

МЕХАНИЗМЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В СЕЛЕНИДЕ СВИНЦА ВБЛИЗИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Олесь С. А., Пихтин А. Н., Юнович А. Э.

При температуре 160—300 К исследованы особенности спектров фотолюминесценции (ФЛ) тонких слоев PbSe, полученных вакуумным напылением на стеклянные подложки.

Показано, что форма спектров при $T=300$ К определяется тремя типами излучательных переходов: переходами между экстремумами валентной зоны и зоны проводимости предположительно в точках L и X зоны Бриллюэна, а также переходами на глубокий уровень в запрещенной зоне, вероятно, связанный с кислородом. Этот уровень расположен на 0.22 эВ ниже дна зоны проводимости в точке L . При понижении температуры ФЛ определяется примесным излучением и межзонными переходами в точке L .

Излучательная рекомбинация в PbSe при низких температурах обусловлена прямыми межзонными переходами в точке L зоны Бриллюэна [1, 2]. Предполагалось, что этот механизм люминесценции остается неизменным при повышении температуры вплоть до комнатной [3], хотя согласие теории и эксперимента в описании формы спектров было хуже, чем при низких температурах [1]. Это потребовало введения дополнительных локальных уровней в запрещенной зоне, переходы на которые объясняли люминесценцию в области $\hbar\omega < E_g^L$ [4].

Проведенные недавно измерения края собственного поглощения селенида свинца [5, 6] показали, что с изменением температуры возможны качественные изменения в зонной структуре этого материала, вызванные существенным различием температурных коэффициентов близко расположенных по энергии экстремумов V_L и V_X валентной зоны в точках L и X соответственно. Естественно, что эти особенности должны проявляться в спектрах люминесценции и фотопроводимости PbSe.

В настоящей работе исследованы особенности спектров спонтанного излучения в PbSe в области температур вблизи 300 К. Сопоставление полученных результатов со спектрами поглощения PbSe дает основание сделать вывод о том, что форма спектров излучения определяется тремя различными типами оптических переходов.

1. Образцы и методика измерений

Исследовались спектры люминесценции (ФЛ) и фотопроводимости (ФП) поликристаллических слоев PbSe, полученных вакуумным напылением на стеклянные подложки и прошедших термообработку на воздухе. Кроме того, на образцах, имеющих холловскую конфигурацию, измерялась концентрация свободных носителей заряда (дырок), которая изменялась в исследуемых образцах от $7 \cdot 10^{16}$ до $1.3 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Возбуждение люминесценции осуществлялось в непрерывном режиме He—Ne-лазером ($\lambda=1.15$ мкм, $P=0.1$ Вт/см²) или GaAs-светодиодом ($\lambda=0.9$ мкм, $P=0.1—1$ Вт/см²), а в импульсном режиме — Nd-лазером ($\lambda=1.06$ мкм, $P=10^4—10^5$ Вт/см²). Внешний квантовый выход ФЛ достигал 1%. Спектры записывались автоматически по системе счета фотонов или по стандартной методике синхронного детектирования. Спектральное разрешение при использовании монохроматора СДЛ-1 и охлаждаемого Ge(Au)-

фотоприемника составляло 1 мэВ. Поскольку область краевой люминесценции и фотопроводимости PbSe при комнатной температуре совпадает с полосами поглощения CO₂ в атмосфере, объем монохроматора заполнялся сухим азотом, а приведенные далее спектры пересчитывались из экспериментальных данных с учетом аппаратной функции оптической системы, которая контролировалась по излучению абсолютно черного тела.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведен спектр ФЛ образца с концентрацией $p=3 \cdot 10^{17}$ см⁻³, полученный при малом уровне возбуждения. Спектр имеет сложную форму. В области энергий, меньших ширины запрещенной зоны в точке L ($E_g^L=293 \pm \pm 1$ мэВ), можно выделить две компоненты излучения, по форме напоминающего примесное, с пороговыми энергиями вблизи 220 и 270 мэВ. Межзонное

