

КРАЙОВА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛІВ ZnSe<As> І ZnSe<Ga>

З аналізу спектрів крайової люмінесценції монокристалів ZnSe<As> і ZnSe<Ga> визначені особливості протікання електронних процесів за участю підсистем релаксованих центрів гетеровалентного заміщення AsSe і GaZn. Електронна структура монокристалів ZnSe<As> обумовлюється двома конфігураціями AX-подібного центра і характеризується відщепленням від валентної зони відповідно мілкою ($E_v+0,04$ eV) та глибокою ($E_v+0,62$ eV) рівнів. Електронна структура монокристалів ZnSe<Ga> при домінуванні DX-подібних центрів визначається стабілізацією рівня Фермі у зоні провідності та утворенням домішкової зони з експоненційними хвостами густини станів.

Using the edge photoluminescence spectra analysis of the ZnSe<As> and ZnSe<Ga> single crystals the electronic process peculiarities with AsSe and GaZn subsystems of heterovalent substitutional relaxed centers are defined. The ZnSe<As> single crystals electronic structure is caused by two configurations of AX-like center and characterized by shallow ($E_v+0,04$ eV) and deep ($E_v+0,62$ eV) levels appropriately which are chipped off the valence band. The ZnSe<Ga> single crystals electronic structure by DX-like centers domination, Fermi level stabilization in conduction band and impurity band formation with exponential tails of the states density are defined.

У роботах [1,2] проведено теоретичний розрахунок енергетичного спектра для центрів гетеровалентного заміщення AsSe і GaZn у ZnSe з врахуванням перебудови (релаксації) кристалічної ґратки навколо домішкового атома. Для AsSe характерні дві конфігурації AsSe:AX-центрів, що утворюють мілкий та глибокий рівні. Формування GaZn:DX-центрів призводить до утворення метастабільних резонансних рівнів вище Γ -мінімуму зони провідності. Проте результати вказаних теоретичних розробок вимагають експериментального підтвердження та уточнення.

У даній роботі досліджуються деякі особливості екситонної фотолюмінесценції та міжзонної рекомбінації носіїв заряду в монокристалах ZnSe<As> і ZnSe<Ga> за участю релаксованих центрів гетеровалентного заміщення, обумовлених відповідними змінами електронної структури вихідного селеніду цинку.

Методика експерименту

Досліджували зразки ZnSe<Ga> ($\sigma=2,0\cdot 10^{-11}\div 4,2\cdot 10^{-12}$ Ом $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$, $n=3,3\cdot 10^4\div 4,0\cdot 10^6$ см $^{-3}$) і ZnSe<As> ($\sigma<10^{-10}$ Ом $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$, $p<10^7$ см $^{-3}$). Рівень легування монокристалів у вихідній шихті перед вирощуванням становив 0,1 \div 1,0 ат.%, що відповідає значенням $\sim 10^{19}\div 10^{20}$ см $^{-3}$.

Енергетичний спектр локальних станів всередині забороненої зони зразків досліджено методом термолюмінесценції у [3]. Важливо зазначити, що $E_{As}=E_v+0,62$ eV.

Спектри крайової фотолюмінесценції (ФЛ) збуджували однофотонно випромінюванням лазера на молекулярному азоті ($E=3,51$ eV, $\tau_i=8$ нс) при 300 і 77 К. Спектри реєстрували фотоелектричним способом з використанням синхронного детектування. Як спектральний прилад використовували дифракційний монохроматор з лінійною дисперсією 12 Å/мм. Застосовували природні грані та сколи монокристалів з максимальною інтенсивністю збудження у площині сколу (грані) 10^{24} см $^{-2}\cdot$ с $^{-1}$.

