

ОСОБЕННОСТИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРОВ ЭКСИТОННОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЕЛЕНИДА ЦИНКА ПРИ НАЛИЧИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКСИТОНОВ

А. Н. Георгобиани, М. С. Клейбанов, А. Д. Левин,
А. Д. Левит, Л. С. Лепнев, И. Д. Муллабаев

При температурах 4,2 и 10 К исследована краевая фотолюминесценция кристаллов ZnSe, выращенных при контролируемых давлениях паров компонентов. Исчезновение экситона I_1^d в спектре кристаллов, выращенных при повышенном давлении паров селена, связывается не с отсутствием вакансий цинка, а с развитием процессов взаимодействия экситонов.

Среди оптических методов исследования селенида цинка — материала, перспективного для создания инжекционных лазеров и светоизлучающих структур в "голубой" области спектра, важное значение имеет изучение экситонной люминесценции. Последняя в ZnSe подробно исследована и широко используется как чувствительный метод определения наличия точечных дефектов. Однако при изменении состава материала (и постоянной интенсивности возбуждения) не исключено развитие в нем процессов взаимодействия экситонов с образованием, например, электронно-дырочной плазмы (ЭДП), либо капель (ЭДК). Это может привести к трансформации спектров и, как следствие, к ошибочным выводам о некоторых точечных дефектах на основе представлений о невзаимодействующих экситонах.

Для выяснения этих вопросов в настоящей работе при гелиевых температурах и возбуждении азотным лазером исследованы спектры экситонной фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов ZnSe, выращенных методом "свободного роста" (Маркова—Давыдова) /1/ как в условиях, близких к минимуму общего давления паров (P_{\min}), так и при контролируемых давлениях паров компонентов.

По данным лазерной масс-спектрометрии выращенные кристаллы ZnSe содержали щелочные металлы в количестве 10^{16} см^{-3} .

Спектры ФЛ образцов исследованы при температурах $T = 4,2 \text{ К}$ (при погружении в жидкий гелий) и 10 К . В качестве источника возбуждения использовался азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 337,1 \text{ нм}$) с длительностью импульса 10 нс и частотой повторения импульсов 100 Гц . Максимальная интенсивность возбуждения I_{\max} составляла $2\text{—}3 \text{ МВт/см}^2$. Спектры снимались при использовании монохроматора МВР-80 с обратной линейной дисперсией $1,6 \text{ нм/мм}$.

На рис. 1 приведены измеренные при температуре $4,2 \text{ К}$ спектры ФЛ кристаллов, выращенных

при различных давлениях паров компонентов. В спектре кристаллов, выращенных при повышенных давлениях паров цинка (кривая 1), наблюдалась линия I_1^d (2,783 эВ) экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах /2/, с LO-фоонными повторениями, разделенными энергией продольного оптического фонона (≈ 31 мэВ). Кроме того, наблюдалась полоса с максимумом при $\hbar\omega \approx 2,794$ эВ, по-видимому, представляющая собой суперпозицию полос $I_1^x I_1^y$ ($\sim 2,793$ эВ) и I_2 (2,798 эВ), за которые ответственны соответственно щелочные металлы в положении замещения и доноры /2/.

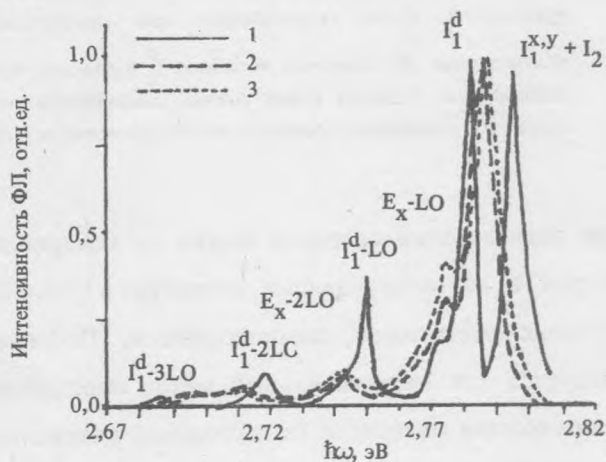


Рис. 1. Спектры ФЛ ($T = 4,2$ К) кристаллов ZnSe, выращенных в атмосфере гелия при повышенном давлении цинка (1), селена (3) и при P_{\min} (2).