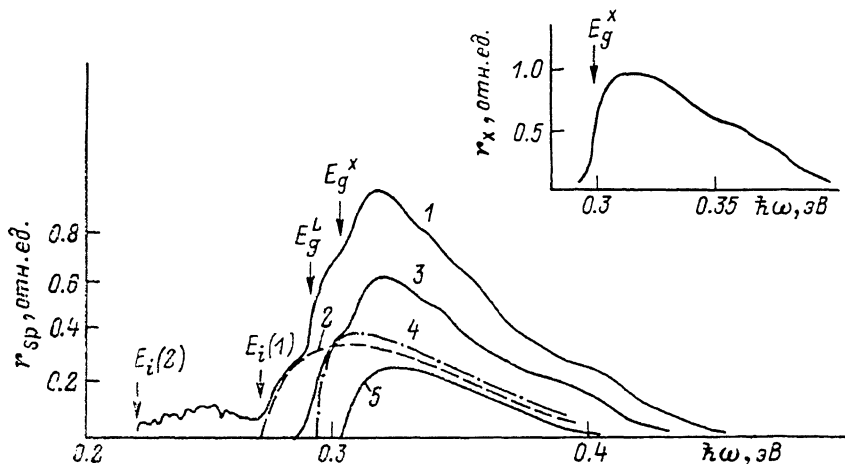


Рис. 1. Спектр ФЛ PbSe.

$T=300$ К, $p=3 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $P=0.1$ Вт/см. 1 — общий спектр $r_{sp}(\hbar\omega)$; 2 — $r_i(\hbar\omega)$ для $E_i(1)=267$ мэВ; 3 — $r_{sp}(\hbar\omega)-r_i(\hbar\omega)$; 4 — $r_L(\hbar\omega)$; 5 — $r_{sp}(\hbar\omega)-r_i(\hbar\omega)-r_L(\hbar\omega)$. На вставке — усредненный спектр $r_X(\hbar\omega)$.

излучение, соответствующее известным прямым межзонным переходам, имеет край при энергии $\hbar\omega=E_g^L$. В области энергий $E_g^X=(308 \pm 2)$ мэВ на спектрах наблюдается особенность, которую мы приписываем аналогично [5, 6] краю оптических межзонных переходов в точке X зоны Бриллюэна.

Проанализируем форму спектра, разделив его на составляющие. Примем, что примесное излучение с порогом вблизи энергии 270 мэВ обусловлено переходами из зоны проводимости на глубокий локальный уровень в запрещенной зоне. Для таких переходов применима модель Луковского [7]. Форма спектра излучения в этой модели, ранее разработанной для соединений A^{III}B^V, определяется выражением

$$r_i(\hbar\omega) \sim A(\hbar\omega)^{-1} \left(\frac{\hbar\omega}{E_i(I)} - 1 \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right), \quad (1)$$

где $E_i(I)$ — энергия ионизации уровня. Параметры кривой в области $E_i(I) < \hbar\omega < E_g^L$ [константа A и величина $E_i(I)$] подбирались методом оптимизации по программе, составленной для ЭВМ ЕС-1041. На рис. 1 (кривая 2) показан расчетный спектр. Вычитая из экспериментальной кривой этот расчетный спектр (кривая 3), можно было выделить межзонное излучение. Спектр его в области $E_g^L < \hbar\omega < E_g^X$, соответствующий переходам в точках L (рис. 2, а), аппроксимировался формулой для прямых межзонных переходов по невырожденной статистике носителей

$$r_L(\hbar\omega) \sim B_L(\hbar\omega - E_g^L)^{1/2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right), \quad (2)$$

константы B_L , E_g^L также оптимизировались на ЭВМ (рис. 1, кривая 4). Расчетные зависимости по формулам (1) и (2) вычитались из экспериментальной. Это давало возможность выделить спектр, обусловленный по предположению излучательными переходами в точке X (рис. 1, кривая 5). На рис. 1 (см. вставку) приведена форма этого спектра, полученная усреднением, по многим, исследованным образцам. Эти переходы в свою очередь аппроксимировались формулой, аналогичной (2), с заменой индексов (параметры B_X и E_g^X). Затем программа

