

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ МОНОКЛИННОГО ДИФОСФИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ

Вавилов В. С., Чукичев М. В., Хакимов К., Битюцкая Л. А.,
Китин Д. В., Хухрянский М. Ю.

Проведен сравнительный анализ спектров катодолюминесценции нелегированных и легированных медью кристаллов дифосфида цинка моноклинной модификации (β -ZnP₂), выращенных из расплава. Показано, что введение меди в β -ZnP₂ разрушает экситонную структуру спектра катодолюминесценции и приводит к возникновению в запрещенной зоне акцепторного уровня с энергией $E_a = 0.12$ эВ относительно потолка валентной зоны. При этом основной вклад в спектр излучения вносит рекомбинация по механизму зона—примесь. Полученные результаты коррелируют с данными электрофизических измерений.

В работах [1-6] изучались спектры излучения специально не легированных кристаллов моноклинного дифосфида цинка (β -ZnP₂), полученных как из газовой фазы, так и из расплава. Характерной особенностью этих спектров является наличие устойчивых экситонных состояний, причем в спектрах кристаллов β -ZnP₂, выращенных из расплава, наблюдалось вынужденное излучение [4].

Целью настоящей работы является исследование влияния примесных атомов меди на спектры катодолюминесценции кристаллов моноклинного дифосфида цинка, полученных из расплава.

В работе исследовались кристаллы, выращенные методом направленной кристаллизации под давлением летучего компонента с исходной концентрацией меди в расплаве 10^{19} ат/см³ (0.05 ат%). Идентичность технологических режимов выращивания легированных и нелегированных монокристаллов β -ZnP₂ обеспечивает воспроизводимость составов соединения. По данным ЭПР, медь является примесью замещения для β -ZnP₂ [7]. Поскольку CuP₂ и β -ZnP₂ являются кристаллохимическими аналогами и атомные радиусы меди и цинка различаются незначительно, учитывая слоистость кристаллической структуры и прочность фосфорного каркаса β -ZnP₂, можно сказать, что возникновение дополнительных точечных дефектов при замещении цинка медью маловероятно [8].

Электрофизические измерения показали, что в легированном медью β -ZnP₂ сохраняется *p*-тип проводимости и концентрация носителей возрастает. Значения компонент тензора удельного сопротивления уменьшаются, но анизотропия проводимости сохраняется (см. таблицу).

Экспериментальная установка и методика исследования спектров катодолюминесценции описаны в [9]. Для регистрации излучения использовался

Кристалл	Тип проводимости	Концентрация носителей, см ⁻³	Становка	$\rho_{11} : \rho_{22} : \rho_{33}$	ρ_{33} , Ом·см
β -ZnP ₂ (исх.)	<i>p</i>	$5 \cdot 10^{15}$	2 X	5 : 30 : 1	30
β -ZnP ₂ : Cu	<i>p</i>	$6 \cdot 10^{16}$	2 X	1 : 7 : 1	20

спектрометр ДФС-12, разрешающая способность которого в интервале энергий 1–2 эВ не хуже 1 мэВ.

Катодолюминесценция возбуждалась вблизи свежесколотых поверхностей, параллельных оси *c*. Спектры катодолюминесценции были получены при ускоряющем напряжении 40 кВ, токе в пучке электронов $i_{cp}=0.05-1.0$ мкА и температурах 4.2, 78, 293 К. Для исключения влияния изменения состава $\beta\text{-ZnP}_2$ снимались спектры как легированных, так и нелегированных кристаллов. При этом для нелегированных кристаллов было получено согласование спектров катодолюминесценции с опубликованными ранее в работах [1, 4], где проводилось их детальное обсуждение.

Общий вид спектра катодолюминесценции $\beta\text{-ZnP}_2 : \text{Cu}$ при $T=4.2$ К показан на рис. 1. Из сравнения спектров легированных и нелегированных кристаллов

