

Температурная зависимость времени жизни носителей заряда в узкощелевых твердых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$: учет оже-процессов

© Н.Л. Баженов[†], К.Д. Мынбаев^{**}, Г.Г. Зегря^{*}

^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

^{**} Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 июля 2014 г. Принята к печати 3 сентября 2014 г.)

В рамках микроскопической модели анализируется температурная зависимость времени жизни носителей заряда в твердых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$ в температурном диапазоне $5 < T < 300$ К для составов с узкой запрещенной зоной. Основное внимание уделено анализу механизма оже-рекомбинации, который определяет время жизни при высоких температурах. Выполнен расчет скорости оже-рекомбинации с учетом особенностей зонной структуры узкощелевого полупроводника в рамках микроскопической теории. Показано, что строгий учет непараболичности энергетического спектра носителей заряда в рамках модели Кейна приводит к существенно другой температурной зависимости скорости оже-рекомбинации по сравнению с полученной в рамках подхода, в котором непараболичность не учитывается.

1. Введение

Время жизни носителей заряда в полупроводниковом материале является важной его характеристикой. С одной стороны, величина времени жизни связана с фундаментальными процессами рекомбинации неравновесных носителей заряда, которая обусловлена энергетическим спектром материала. С другой стороны, сама эта величина определяет важные характеристики полупроводниковых приборов, такие как фоточувствительность, быстродействие и т.д. В частности, в фотодиодах время жизни носителей заряда определяет величину обратного темнового тока; следовательно, для оптимальной работы такого прибора необходимо добиться, чтобы время жизни было по возможности большим [1].

В чистых полупроводниках время жизни определяется межзонными механизмами рекомбинации, излучательными и безызлучательными, которые, тем самым, задают предельное значение времени жизни. В узкощелевых твердых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ), основных материалах фотоэлектроники среднего и дальнего инфракрасных диапазонов, главными безызлучательными механизмами являются: в материале n -типа процесс оже-рекомбинации с участием двух электронов и тяжелой дырки и возбуждением электрона в более высокоэнергетическое состояние (СНСС или А1-процесс), а в материале p -типа — процесс оже-рекомбинации с участием двух тяжелых дырок и электрона с переходом тяжелой дырки в легкую (СННЛ или А7-процесс). Их скорость не одинакова. Например, в работе [2] утверждается, что в собственном $Cd_xHg_{1-x}Te$ состава $x = 0.22$ соотношение времен жизни для второго (τ_{A7}) и первого (τ_{A1}) процессов соответственно составляет приблизительно $\tau_{A7}/\tau_{A1} = 6$.

Помимо оже-рекомбинации важную роль в процессах рекомбинации играет излучательная рекомбинация, ко-

торая доминирует при низких температурах, близких к температуре жидкого гелия ($T = 4.2$ К). В электронном и дырочном образцах с равной концентрацией носителей заряда излучательная рекомбинация имеет одинаковую скорость.

В данной работе мы ограничимся рассмотрением только процессов оже-рекомбинации и их взаимосвязи с величиной времени жизни носителей заряда в твердых растворах КРТ. В настоящее время в научной литературе наиболее распространенным подходом к расчету времени жизни в КРТ является использование выражения, предложенного Блэкмором на основании работ Битти и Ландсберга (БЛБ) (см., например, [3]). Основой и одновременно недостатком данного подхода является необходимость использования подгоночных параметров для согласования результатов расчета с экспериментальными данными (в первую очередь, это касается интегралов перекрытия волновых функций состояний в валентной зоне и зоне проводимости). В ряде работ были получены правильные значения для интегралов перекрытия в узкощелевых полупроводниках, в которых существенно непараболичность энергетических зон, список таких работ для СНСС-процесса можно найти, например в книге [4], а для СННЛ процесса следует упомянуть работы [5,6]. Однако вследствие большей простоты вычислений подход с использованием выражения БЛБ широко используется в литературе до сих пор [7–9], хотя, как будет показано далее, его применение приводит к неправильной температурной зависимости времени жизни для полупроводников с узкой запрещенной зоной, в которых следует использовать модель Кейна.