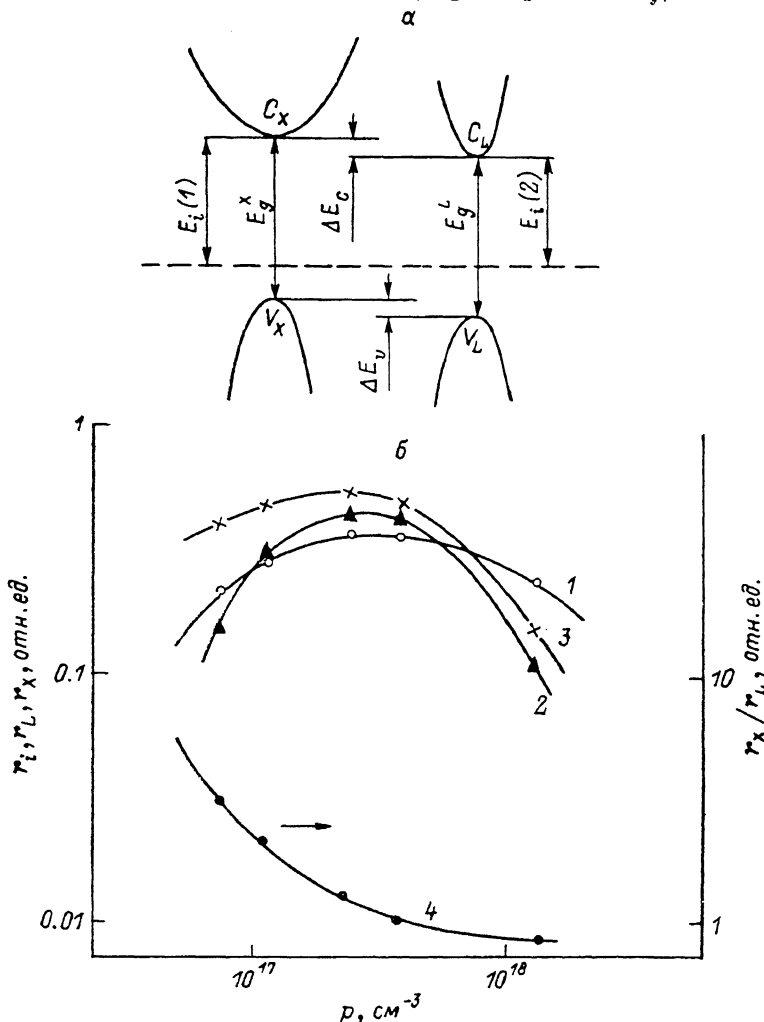


Рис. 2. Взаимное положение экстремумов зон и глубокого уровня в PbSe при $T=300$ К (а), концентрационные зависимости интенсивностей межзонных излучательных переходов в точках L (2), X (3) и переходов на глубокий уровень (1), r_X/r_L (4) (б).

возвращалась к аппроксимации и подбору всех шести параметров до наилучшего согласия.

Сравним полученные таким образом значения E_g^L и E_g^X с параметрами спектров оптического поглощения неокисленных пленок на подложках из BaF_2 [5, 6]. По этим данным, $E_g^L=288$ мэВ ($T=303$ К), $E_g^X=306-308$ мэВ. С учетом деформаций в пленках на стеклянных подложках, приводящих к увеличению ширины запрещенной зоны, согласие данных ФЛ и поглощения следует считать хорошим.