В экситонной области спектра ФЛ кристаллов, выращенных при P_{\min} (рис. 1 кривая 2, рис. 2) и при повышенных давлениях селена (рис. 1 кривая 3), доминировала широкая полоса с максимумом при $\hbar\omega = 2,784—2,787$ эВ, а также фоонные повторения свободных экситонов E_x -LO (2,773 эВ) и E_x -2LO (2,742 эВ). Линия I_1^d и ее фоонные повторения не проявились.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ кристаллов, выращенных в условиях, близких к P_{\min} , при двух значениях интенсивности возбуждающего света. При изменении интенсивности возбуждения происходит уширение и смещение указанной выше широкой полосы, в то время как спектральное положение фоонных повторений свободных экситонов не меняется. Это указывает на отсутствие сколько-нибудь значительного разогрева кристалла при изменении интенсивности возбуждения.

Смещающиеся и уширяющиеся при изменении интенсивности возбуждения полосы в рассматриваемой области спектра в литературе приписываются образованию газа экситонов высокой плотности с последующим переходом в ЭДП и ЭДК /3—5/. При этом сдвиг максимума связывается с уменьшением ширины запрещенной зоны в ЭДП по сравнению с ее величиной в

одноэлектронном приближении, а уширение — с увеличением химических потенциалов электронов и дырок при росте концентрации электронно-дырочных пар.

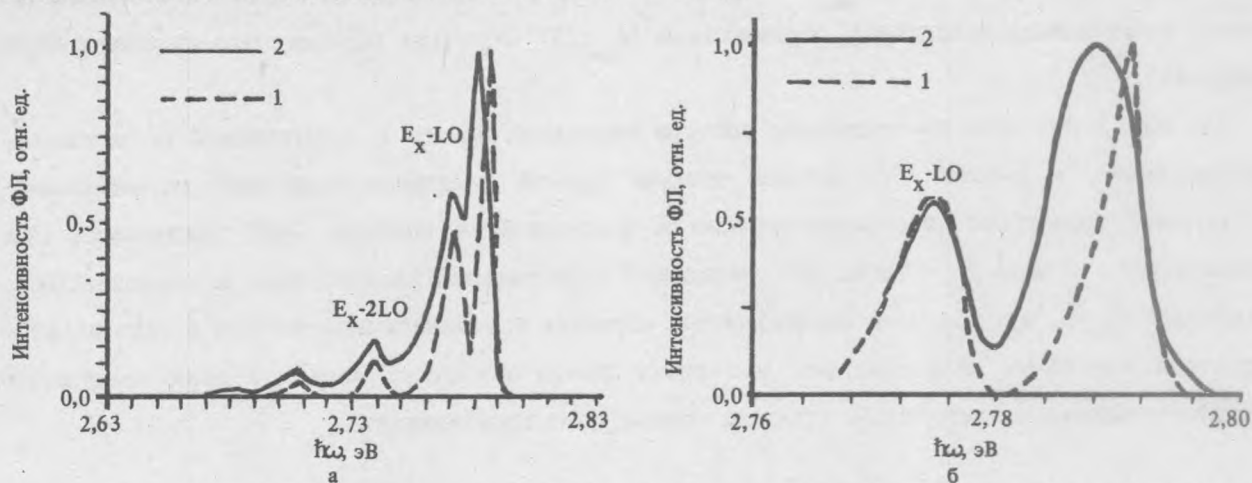


Рис. 2. Спектры ФЛ (КВ область) кристаллов ZnSe ($T = 10$ К), выращенных в атмосфере азота (а) и гелия (б) при P_{\min} , при пониженной (1) и повышенной (2) интенсивности возбуждающего света.

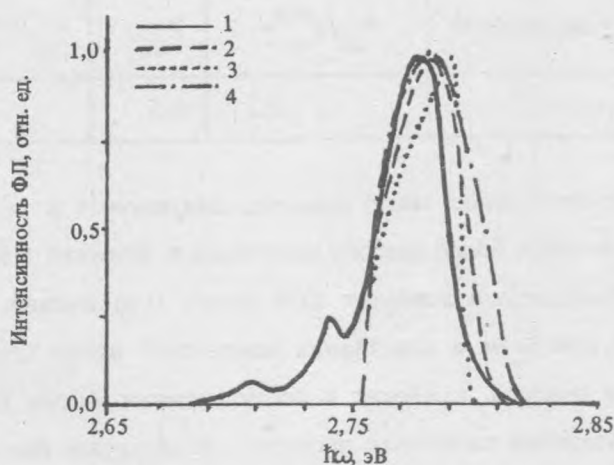


Рис. 3. Спектр ФЛ кристалла ZnSe ($T = 10$ К), выращенного в атмосфере гелия при P_{\min} , снятый при I_{\max} (1), и теоретически рассчитанный спектр вырожденной ЭДП при $T_e = 2$ К (3), 10 К (2), 25 К (4) и 100 К (5).