В последнее время важность получения надежных расчетных значений времени жизни носителей заряда в КРТ возросла. Одной из причин этого стал интерес к фотодиодам, в которых менее легированная область представляет собой дырочный полупроводник [10]. Другой причиной является несоответствие расчетных

[†] E-mail: bazhnil.ivom@mail.ioffe.ru

и экспериментальных данных по времени жизни для сильно легированного КРТ p -типа [11]. И наконец, в самое последнее время появились оригинальные экспериментальные данные по наблюдению при низких температурах люминесценции КРТ с очень узкой запрещенной зоной (~ 50 мэВ при 18 К) [12] и по высокотемпературной (до 300 К) фотолюминесценции КРТ с шириной запрещенной зоны до 280 мэВ [13], что также заставляет по-новому взглянуть на процессы рекомбинации в этом материале.

В данной работе произведен расчет времени жизни, обусловленного межзонными механизмами оже-рекомбинации в узкощелевых твердых растворах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в температурном диапазоне $5 < T < 300$ К. При этом используются выражения, полученные в рамках микроскопической модели для процессов оже-рекомбинации без использования подгоночных параметров. Будет наглядно показано, что строгий учет непараболичности энергетического спектра носителей заряда в рамках модели Кейна приводит к существенно другой температурной зависимости скорости оже-рекомбинации, а следовательно, для корректного вычисления времени жизни в таком материале учет непараболичности просто необходим.

2. Оже-рекомбинация в материале n -типа (СНСС)

Итак, в современной литературе (см., например, [14]) для вычисления времени жизни, обусловленного оже-рекомбинацией, для случая малого уровня возбуждения (концентрация неравновесных носителей заряда много меньше, чем равновесных) широко используются выражения Битти и Ландсберга в том виде, как они приведены в книге Блэкмора [13]:

$$\tau_{A1} = \frac{2n_i^2}{(n_0 + p_0)n_0} \tau_{A1}^i, \quad (1)$$

$$\tau_{A1}^i = 3.8 \cdot 10^{-18} \kappa^2 \frac{1}{m_c} \sqrt{(1 + \mu)(1 + 2\mu)} \left(\frac{E_g}{kT} \right)^{3/2} \times \exp \left(\frac{(1 + 2\mu) E_g}{(1 + \mu) kT} \right) |F_1 F_2|^{-2}, \quad (2)$$

где n_0 и p_0 — темновая концентрация электронов и дырок соответственно, при этом $n_0 p_0 = n_i^2$, $\mu = m_c/m_h$ — отношение эффективных масс электрона и тяжелой дырки, κ — статическая диэлектрическая проницаемость, E_g — ширина запрещенной зоны, T — температура, k — постоянная Больцмана.

Строго говоря, выражение (2) нельзя использовать, поскольку входящие в него интегралы перекрытия зоны проводимости и валентной зоны $|F_1 F_2| = 0$, если в $|F_1 F_2|$ подставить пороговые значения импульсов носителей заряда [15]. Однако часто величину этого интеграла полагают равной некоторой константе, которую подбирают

из наилучшего совпадения выражения (2) и экспериментальных значений времени жизни носителей заряда вблизи комнатных температур, где, как известно, оже-рекомбинация доминирует. Например, для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x = 0.22$ авторы работы [14] полагали $|F_1 F_2| = 0.16$.

Однако строгое вычисление скоростей оже-рекомбинации электронов и дырок в узкощелевых полупроводниках, таких как КРТ составов 0.2–0.3, должно выполняться с учетом реальной зонной структуры полупроводника. С одной стороны, спектр электронов и легких дырок непараболичен и описывается моделью Кейна. С другой стороны, в выражения для скорости оже-рекомбинации входят интегралы перекрытия, которые следует вычислять при пороговых значениях импульсов частиц, участвующих в рекомбинации [15], а как раз в модели Кейна интегралы перекрытия между волновыми функциями тяжелых дырок и электронов при пороговых значениях импульсов частиц равны нулю, если не принять во внимание подмешивания s - и p -состояний зоны проводимости и валентной зоны. Как показано Гельмонтом [15], необходимо учитывать поведение интеграла перекрытия вблизи порога оже-рекомбинации. В результате интегралы перекрытия уже не будут константами, а зависят от температуры, что приводит к другой температурной зависимости времени жизни.