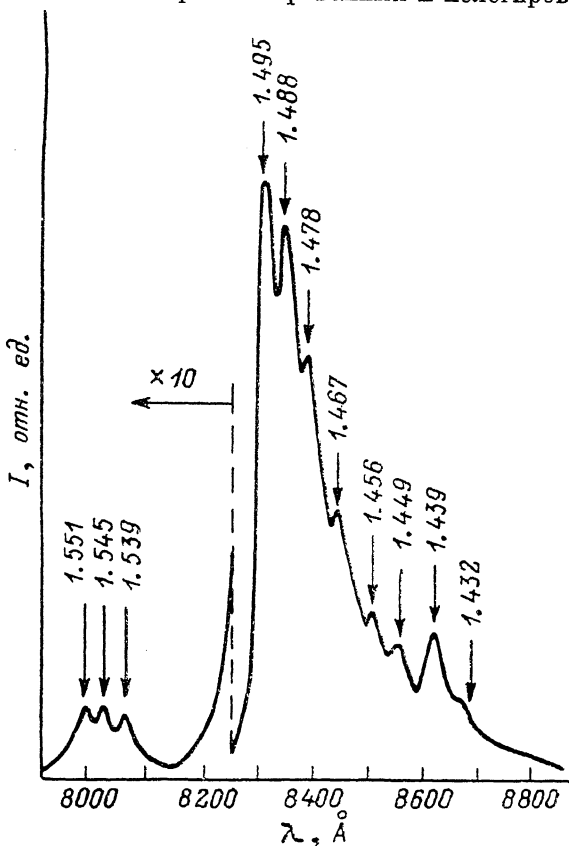


Рис. 1. Спектр катодолюминесценции образца $\beta\text{-ZnP}_2 : \text{Cu}$ при $T=4.2$ К.

видно, что при легировании полностью исчезает линия свободного экситона, сильно уменьшается интенсивность экситонно-примесной полосы 7950–8100 Å, а в области 8200–9000 Å возникает несимметричная полоса, имеющая крутой спад со стороны более коротких длин волн. В полосе частично разрешены восемь линий. Относительные интенсивности линий с энергиями 1.495 и 1.488 эВ несколько меняются от образца к образцу, интенсивности остальных пиков коррелируют с интенсивностями этих линий. Кроме того, относительные интенсивности двух упомянутых линий по-разному зависят от плотности тока пучка возбуждающих электронов. Следовательно, линии принадлежат различным центрам рекомбинации. Таким образом, можно выделить две группы линий. Первая состоит из трех линий: головной с энергией 1.495 эВ и двух фононных повторений — 1.467 и 1.439 эВ с участием фононов с энергией (28 ± 1) мэВ. Вторая группа состоит из четырех следующих линий: головной линии с энергией кванта 1.488 эВ и фононных повторений — 1.478, 1.456, 1.432 эВ с испусканием фононов с энергией (11 ± 1) мэВ. Линия 1.449 эВ может быть фононным повторением

пика 1.488 эВ с участием двух фононов — (11 ± 1) и (28 ± 1) эВ. Отметим, что энергия фононов (11 ± 1) мэВ, присутствующих в кристаллах $\beta\text{-ZnP}_2 : \text{Cu}$, в пределах ошибки совпадает с энергией фононов (10 ± 1) мэВ, которые наблюдаются в спектрах нелегированных кристаллов $\beta\text{-ZnP}_2$ [1]. Фононы (28 ± 1) мэВ, отсутствующие в спектрах нелегированного дифосфида цинка, по-видимому, связаны с примесными атомами меди.

Разность значений ширины запрещенной зоны кристаллов $\beta\text{-ZnP}_2$ (1.615 эВ, $T=4.2$ К [1]) и энергии кванта головной линии 1.495 эВ в спектре $\beta\text{-ZnP}_2 : \text{Cu}$ равна 0.12 эВ.

Спектры катодолюминесценции нелегированных и легированных кристаллов моноклинного дифосфида цинка при температурах 78 и 293 К показаны на рис. 2,