Поскольку измерения проводились при температурах ниже критической для ZnSe ($T_c = 34$ К /3/), то в рамках такой интерпретации при высоких интенсивностях возбуждения следует ожидать конденсации вырожденной ЭДП в металлические ЭДК и появления соответствующей полосы излучения /4, 5/.

Действительно, в спектрах некоторых из исследованных кристаллов при повышении интенсивности возбуждения до I_{\max} полоса смещалась до положения полосы ЭДК, локализованных вблизи нейтральных акцепторов, образованных Li_{Zn} /5/ (в других образцах это смещение было меньшим).

На рис. 3 показано сопоставление контура капельной полосы с рассчитанной по методике, предложенной в работе /5/, формой полосы прямой электронно-дырочной рекомбинации. Наилучшее совпадение экспериментального и рассчитанного спектров ЭДП достигалось при температурах плазмы $T_e = 10$ К, что совпадает с температурой хладопровода, и, следовательно, указывает на то, что плазма в исследованных образцах находилась практически в равновесии с решеткой кристалла. Это означает, что время жизни носителей заряда в этих кристаллах достаточно велико для того, чтобы успевала произойти их термализация.

Т а б л и ц а 1

Излучаемое число квантов

Давление паров компонентов	$P_{Zn} / P_{Zn}^{min} = 5$	P_{min}	$P_{Se} / P_{Se}^{min} = 7,5$
Число квантов, отн.ед.	0,2	0,5	1,0

В табл. 1 приведено относительное число квантов, излучаемых в различных исследованных кристаллах, с учетом значительно более слабого излучения в ближней ИК области. Как видно из таблицы, оно растет при уменьшении давления пара цинка (увеличении давления пара селена). Можно предположить, что при этом в кристаллах изменяется число центров безызлучательной рекомбинации, что, в свою очередь, приводит к росту времени жизни носителей, появлению в спектре ФЛ фононных повторений свободных экситонов и развитию полос ЭДП (а при высоких интенсивностях возбуждения, возможно, ЭДК), связанных с повышением плотности экситонов.

При повышении давления паров селена концентрация вакансий цинка в кристаллах ZnSe увеличивается /6/. Значение энергии активации темновой проводимости исследованных кристаллов (0,6—0,7 эВ) свидетельствует о том, что уровень Ферми расположен вблизи уровня вакансии цинка (0,7 эВ /7, 8/). Поэтому исчезновение экситона I_1^d и его фононных повторений следует связать не с отсутствием вакансий цинка, а с развитием процессов взаимодействия экситонов.

Таким образом, при интерпретации полученных при неизменной интенсивности возбуждения экситонных спектров кристаллов ZnSe различного состава наличие взаимодействия экситонов

искажает представления о реальной дефектной структуре материала.

Авторы благодарны М. М. Хамитову за участие в проведении измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марков Е. В., Давыдов А. А. Изв. АН СССР, сер. Неорг. мат-лы, **7**, 575 (1971).
2. Недеогло Д. Д., Симашкевич А. В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. Кишинев, Штиница, 1984.
3. Электронно-дырочные капли в полупроводниках. Под ред. Джеффриса К. Д., Келдыша Л. В., М., Наука, 1988.
4. Корнейчук В. А., Моисеева Н. К., Пекарь Г. С. ЖПС, **33**, 1036 (1980).
5. Вавилов В. С., Сенокосов Э. А., Чукичев М. В. ФТТ, **28**, 2614 (1986).
6. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., Высшая школа, 1982.
7. Watkins G. D. Radiation effects in semiconductors. N. Y., Gordon and Breach, 1971.
8. Lee R. M., Dang L. S., Watkins G. D. Solid State Commun., **35**, 527 (1980).

Поступила в редакцию 20 марта 1992 г.