Для случая узкощелевого полупроводника выражение для скорости оже-рекомбинации R_{A1} в рамках микроскопической теории с использованием модели Кейна взято нами из работы [16] в пределе, когда энергия спин-орбитального расщепления $\Delta_{SO} \gg E_g$:

$$R_{A1} = \frac{6\sqrt{2\pi^5} e^4 \hbar^3}{\kappa^2 m_c^{1/2} m_h^{3/2} (kT)^{1/2} E_g^{5/2}} \exp \left(-2\mu \frac{E_g}{kT} \right). \quad (3)$$

Время жизни связано с R_{A1} следующим образом:

$$\tau_{A1} = [R_{A1} (n_0 + p_0) n_0]^{-1}. \quad (4)$$

Сравним температурные зависимости выражений (2) и (4) для случая собственного полупроводника с учетом того, что $(n + p)n = 2n_i^2 \propto T^3 \exp \left(-\frac{E_g}{kT} \right)$. Прежде всего, отметим отличие в 2 раза пороговой энергии, стоящей в экспоненте: $E_{th} = \mu E_g$ в (2) (напомним, что в узкощелевом полупроводнике $\mu \ll 1$) и $E'_{th} = 2\mu E_g$ в (4). Это иллюстрируется рис. 1, где показаны переходы электронов при СНСС-процессе в случае параболических (без штриха) и непараболических зон (со штрихами). Показаны только зона проводимости (c) и зона тяжелых дырок (h), которая, как известно, является параболической и в модели Кейна. Видно, что учет непараболичности приводит к тому, что для удовлетворения законов сохранения энергии и импульса требуется, чтобы переходы сопровождалась более значительным изменением импульса, а это приводит к большему значению пороговой энергии, т. е. $E'_{th} > E_{th}$.

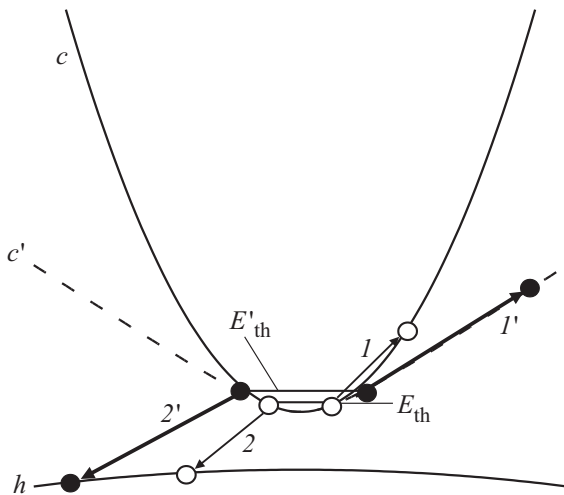


Рис. 1. Схема оже-рекомбинации СНСС-типа в случае параболических (без штриха) и непараболических зон (со штрихами). *c* — зона проводимости; *h* — зона тяжелых дырок; *1* и *2* — переходы электронов, при этом электроны обозначены белыми кружками для случая параболических зон и черными — для случая непараболических зон.

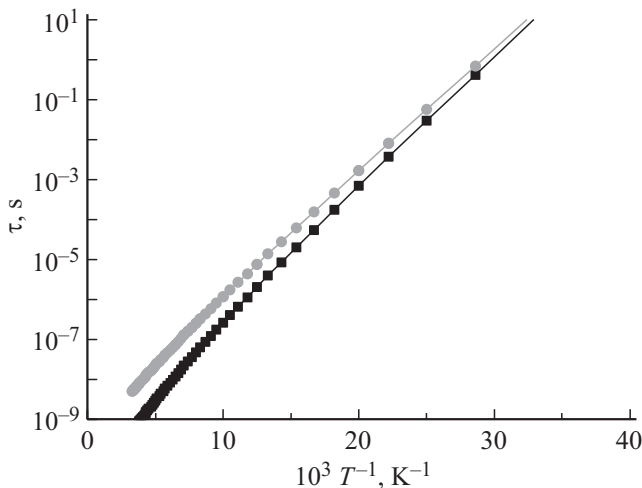


Рис. 2. Температурные зависимости времени жизни в собственном $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x = 0.2$, определяемого оже-процессом A_1 . Квадраты — выражение (3), кружки — выражение (1).

Кроме того, предэкспоненциальный множитель в (2) содержит температуру в степени $T^{-3/2}$, тогда как в (4) температура входит как $T^{-5/2}$. Таким образом, видно, что выражение для времени жизни, ограниченного механизмом оже-рекомбинации СНСС, полученное в рамках модели Кейна, имеет по существу другую температурную зависимость, нежели та, которая получена в рамках более простой модели.