Результати та їх обговорення

На рис.1 наведені спектри крайового випромінювання досліджуваних монокристалів ZnSe при 300 К (рівень збудження є постійним і дорівнює 10^{23} см $^{-2}\cdot$ с $^{-1}$). Спектр ФЛ як для вихідного ZnSe, так і для ZnSe<As> і ZnSe<Ga>, являє собою широку смугу ($\Delta E\approx 60$ меВ) з максимумом біля 2,72 eV ($E_g=2,68\text{--}2,73$ eV [1]), тобто енергетичне положення максимуму випромінювання для легованих кристалів мало відрізняється від положення максимуму для спеціально нелегованих

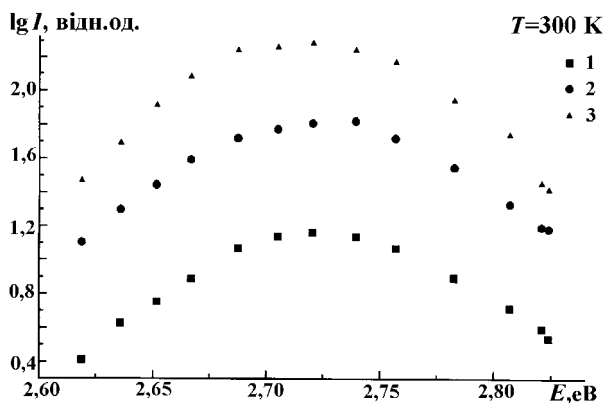


Рис.1. Спектри крайового випромінювання монокристалів ZnSe<Ga> (1), ZnSe (2) і ZnSe<As> (3), $T=300$ К. Концентрація домішок: $N_{Ga}=6,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і $N_{As}=6,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

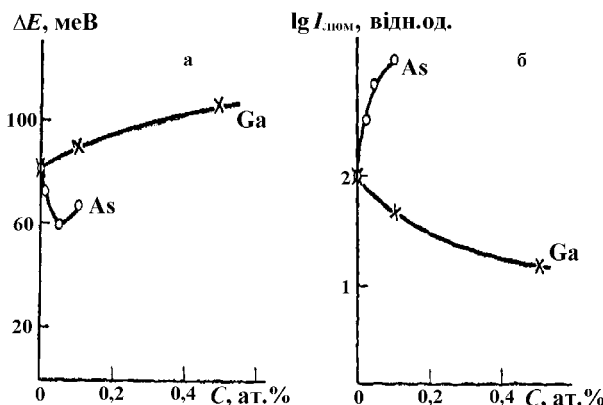


Рис.2. Залежність напівширини лінії люмінесценції (а) та її інтенсивності (б) від концентрації домішки при 300 К.

зразків. Введення у матрицю ZnSe домішок Ga і As обумовлює зміну інтенсивності люмінесценції і напівширини лінії випромінювання (рис.2). При підвищенні концентрації C галію ΔE лінії випромінювання збільшується, її інтенсивність падає, а при значенні C , рівному 1,0 ат.%, крайова люмінесценція взагалі не спостерігається. Для домішки арсену характерне деяке зменшення напівширини лінії та збільшення інтенсивності випромінювання.

При 77 К і при тих самих умовах оптичної накачки (рис.3) введення у матрицю ZnSe домішки арсену призводить не тільки до звуження лінії крайового випромінювання вихідного селеніду цинку ($E_x=2,793$ еВ) і збільшення її інтенсивності, але й до довгохвильового зміщення максимуму на ~ 4 меВ. Встановлено [4], що у ZnSe при 77 К вільному екситону ($n=1$) при його анігіляції відповідають смуги з максимумами 2,786 і 2,790 еВ. Енергетичне положення піка $E_x=2,793$ еВ задовільно узгоджується з вказаними енергіями.

Більше того, результати роботи [5] свідчать (при врахуванні різниці температури вимірювань), що цей пік спостерігається у монокристалах з незначним відхиленням від ідеальної кристалічної структури.