В примесной области проявлялось, кроме того, длинноволновое излучение с границей $E_i(2)=220$ мэВ. Форма этой части спектра была искажена поглощением парами воды в атмосфере и не анализировалась. Положение длинноволновой границы этой части спектра $E_i(2)$ близко к данным [4]. Особенность при $E_i(2)=217$ мэВ наблюдалась нами также в спектрах примесной фотопроводи-

мости PbSe при 300 К. Таким образом, форму примесной части спектра излучения с пороговыми энергиями $E_i(1) = 267$ мэВ и $E_i(2) = 217$ мэВ можно интерпретировать как оптические переходы из различных экстремумов C_X и C_L зоны проводимости на один и тот же глубокий уровень: $E_i(2) = E_i(1) - \Delta E_c$ при 300 К, $\Delta E_c = 50$ мэВ (рис. 2, а). В пользу такой интерпретации говорит оценка отношения концентрации электронов в разных экстремумах:

$$\frac{n_L}{n_X} = \frac{N_c^L}{N_c^X} \exp\left(\frac{\Delta E_c}{kT}\right) = 1.3. \quad (3)$$

Принято, что $m_c^X = 0.55m_0$, $m_c^L = 0.2m_0$ [6], $N_c^L = 2.23 \cdot 10^{18}$ см⁻³, $N_c^X = 10.3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при 300 К.

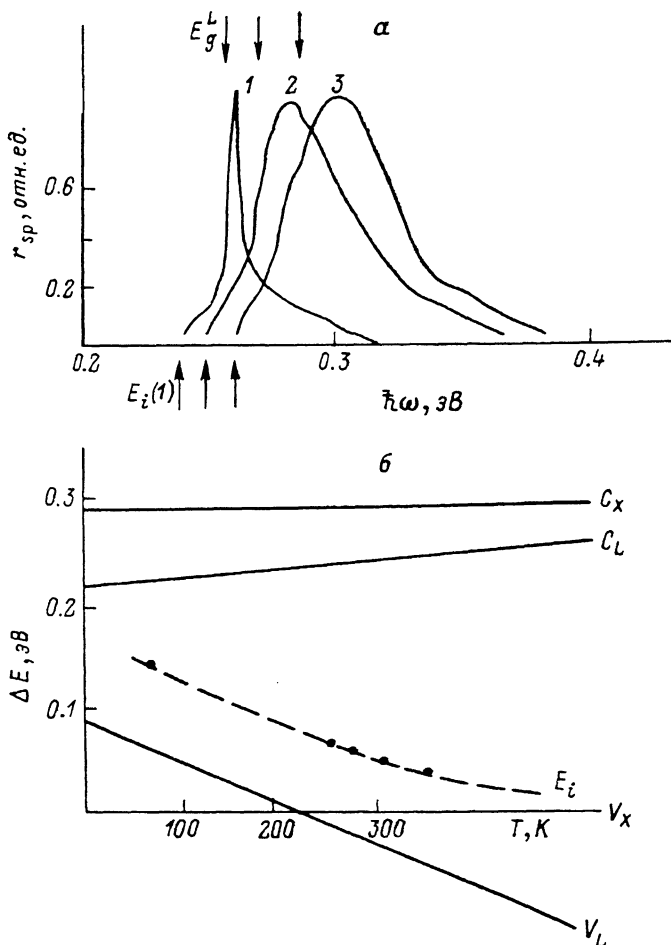


Рис. 3. Спектры ФЛ PbSe (а), температурная зависимость энергетического положения экстремумов зон и глубокого уровня E_i в PbSe (б).

$P = 10^3$ Вт/см². Т, К: 1 — 160, 2 — 200, 3 — 240.

С понижением температуры можно было проследить за смещением особенностей спектров в длинноволновую область. Примесная полоса $E_i(1)$ наблюдалась вплоть до 160 К (рис. 3, а). При интенсивном возбуждении появлялась линия вынужденного излучения, обусловленная прямыми переходами в точке L (рис. 3, а, кривая 1). Положение порога E_g^L было заметно до 240 К; ниже этой температуры, по данным оптического поглощения [6], меняются местами экстремумы V_L и V_X в валентной зоне ($\Delta E_v = 0$, $T = 220$ К; рис. 3, б), и излучение для прямых переходов в точке X резко уменьшается по интенсивности. Изменение взаимного положения экстремумов [6] и глубокого уровня E_i с температурой показано на рис. 3, б. Здесь же приведены данные [2] для 55 К. При темпера-

турах ниже комнатной в пленках PbSe, напыленных на стеклянные подложки, начинают сказываться деформации, которые приводят к увеличению ширины запрещенной зоны E_g^L . Влияние деформаций было учтено тем, что полученные из ФЛ данные отнесены к эффективной температуре, при которой E_g^L в пленке соответствует ширине запрещенной зоны ненапряженного материала.

