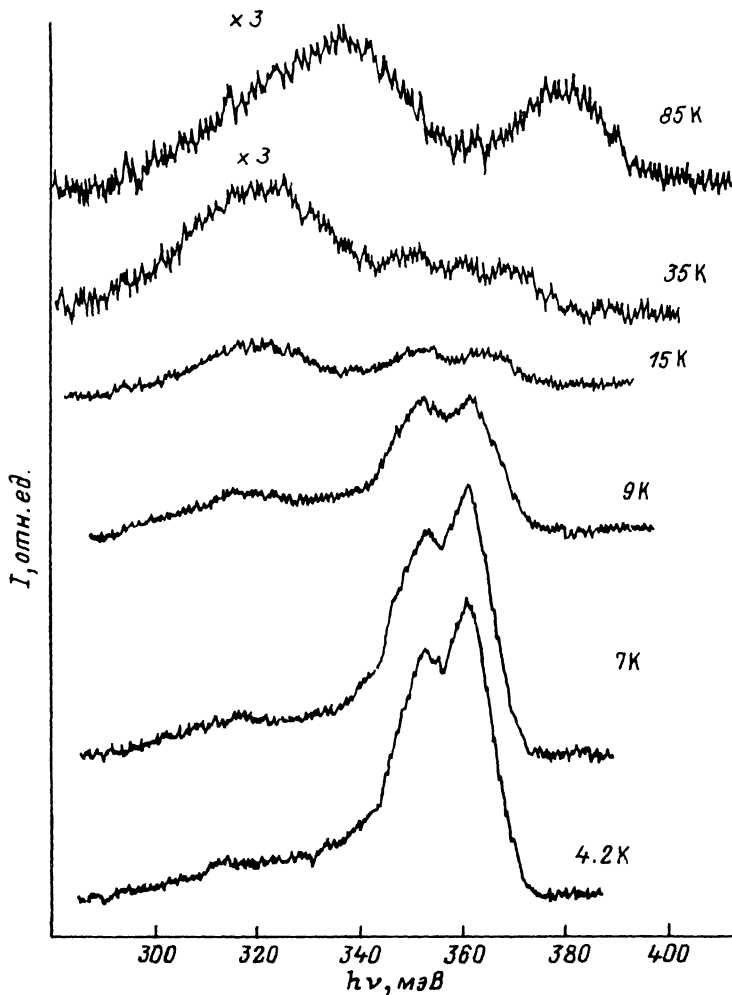


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образца *p*-типа проводимости при различных температурах.

участи в излучательной рекомбинации наряду с межзонным процессом мелкого акцептора с $E_{A1} = 10$ мэВ, который, по нашему предположению, является первым зарядовым состоянием вакансий атомов ртути. С повышением температуры, когда становятся ионизированными мелкие акцепторы и полосы (e, A_1) и B в спектре отсутствуют, в излучательный процесс включается глубокий акцепторный уровень с $E_{A2} = 50$ мэВ, который, по-видимому, является вторым зарядовым состоянием вакансий атомов ртути. Энергия активации полосы (e, A_2) при $T > 65$ К по порядку величины согласуется с энергией ионизации мелкого акцептора. О наблюдении двухзарядного состояния вакансий атомов ртути сообщалось в работах [6, 8].

На рис. 4 представлены зависимости энергии максимума и полуширины межзонной полосы излучения A от температуры. Следует отметить, что эти зависимости для образцов разного типа проводимости совпадают в пределах точности эксперимента. На рисунке можно выделить два характерных участка, имеющих разные наклоны. При температурах, больших $T_0 \sim 60$ К, положение максимума полосы A зависит от температуры линейно. Угол наклона этой

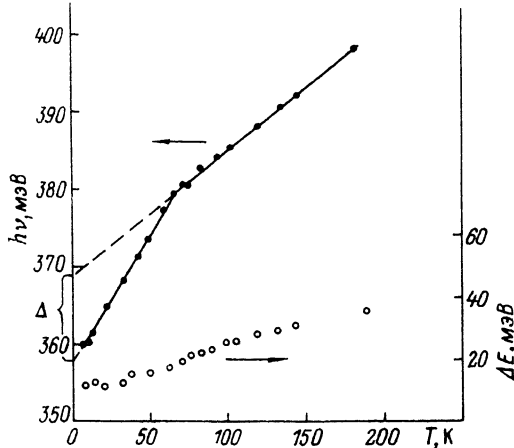


Рис. 4. Зависимости положения максимума полосы излучения A и ее полуширины ΔE от температуры.