Пік з максимумом при 2,789 еВ навряд чи можна віднести до випромінювання вільного екситона, враховуючи порівняно з вихідним ZnSe такі зміни: істотне збільшення інтенсивності ФЛ, зменшення напівширини лінії випромінювання та довгохвильове зміщення максимуму відносно піка E_x . Така поведінка характерна для анігіляції екситонів, зв'язаних на точкових дефектах.

Енергія зв'язку вільного екситона, визначена на основі припущення $E_g=2,812$ еВ при 77 К [4], складає величину $B=0,019$ еВ, що добре узгоджується з відомими літературними значеннями 0,018-0,021 еВ [6,7-9]. При температурах рідкого гелію наявність ліній випромінювання, дещо зміщених в область низьких енергій відносно лінії випромінювання вільного екситона, пов'язується з люмінесценцією екситонно-домішкових комплексів. Відома [10,11] емпірично встановлена залежність між енергією зв'язку екситонно-домішкових комплексів E_B та енергією іонізації акцепторної домішки E_A : $E_B=0,1 \cdot E_A$, де $E_B=E_g-E_I-B$, E_g – ширина забороненої зони, E_I – енергетичне положення піка, обумовленого анігіляцією екситона, зв'язаного на нейтральному акцепторі. Підставивши $E_g=2,812$ еВ, $E_I=2,789$ еВ (рис.3) і $B=0,019$ еВ, отримаємо енергію іонізації акцепторного центра $As_{Se} - E_A=0,04$ еВ. Це значення є значно меншим від енергії іонізації акцепторних домішок різного типу у ZnSe, визначених за спектрами ФЛ при 77 і 4,2 К [4]. Як зазначено в [12], вказана обставина може бути обумовлена такими причинами. Мілкі акцепторні центри домінують у кристалічних ґратках досить високої структурної досконалості, в той час як глибокі акцепторні рівні формуються в кристалічних ґратках з великою кількістю точкових дефектів. Використання методів молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) призводить до послаблення випромінювання, обумовленого глибокими центрами, що дає змогу визначити енергетичне положення мілких акцепторів. Спектри ФЛ у праці [12] досліджувались при 4,2 К зразків селеніду цинку, одержаних методом МПЕ на підкладках арсеніду галію, які були джерелом слабого неконтрольованого легування домішками Ga і As. Саме в цьому випадку аналіз отриманого в [12] спектра Д-А

ФЛ з нуль-фононним піком при 2,69 eВ дає значення $E_A \sim 0,05$ eВ, котре з урахуванням температури вимірювань є близьким до отриманого вище значення для акцепторного рівня As_{Se} .

Виявлені закономірності крайового випромінювання монокристалів $ZnSe<As>$ корелюють з наведеною у [2] характеристикою центра As_{Se} , який в одній із конфігурацій дає мілкий акцепторний рівень.

Для вихідних кристалів $ZnSe$ (рис.3, крива 2) спостерігається експоненційний характер залежності інтенсивності випромінювання від енергії фотона (довгохвильова сторона), який у [4] пояснюється непружною екситон-електронною взаємодією.

У випадку монокристалів $ZnSe<Ga>$ (рис.4) при 77 К і тих самих умовах оптичного збудження ФЛ довгохвильове крило лінії випромінювання є ще більш затягненим в область низьких енергій і також описується експоненційною залежністю. Слід зазначити, що для даних концентрацій донорів екситони можуть розпадатися в полі носіїв заряду. Пояснюється це так. Послідовне врахування кореляцій Дебая-Хюккеля в розташуванні донорів і акцепторів для оцінки величини радіуса Дебая (у випадку легування $ZnSe$ галієм) здійснюється за допомогою виразу [13]

$$R_e = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{4\pi N e^2}}, \quad (1)$$

де ϵ – діелектрична проникливість, T – температура росту кристала, N – концентрація заряджених домішок, e – заряд електрона, k – постійна Больцмана.