Был проведен расчет времени жизни по выражениям (3) и (1). Из рис. 2 следует, что при $T = 25$ К, т.е. $1000/T = 40$ K^{-1} , значения для времени жизни близки. Однако, как сказано выше, правильное вычисление инте-

грала перекрытия приводит к несколько иной температурной зависимости времени жизни, что и проявляется в расхождении рассчитанных значений при повышении температуры.

Здесь еще раз следует подчеркнуть, что в концептуальном плане сравнивать выражения (1) и (4) не корректно. В условиях, при которых получено выражение (2), время жизни стремится к бесконечности. Если не учитывать эффект непараболичности, который имеет место для КРТ составов $0.2 \leq x \leq 0.4$, то, во-первых, $|F_1 F_2|$ равно нулю, а во-вторых, пороговая энергия E_{th} равна μE_g , а не $2\mu E_g$, как должно быть при учете непараболичности. Этот коэффициент „2“ — прямое следствие использования модели Кейна [17]. Поскольку E_{th} входит в экспоненту, то это сильно влияет на температурную зависимость времени жизни. Поэтому выражением (2) нельзя пользоваться, если рассматриваются прямозонные полупроводники с узкой запрещенной зоной, такие как $A^{III}B^V$ или КРТ. Даже если значение $|F_1 F_2|$ подобрано так, чтобы расчетное время жизни совпало с экспериментальным при какой-то одной температуре, ошибка в определении показателя экспоненты может дать неправильное значение времени жизни при других температурах с отклонением от корректного даже на порядок.

3. Оже-рекомбинация в материале *p*-типа (СННЛ)

В дырочном материале доминирует процесс с участием двух тяжелых дырок и электрона с переходом тяжелой дырки в легкую (СННЛ или А7-процесс) при условии, что $\Delta_{SO} \gg E_g$. В уже цитированной работе [14] приведено выражение для времени жизни для механизма СННЛ:

$$\tau_{A7} = \frac{2n_i^2}{(n_0 + p_0)n_0} \tau_{A7}^i, \tag{5}$$

где

$$\tau_{A7}^i = \gamma \tau_{A1}^i \tag{6}$$

Константу γ различные авторы полагают равной от 60 до 20, а авторы [14] считают, что $\gamma = 10$.

Из выражения (6) очевидно, что температурные зависимости времени жизни для механизмов СНСС и СННЛ при таком подходе совпадают.

Но такой подход принципиально ошибочен. Во-первых, в выражения для скоростей рекомбинации R_{A1} и R_{A7} входят разные интегралы перекрытия, т.е.

$$R_{A1} \propto |I_{CH} I_{CC}|^2,$$

где I_{CH} — интеграл перекрытия волновых функций электрона и тяжелой дырки; I_{CC} — интеграл перекрытия волновых функций исходного и возбужденного электронов. Структура этих выражений различна (это подробно

описано, например, в [16]). Далее, в выражение для R_{A7} входят следующие интегралы перекрытия:

$$R_{A7} \propto |I_{CH}I_{HL}|^2,$$

где I_{CH} — тот же интеграл, что и в выражении для R_{A1} , но I_{HL} — это интеграл перекрытия волновых функций тяжелой и легкой дырок. Симметрия волновых функций тяжелых и легких дырок существенно отличается от симметрии волновых функций электронов, входящих в I_{CC} . Скорость СННЛ процесса необходимо вычислять из первых принципов. Как видно из дальнейшего, использование корректного выражения для R_{A7} приводит к другой температурной зависимости времени жизни.

Выражение для скорости рекомбинации R_{A7} в рамках модели Кейна имеет вид [5]

$$R_{A7} = \frac{36\pi^2 \hbar^3 e^4 (kT)^{1/2}}{\chi^2 m_c^{3/2} m_h^{1/2} E_g^{7/2}} \exp\left(-\frac{\mu E_g}{kT}\right) g\left(\frac{\mu E_g}{kT}\right), \quad (7)$$

где

$$g(\alpha) = \frac{\alpha^{3/2}}{8} \left[\sqrt{\pi\alpha}(\alpha - 1) + \alpha(3 - 2\alpha - 2\alpha^2)I_1(\alpha) + \frac{1}{2}\alpha(2\alpha^2 + \alpha + 1)I_0(\alpha) \right],$$

$$I_k(\alpha) = \int_0^\infty dz \exp(-\alpha z^2) z(1+z)^k \ln\left(\frac{1+z}{1-z}\right)^2. \quad (8)$$