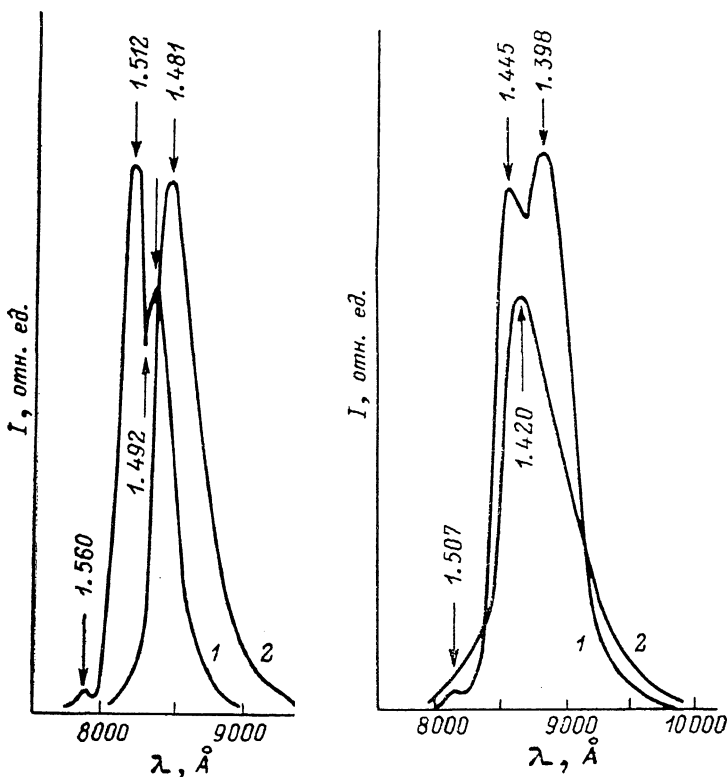


Рис. 2. Спектр катодолюминесценции образцов $\beta\text{-ZnP}_2$ при $T=78$ К.

Образец: 1 — нелегированный, 2 — легированный медью.

Рис. 3. Спектр катодолюминесценции образцов $\beta\text{-ZnP}_2$ при $T=393$ К.

Образец: 1 — нелегированный, 2 — легированный медью.

3. Тонкая структура спектров исчезает полностью, но в нелегированных кристаллах спектр находится в области более коротких длин волн, излучательная рекомбинация свободного экситона проявляется как при азотной, так и при комнатной температурах. Максимум полосы спектра легированных кристаллов смещен относительно значения ширины запрещенной зоны на ту же величину 0.12 эВ. Учитывая то, что при введении меди значения компонент тензора удельного сопротивления уменьшаются и сохраняется p -тип проводимости, можно предположить следующее: атомы меди в $\beta\text{-ZnP}_2$ создают центры акцепторного типа, энергетический уровень которого отстоит от потолка валентной зоны на расстоянии $E_a = (0.12 \pm 0.01)$ эВ, линия с энергией кванта 1.495 эВ в спектре катодолюминесценции $\beta\text{-ZnP}_2 : \text{Cu}$ при 4.2 К является результатом излучательного перехода электрона из зоны проводимости на примесный уровень атома меди.

Обратим внимание на особенности, наблюдаемые в спектрах некоторых нелегированных кристаллов $\beta\text{-ZnP}_2$ при температуре жидкого азота. На длинно-

волновом спаде полосы люминесценции (рис. 2, кривая 1) при длине волны 8310 Å (1.492 эВ) наблюдается резкий провал. Природа этого эффекта неясна, но можно предположить, что в этом случае проявляются центры с гигантским сечением захвата фотонов с резонансной энергией 1.492 эВ. Для изучения природы этих центров необходимы дополнительные исследования с привлечением других экспериментальных методов.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать вывод, что атомы меди в β -ZnP₂ разрушают экситонную структуру спектра и создают акцепторные центры с энергетическим уровнем $E_a = (0.12 \pm 0.01)$ эВ, которые служат центрами рекомбинации неравновесных носителей по механизму зона-примесь. При этом имеет место сильное электрон-фононное взаимодействие.

Список литературы

- [1] Лазарев В. Б., Вавилов В. С., Чукичев М. В., Шевченко В. Я., Магомедгаджиев Г. Г., Пальма В. Р. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 4. С. 673—677.
- [2] Berg R. S., Yu P. Y., Mowles T. // Sol. St. Commun. 1883. V. 46. N 2. P. 101—104.
- [3] Певцов А. Б., Пермогоров С. А., Седькин А. В., Сырбу Н. Н., Уманец А. Г. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 8. С. 1399—1405.
- [4] Хакимов К., Вавилов В. С., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н., Чукичев М. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 6. С. 1141—1143.
- [5] Соболев В. В., Козлов А. И., Тычина И. И., Романик П. А., Смоляренко Э. М. // Письма ЖЭТФ. 1981. Т. 34. В. 3. С. 115—118.
- [6] Sobolev V. V., Kozlov A. I. // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 126. N 1. K59—K62.
- [7] Битюцкая Л. А., Литвин Л. Т., Китин Д. В. // Тез. докл. VI Всес. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М., 1988. С. 221—222.
- [8] Сакалас А., Янушкявичус З. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. Вильнюс, 1988. 153 с.
- [9] Вавилов В. С., Негрий В. Д., Потыкевич И. В., Тычина И. И., Федотовский А. В., Чукичев М. В. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 11. С. 1802—1806.

Воронежский государственный
университет
им. Ленинского комсомола

Получена 26.04.1989
Принята к печати 17.08.1990