Полученные выводы были подтверждены измерениями спектров фотопроводимости PbSe. При 85 К отчетливо выявлялись две ступеньки, соответствующие различным типам прямых межзонных переходов с пороговыми энергиями $E_g^L=218$ и $E_g^X=280$ мэВ.

Таким образом, рассмотренные модели межзонной и примесной излучательной рекомбинации с участием экстремумов зон в точках L и X и глубокого уровня E_i непротиворечиво объясняют спектры ФЛ вблизи комнатной температуры.

Исследование спектров ФЛ образцов PbSe с различной концентрацией дырок в диапазоне $p=7 \cdot 10^{16} \div 1.3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ показало, что с изменением концентрации дырок изменяется форма спектра излучения. На рис. 2, б представлено изменение интенсивности излучательных переходов на глубокий уровень E_i (кривая 1) в межзонных точках L (кривая 2) и X (кривая 3) ($T=300$ К, $P=0.1$ Вт/см²). Концентрационная зависимость интенсивности примесных переходов имеет вид кривой с максимумом при $p=3 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Аналогично выглядит кривая для концентрационной зависимости времени жизни $\tau_p(p)$ (рис. 1 в работе [8]). В [8] зависимость $\tau_p(p)$ связывалась с участием в процессе рекомбинации уровня, расположенного в нижней половине запрещенной зоны, который является ловушкой для неосновных носителей — электронов. Рекомбинационный уровень создается в тонких поликристаллических слоях в процессе термообработки на воздухе. Корреляция зависимостей излучательной рекомбинации и времени жизни свидетельствует о том, что примесное излучение, наблюдаемое в спектрах ФЛ PbSe, связано с излучательными переходами на кислородный уровень в запрещенной зоне. При концентрациях дырок, близких к собственным, кислородный уровень заполнен электронами и излучательные переходы на него маловероятны. С увеличением концентрации дырок уровень опустошается, что повышает интенсивность примесного излучения. Однако при больших концентрациях дырок относительная интенсивность примесных переходов снова падает. Увеличение мощности возбуждения приводило к снижению относительной интенсивности примесного излучения, что связано с заполнением глубокого уровня неравновесными электронами. Интенсивности межзонных излучательных переходов в точках L и X с увеличением концентрации дырок проходят через максимум (рис. 2, б, кривые 2, 3), но при больших p отношение r_X/r_L падает (кривая 4). С увеличением p наступает вырождение и уровень Ферми приближается к экстремуму V_L ($\Delta E_g=0.035$ эВ; рис. 2, а). Этим объясняется относительное увеличение роли переходов в точке L .

Выводы. Таким образом, особенности спектров излучения селенида свинца вблизи комнатной температуры можно объяснить участием в рекомбинации экстремумов в точках L и X зоны проводимости и валентной зоны и глубокого примесного уровня, обусловленного кислородом.

Список литературы

- [1] Washwell E. R., Cuff K. F. // Proc. 7 Int. Conf. Phys. Semicond. Paris, 1965. V. 4. P. 11—20.
- [2] Тен В. П., Юнович А. Э. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 5. С. 866—870.
- [3] Курбатов Л. Н., Бригов А. Д., Караваев С. М. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 8. С. 1588—1591.
- [4] Золотов С. И. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 10. С. 1822—1825.
- [5] Глобус Т. Р., Олеск А. О. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 4. С. 621—626.
- [6] Глобус Т. Р., Малькова Н. Д., Олеск А. О. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 9. С. 1572—1582.
- [7] Lucovsky G. // Sol. St. Commun. 1965. V. 3. N 9. P. 299—301.
- [8] Анисимова Н. П., Глобус Т. Р., Дийков Л. К., Калинин Ю. В., Николаева Т. Г., Олеск А. О. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 3. С. 534—537.