Значення радіуса екситона у $ZnSe$ можна оцінити згідно з виразом [14]

$$R_{ex} = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2}, \quad (2)$$

де μ - приведена маса електрона і дірки.

Розрахунки показують, що $R_{ex} = 35 \text{ \AA}$, $R_e = 20 \text{ \AA}$, тобто $R_e < R_{ex}$ і екситони не можуть створюватись як результат кулонівської взаємодії електронів і дірок. Отже, найбільш ймовірною інтерпретацією крайового випромінювання є міжзонна рекомбінація носіїв заряду.

Емпірично знайдено, що довгохвильове крило лінії випромінювання монокристалів $ZnSe<Ga>$ (рис.4, лінія) описується залежністю

$$I(E) \sim \exp(E/E_0), \quad (3)$$

де E_0 – параметр експоненти ($E_0 = 0,037$ eВ).

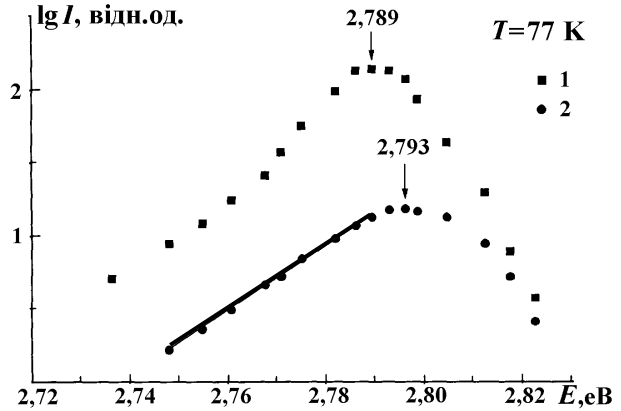


Рис.3. Випромінювальна анігіляція зв'язаного на нейтральному акцепторному центрі (1) і вільного (2) екситонів. Концентрація домішки арсену відповідає позначенню на рис.1.

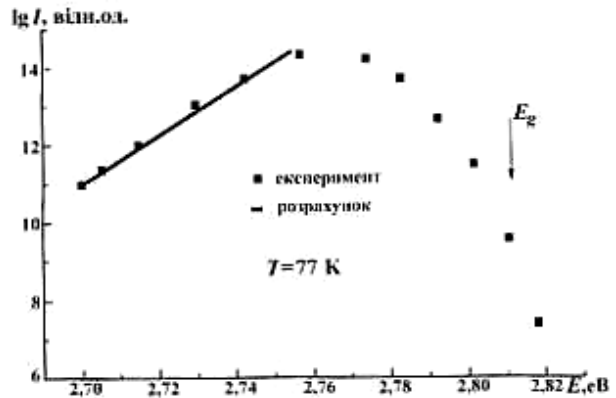


Рис.4. Спектр крайової ФЛ монокристала $ZnSe<Ga>$ ($N_{Ga} = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Така залежність інтенсивності ФЛ від енергії фотона згідно з теорією Гальперина і Лекса [15] може бути обумовлена експоненційним характером розподілу густини станів у хвостах:

$$I(E) \sim N_c(E) = N_0 \exp((E - E_f)/\epsilon), \quad (4)$$

де N_0 - густина станів на рівні Фермі E_f .

Простий експоненційний розподіл густини станів у хвостах часто спостерігається у вироджених напівпровідниках, включаючи сполуки $A_{II}B_{VI}$ [15,16].

Щодо форми короткохвильового крила лінії випромінювання, яке заходить в область дещо вище мінімуму c -зони (стрілкою позначено край забороненої зони E_g), то воно емпірично описується іншою функціональною залежністю, яка подібна до розподілу Фермі-Дірака:

$$I(E) \sim N_c \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_0}{kT_0}\right) \right]^{-1}, \quad (5)$$

де E_0, T_0 – постійні.