Верхняя сплошная линия — расчетная величина E_g ($\text{Zn}_{0.20}\text{Cd}_{0.07}\text{Hg}_{0.73}\text{Te}$), нижняя сплошная линия — экспериментальные результаты низкотемпературной области.

зависимости $dE_m/dT = 1.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/К почти совпадает с $dE_g/dT = 1.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, рассчитанной для ТР $\text{Zn}_{0.20}\text{Cd}_{0.07}\text{Hg}_{0.73}\text{Te}$ согласно [9], что свидетельствует о межзонном характере люминесценции в этом температурном интервале. При $T < T_0$ с ростом температуры положение максимума смещается в сторону больших энергий почти линейно, однако скорость этого смещения ($dE_m/dT = 3.3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К) существенно больше dE_g/dT . Зависимость полуширины коротковолнового пика от температуры также имеет некоторый излом при $T = T_0$.

3. Обсуждение результатов

Очевидно, что причиной описанных в разделе 2 особенностей спектра ФЛ вблизи T_0 служит изменение характера излучательной рекомбинации при $T < T_0$. Сравнительно небольшая концентрация мелких примесных центров, с одной стороны, и значительная ширина полосы излучения (~ 10 мэВ) — с другой, дают нам основания полагать, что при низких температурах основной канал излучательной рекомбинации связан с носителями заряда, локализованными в хвостах плотности состояний. Из рис. 4 видно, что изменение полосы A в низкотемпературной области можно представить как

$$dE_m/dT = dE_g/dT + 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К} = dE_g/dT + 2k. \quad (1)$$

Такая зависимость максимума полосы излучения от температуры имеет место в случае излучательных переходов без сохранения квазиимпульса и наблюдалась в кристаллах GaAs [10] и в КРТ [11]. Так как участие хвостов зон в излучательных переходах ослабляет правило отбора по импульсу, наблюдаемая температурная зависимость (1) подтверждает связь полосы A с хвостом плотности состояний при низких температурах. Причем указанная зависимость наблюдалась как для образцов n -, так и p -типа проводимости.

Известно [12], что в твердом растворе масштаб спада хвоста плотности состояний определяется эффективной массой носителя заряда на дне зоны, из состояний которой он формируется, величиной параметра взаимодействия между носителем заряда и примесным атомом α , а также средней концентрацией атомов замещающей примеси x . Следовательно, поскольку для изучаемых материалов

$m_e/m_h \ll 1$, а $a_e/a_h \gg 1$, то, как показывает оценка, хвост плотности состояний становится наблюдаемым (> 1 мэВ), если предположить одновременную локализацию электрона и дырки в потенциальных ямах, создаваемых флуктуациями состава. В этом случае параметрами, определяющими величину хвоста, являются $\alpha_{ex} = \alpha_e - \alpha_h \sim \alpha_e$ и $M_{ex} = m_e + m_h \sim m_h$.

Таким образом, при низких температурах коротковолновая полоса ФЛ обусловлена, по-видимому, рекомбинацией экситонов, связанных на флуктуациях состава. Наличие в образце p -типа полосы (e, A_1), имеющей идентичную с полосой A зависимость от температуры, мы связываем с рекомбинацией электрона, локализованного в хвосте, и дыркой на акцепторе, образующей с электроном кулоновскую пару. Отметим, что исчезновение полосы A для образца p -типа в температурном интервале 15—80 К [и соответственно (e, A_1) при $T > 15$ К] легко объяснить, если иметь в виду значительно большую по сравнению с образцом n -типа концентрацию заряженной примеси, существенно затрудняющую экситонную рекомбинацию.