Функция $g(\alpha)$ имеет следующие асимптотики:

$$g(\alpha \gg 1) = \frac{3\sqrt{\pi}}{2} \approx 2.66, \quad (9)$$

$$g(\alpha \rightarrow 0) = \frac{3\pi^2}{16} \alpha^{5/2}. \quad (10)$$

Время жизни связано с R_{A7} следующим образом:

$$\tau_{A7} = [R_{A7}(n_0 + p_0)p_0]^{-1}. \quad (11)$$

Из сравнения (3) и (7) следует, что в выражение для скорости оже-рекомбинации СННЛ значение пороговой энергии в экспоненту входит с коэффициентом 1, а не 2, как в случае механизма СНСС. Оценим соотношение скоростей оже-рекомбинации для этих механизмов, воспользовавшись асимптотикой (10), которая лучше работает при температурах ближе к комнатной:

$$R_{A7}/R_{A1} = \frac{9\pi^{3/2}}{8\sqrt{2}} \left(\frac{\mu E_g}{kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu E_g}{kT}\right). \quad (12)$$

Видно, что с ростом температуры R_{A7}/R_{A1} убывает, что указывает на возрастание относительной роли процесса СНСС. Кроме того, видно, что с ростом состава x (т.е. E_g) отношение R_{A7}/R_{A1} растет, т.е. возрастает роль процесса СННЛ.

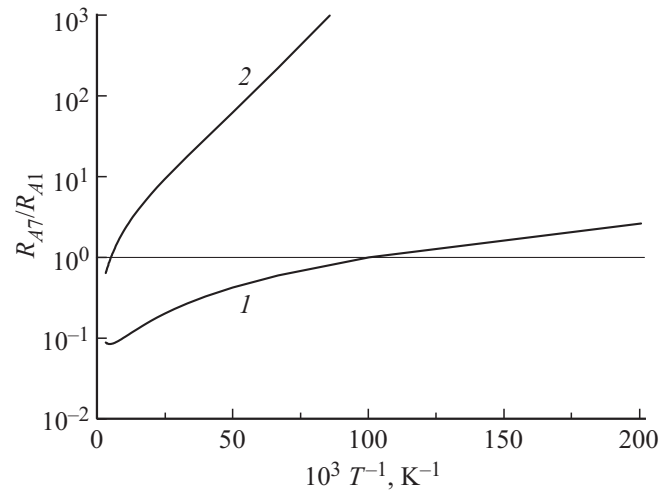


Рис. 3. Температурные зависимости отношения скоростей R_{A7}/R_{A1} в $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x = 0.2$ (1) и $x = 0.3$ (2).

Это иллюстрируется рис. 3, на котором отношение R_{A7}/R_{A1} вычислено строго. Видно, что для состава 0.2 при комнатной температуре $R_{A7}/R_{A1} \approx 0.1$, т.е. время жизни для процесса A_7 превышает время жизни для процесса A_1 в 10 раз, что согласуется с данными, полученными в работе [14]. Однако при $T = 10$ К скорости рекомбинации СНСС и СННЛ становятся равны, а при дальнейшем понижении температуры механизм СННЛ доминирует. Для состава 0.3 он доминирует практически во всем температурном диапазоне от комнатной и ниже.

Полученный результат сравнения скоростей оже-рекомбинации достаточно прозрачен. Скоростям R_{A1} и R_{A7} соответствуют разные пороговые значения: $E_{th1} = 2\mu E_g$ и $E_{th7} = \mu E_g$. Поэтому при низких температурах всегда будет доминировать процесс с меньшей пороговой энергией, т.е. R_{A7} , а с повышением температуры будет возрастать относительная роль процесса R_{A1} . Кроме того, нужно учитывать, что интегралы перекрытия I_{CC} и I_{HL} по-разному зависят от температуры: I_{HL} более чувствителен к изменению T , чем I_{CC} . В результате мы и имеем разное поведение R_{A1} и R_{A7} с изменением температуры и E_g .