У [16] подібні залежності спостерігались для вирождених монокристалів сульфїду кадмїю, сильно легованого домішкою хлору. Авторами запропонована модель міжзонної рекомбінації, в якій рівень Фермі розташований у зоні провідності. В моделі враховано, що флюктуючий потенціал заряджених домішок не змінює ширину забороненої зони; при цьому віртуальна ширина забороненої зони рівна різниці між рівнем Фермі і максимумом валентної зони, густина станів якої описується звичайною функцією для густини станів параболічної зони. Очевидно, що у випадку невирождених через самокомпенсацію монокристалів ZnSe<Ga> вказана модель мусить доповнюватись моделлю Ga: DX-центра, який дає резонансний рівень у ЗП (U^- -центр), що призводить до стабілізації рівня Фермі у c -зоні. Отже, при потужному лазерному збудженні особливості міжзонної рекомбінації носіїв заряду в монокристалах ZnSe<Ga> визначаються не чисто електронною моделлю, а наявністю домінуючих Ga: DX-центрів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Chadi D.J. Doping in ZnSe, ZnTe, MgSe, and MgTe Wide-Band-Gap Semiconductors // Phys. Rev. Letters. - 1994. - **72**, No.4. - P.534-537.
2. Chadi D.J. Column V acceptors in ZnSe: Theory and experiment // Appl. Phys. Lett. - 1991. - **59**, No.27. - P.3589-3591.
3. Блашків В.С., Манжара В.С., Ткачук П.Н., Цмоць В.М. Термовисвечивание селенида цинка, легированного акцепторными примесями // ФТП. - 1980. - **14**, №8. - С.1621-1624.
4. Иванова Г.Н., Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В., Сушкевич К.Д. Голубая фотолюминесценция кристаллов ZnSe при сильном лазерном возбуждении // ФТП. - 1980. - **14**, №1. - С.31-36.
5. Роншиер Г., Новиков Б.В., Якобс И. Смещение экситонных спектров в монокристаллах ZnSe // ФТП. - 1975. - **17**, №7. - С.2178-2180.
6. Merz J.L., Kukimoto H., Nassau K., Shiever J.W. Optical properties of substitutional donors in ZnSe // Phys. Rev. B. - 1972. - **6**. - P.545-556.
7. Роншиер Г., Новиков Б.В., Якобс И. Смещение экситонных спектров в монокристаллах ZnSe // ФТП. - 1975. - **17**, №7. - С.2178-2180.
8. Etienne D., Alleyre J., Chevrier J., Bougnot G. Sur la photoluminescence du seleniure de zinc // Phys. Stat. Sol. (a). - 1975. - **32**, No.1. - P.279-286.
9. Iida S. Luminescence in as-grown ZnSe crystals containing Cu impurity // J.Phys. Soc. Japan. - 1969. - **26**, No.5. - P.1140-1149.
10. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Пер. с англ. под ред. Медведева С.А. - М.: Мир, 1970.
11. Zanio K.R. Cadmium Telluride / Semiconductors and semimetals. v.13. - New York, San Francisco: Academic press, 1978.
12. Takafumi Y., Yasumasa O. Phosphorus acceptor levels in ZnSe grown by molecular beam epitaxy // Jap. J. Appl. Phys. - 1986. - **25**, No.6. - P.821-827.
13. Леванюк А.П., Осипов В.В. Теория люминесценции сильно легированных компенсированных невырожденных полупроводников // ФТП. - 1973. - **7**, №6. - С.1069-1080.
14. Келдыш Л.В. Коллективные свойства экситонов в полупроводниках / Экситоны в полупроводниках. - М.: Наука, 1976. - С.5-18.
15. Halperin B.I., Lax Melvin. Impurity- band tails in the high-density limit. I. Minimum counting methods // Phys. Rev. - 1966. - **148**, No.2. - P.722-740.
16. Khvostov V., Moin M., Salkov E. Band-to-band emission from heavily doped CdS // Phys. Stat. Sol. (a). - 1974. - **26**. - P.261-265.