Для нахождения величин этого хвоста воспользуемся соотношением, полученным в [13] и связывающим масштаб спада хвоста E_0 и положение максимума полосы излучения E_m , отсчитанное от края подвижности:

$$E_m \approx E_0 \ln \left\{ (\pi/6) g_0 E_0 a^3 \ln^3 (\omega_0 \tau_0) \right\}, \quad (2)$$

где τ_0 — время излучательной рекомбинации, ω_0 — предельная фононная частота, a — радиус локализации дырки, g_0 — предэкспоненциальный множитель плотности локализованных состояний. Величину E_m найдем, вычитая из значения положения максимума ФЛ ($\Delta \approx 12$ мэВ), отсчитанного от края зоны при $T = 0$, энергию связи основного состояния экситона $E_{ex} = e^4 \mu_{ex} / 2 \hbar \epsilon^2 \approx 2$ мэВ, где $\mu_{ex}^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ — приведенная масса экситона, ϵ — диэлектрическая постоянная. $E_m \approx 10$ мэВ. Подставляя соответствующие значения параметров $\tau_0 \approx 10^{-9}$ с, $\omega_0 \approx 10^{13}$ с $^{-1}$, $g_0 E_0 a^3 \approx 0.1$, получаем $E_0 = 0.3 E_m \approx 3$ мэВ.

Следует отметить, что аналогичный излом температурной зависимости максимума межзонной полосы излучения наблюдался в работе [14] для ЭС $\text{Cd}_{0.22}\text{Hg}_{0.78}\text{Te}$. Такое поведение $E_m(T)$ при низких температурах объясняется участием экситонов, локализованных на флуктуациях состава твердого раствора.

Отметим, что полуширина полосы A начинает зависеть от температуры лишь при $T > 30$ —40 К (рис. 4), что в нашей модели соответствует порогу локализации экситонов.

Сравним найденную из эксперимента величину хвоста плотности состояний с теоретическими оценками. В случае локализации экситона как целого масштаб спада хвоста для четверного твердого раствора можно представить в виде (см. Приложение)

$$E_{01} \approx \frac{M^3 [x(1-x)\alpha_1^2 + y(1-y)\alpha_2^2]^2}{cN^2 \hbar^6}, \quad (3)$$

где $\alpha_1 = dE_g/dx$, $\alpha_2 = dE_g/dy$, $M = m_h + m_e$ — трансляционная масса экситона, $c \approx 178$ — численный фактор [15]. Подставляя значения параметров образца $\alpha_1 \approx 2.59$, $\alpha_2 \approx 1.76$, находим $E_0 \approx 5$ мэВ.

С другой стороны, если предположить, что размер потенциальной ямы, создаваемой флуктуациями состава, много меньше боровского радиуса экситона a_B и $\alpha_h/\alpha_e \ll 1$, то становятся существенными мелкомасштабные флуктуации, и хвост плотности состояний тогда описывается выражениями вида [16] $g(E) \sim \exp(-E^2/E_{02}^2)$:

$$E_{02}^2 = \frac{\alpha_{1e}^2 x(1-x) + \alpha_{2e}^2 y(1-y)}{4\pi N a_B^3}. \quad (4)$$

Отсюда находим $E_{02} \approx 1$ мэВ. Расхождение значения E_0 , полученного из эксперимента, и теоретических оценок этой величины могут быть обусловлены, например, тем, что выражение (3) записано в предположении линейной зависимости показателя экспоненты плотности состояний от энергии.

Заключение. В результате проведенных исследований показано, что после отжига ЭС $Zn_{0.20}Cd_{0.07}Hg_{0.73}Te$ в насыщенных парах ртути в спектрах ФЛ при гелиевых температурах наблюдается примесная полоса излучения, обусловленная акцептором $E_B = 20$ мэВ для образцов n - и p -типа проводимости. В спектре ФЛ образца p -типа присутствуют, кроме того, две примесные полосы с акцепторными уровнями $E_{A1} = 10$ и $E_{A2} = 50$ мэВ, которые могут быть связаны с различными зарядовыми состояниями вакансий атомов ртути. Показано, что при низких температурах ($T < 40$ К) излучательная рекомбинация происходит с участием экситонов, локализованных на флуктуациях состава.

Приложение

Рассмотрим твердый раствор, в котором одна часть атомов матрицы замещена атомами сорта A , другая — атомами сорта B . Тогда их локальные концентрации имеют вид

$$N_A(r) = N(x + \xi_1(r)), \quad N_B(r) = N(y + \xi_2(r)),$$

где N_x , N_y , $N_{\xi_1}(r)$, $N_{\xi_2}(r)$ — соответственно средние концентрации и локальные отклонения от них атомов A и B ; N — концентрация атомов матрицы.