4. Заключение

Показано, что для правильного описания всех особенностей температурной зависимости времени жизни, обусловленного оже-рекомбинацией, в КРТ и других узкощелевых полупроводниках необходимо учитывать непараболичность спектра электронов и легких дырок в материале. При этом при анализе экспериментальных результатов нужно пользоваться точными выражениями для скоростей оже-рекомбинации СНСС и СННЛ. Скорости оже-рекомбинации необходимо вычислять из первых принципов с учетом реальной зонной структуры полупроводника. Следует еще раз подчеркнуть, и это

можно доказать как теорему, что при вычислении скорости оже-рекомбинации нельзя пренебрегать эффектом непараболичности ни при каких условиях. В случае такого пренебрежения:

- а) интегралы перекрытия волновых функций при пороговых значениях импульсов частиц равны 0,
- б) получаются неправильные значения для пороговой энергии,
- в) получается неправильная зависимость интегралов перекрытия от температуры.

Таким образом, при вычислении скоростей оже-рекомбинации необходимо точно учитывать непараболичность спектра носителей заряда, участвующих в процессе (т.е. подмешивание s - и p -состояний зоны проводимости и валентной зоны).

Список литературы

- [1] К. Зеегер. *Физика полупроводников* (М., Мир, 1977).
- [2] Д.Г. Икусов, Ф.Ф. Сизов, С.В. Старый, В.В. Тетеркин. *ФТП*, **41**, 134 (2007).
- [3] Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках* (М., Мир, 1964).
- [4] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Яссиевич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб., ПИЯФ им. Б.П. Константинова, 1997).
- [5] Б.Л. Гельмонт. *ФТП*, **15**, 1316 (1981).
- [6] T.N. Casselman. *J. Appl. Phys.*, **52**, 848 (1981).
- [7] S. Krishnamurthy, A. Sher, A.-B. Chen. *J. Appl. Phys.*, **82**, 5540 (1997).
- [8] Y. Chang, C.H. Grein, J. Zhao, C.R. Becker, M.E. Flatte, P.-K. Liao, F. Aqariden, S. Sivananthan. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192 111 (2008).
- [9] C.H. Grein, M.E. Flatt, Y. Chang. *J. Electron. Mater.*, **37**, 1415 (2008).
- [10] L. Mollard, G. Bourgeois, C. Lobre, S. Gout, S. Viollet-Bosson, N. Baier, G. Destefanis, O. Gravrand, J.P. Barnes, F. Milesi, A. Kerlain, L. Rubaldo, A. Manissadjian. *J. Electron. Mater.*, **43**, 802 (2014).
- [11] K. Jozwikowski, M. Kopytko, A. Rogalski. *J. Appl. Phys.*, **112**, 033 718 (2012).
- [12] S.V. Morozov, V.V. Rumyantsev, A.V. Antonov, K.V. Marmyanin, K.E. Kudryavtsev, L.V. Krasilnikova, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzkii, V.I. Gavrilenko. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 072 102 (2014).
- [13] К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, А.В. Шиляев, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, М.В. Якушев, В.Г. Ремесник, В.С. Варавин. *ЖТФ*, **83** (10), 147 (2013).
- [14] F. Bertazzi, M. Goano, E. Bellotti. *J. Electron. Mater.*, **40**, 1663 (2011).
- [15] Б.Л. Гельмонт. *ЖЭТФ*, **75** (2(8)), 536 (1978).
- [16] Л.Е. Воробьев, С.Н. Данилов, Г.Г. Зегря, Д.А. Фирсов, В.А. Шалыгин, И.Н. Яссиевич, Е.В. Берегулин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках и размерно-квантованных структурах*. (СПб., Наука, 2001).
- [17] Г.Г. Зегря, В.А. Харченко. *ЖЭТФ*, **101** (1), 327 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

Temperature dependences of carrier lifetime in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ narrow-gap solid solutions: Auger-processes

N.L. Bazhenov[•], K.D. Mynbaev^{•*}, G.G. Zegrya[•]

[•] Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

^{*} ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract Temperature dependences of the carrier lifetime in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ narrow-gap solid solutions in the temperature range $5 < T < 300$ K were studied. Special attention was paid to Auger-processes that govern carrier lifetimes at higher temperatures. The Auger-recombination rates were calculated with account for specific features of the electronic structure within the microscopic theory. It is shown that strict account for non-parabolicity of the electronic structure in terms of Kane's model leads to a different temperature dependence of the Auger-recombination rates as compared to that where the nonparabolicity is neglected.