Энтропию такой системы можно записать следующим образом:

$$S = N \int d^3r \left\{ (1 + \xi_1) \ln(1 + \xi_1/x) + (1 + \xi_2) \ln(1 + \xi_2/y) + (1 - (x + \xi_1) - (y + \xi_2)) \ln \left(1 - \frac{\xi_1 + \xi_2}{1 - x - y} \right) \right\}.$$

В случае гауссовой статистики ($\xi \ll 1$)

$$S = N \int d^3r \left\{ \frac{\xi_1^2(r)}{2x \left(1 - \frac{x}{1-y} \right)} + \frac{\xi_2^2(r)}{2y \left(1 - \frac{y}{1-x} \right)} \right\}.$$

Для отыскания явного вида хвоста плотности состояний $g(E)$ необходимо оптимизировать вероятность образования флуктуации

$$P \sim \exp \{ -S[\xi_1, \xi_2] \}$$

при условии

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\nabla\Psi)^2 d^3r + \alpha_1 \int \Psi^2(r) N_A(r) d^3r + \alpha_2 \int \Psi^2(r) N_B(r) d^3r,$$

где α_1 , α_2 — потенциалы атомов A и B соответственно; $\Psi(r)$ — волновая функция носителя заряда, локализованного во флуктуационной яме. В результате стандартной процедуры [12, 15] находим

$$g(E) = g_0 \exp \{ -(E/E_0)^{1/2} \},$$

$$E_0 = \frac{m^3 \left[x \left(1 - \frac{x}{1-y} \right) \alpha_1^2 + y \left(1 - \frac{y}{1-x} \right) \alpha_2^2 \right]^2}{cN^2 \hbar^6}.$$

- [1] Triboulet R. // *J. Cryst. Growth* 1988 V 86 N 1. P 79—86.
- [2] Екренума S. N., Myles C W // *J. Vac. Sci Techn. A* 1989. V. 7. N 2. P. 321—325.
- [3] Ravid A., Sher A., Zussman A. // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 68 N 7 P. 3592—3597.
- [4] Гельмонт Б. Л., Иванов-Омский В. И., Мальцева В. А., Смирнов В. А // *ФТП*. 1981. Т 15 В 6. С. 1109—1115.
- [5] Hunter A. T., Smith D. L., McGill T. C. // *Appl. Phys. Lett.* 1980 V 37 N 2. P 200—203.
- [6] Hoschl P., Moravec P., Prosser V., Szocs V., Grill R. // *Phys St. Sol. (b)*. 1988. V. 145. P. 637—648.
- [7] Гельмонт Б. Л., Дьяконов М. И. // *ФТП*. 1971. Т. 5. В. 11. С. 2191—2193
- [8] Елизаров А. И., Богобоющийся В. В., Берченко Н. Н. // *ФТП*. 1990. Т. 24. В. 3. С. 446—450.
- [9] Андрухив А. М., Иванов-Омский В. И., Миронов К. Е., Цыпишка Д. И. // *Письма ЖТФ* 1991. Т. 17. В. 19. С. 55—59.
- [10] Lasher G., Stern F. // *Phys. Rev. A*. 1964. V. 133. P 553—563.
- [11] Hunter A. T., McGill T. C. // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. P. 5779—5785
- [12] Лифшиц И. М., Гредескул С. А., Пастур А. А. Введение в теорию неупорядоченных систем. М., 1982.
- [13] Абдукадыров А. Г., Барановский С. Д., Вербин С. Ю., Ивченко Е. Л., Наумов А. Ю., Резницкий А. Н. // *ЖЭТФ*. 1990. Т. 98. В. 6 (12). С. 2056—2066
- [14] Lusson A., Fuchs F., Marfaing Y // *J. Cryst. Growth*. 1990. V. 101. N 1-4. P. 673—677.
- [15] Барановский С. Д., Эфрос А. Л. // *ФТП*. 1978. Т. 12 В 11 С. 2233—2237
- [16] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Получена 12.02.1992
Принята к печати 13.02.1992