

ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ InSe И GaSe

Джафарова С. З., Рагимова Н. А., Абуталыбов Г. И.,
Гусейнов А. М., Абдинов А. Ш.

Проведены исследования экситонных спектров излучения и поглощения при 1.8 К слоистых полупроводников InSe и GaSe, легированных различными родами примесей (Sn, Dy, Ho). Установлено, что изменение интенсивности излучения свободных и связанных экситонов обусловлено экранированием кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой. Обнаруженный рост интенсивности излучения свободных экситонов в кристаллах InSe, активированных ионами гольмия, связан с «залечиванием» вакансий металла и халькогенида, а также с усилением межслоевого взаимодействия за счет обменного взаимодействия локальных образований — ионов гольмия.

Введение. Известно, что слоистые полупроводники в природе кристаллизуются в дефектных структурах (вакансии, смещения слоев относительно друг друга, трещины, поры, области разупорядочения и т. п.) [1]. В силу этого, несмотря на полученное около четверти века тому назад в слоистых соединениях (в 1965 г. в GaSe) индуцированного излучения [2], использование их в качестве активного элемента в квантовой электронике явилось серьезной проблемой, требующей безотлагательного решения.

Предпринятые нами в этом направлении исследования по изучению характера и механизмов влияния примесей и редкоземельных (РЗ) ионов на экситонные состояния в легированных полупроводниках показали, что улучшение степени совершенства монокристаллов только путем легирования ионами РЗЭ может способствовать решению этого вопроса. Выбор РЗЭ не случаен, он продиктован рядом обстоятельств.

1) Легирование примесью «залечивает» структурные дефекты, обусловленные вакансиями металла, а введение РЗЭ способствует не только залечиванию вакансий металла и халькогенидов, но и усилению межслоевого взаимодействия в кристалле.

2) Возможность получения активного элемента для лазерного излучения не только на основе матрицы, но и ионов редких земель.

3) Легирование соединениями РЗЭ приводит к сокращению числа дефектов упаковки, связанных со смещением одного слоя по отношению к другому [3], а следовательно, к устранению политипизма.

Исходя из этих соображений, в настоящей работе мы старались выделить и отдельно исследовать специфику воздействия примесей и РЗ ионов на экситонные состояния для понимания общей картины влияния легирования на экситонные спектры кристаллов. На основе этого была предложена обобщающая модель локальных образований в слоистых соединениях.

Проводились исследования спектров излучения и поглощения «чистых» и легированных кристаллов InSe(GaSe).

Выбор InSe(GaSe) определяется успехами в технологии выращивания и легирования, позволяющими управлять составом и концентрацией легирующих примесей, многие параметры которых достоверно известны. Существенным является и то, что сильная анизотропия химических связей значительно упро-

дает технологию получения тонких монокристаллических пленок достаточных размеров с высококачественными естественными поверхностями.

Монокристаллы $\text{InSe}(\text{GaSe})$ имеют гексагональную решетку, относящуюся к пространственной группе симметрии $D_{6h}^1 - c6/mmc$ [4]; у кристаллов ярко выраженный слоистый характер. Изолированный слой $\text{InSe}(\text{GaSe})$ образован из четырех гексагональных плотно упакованных одноатомных субслоев, расположенных в последовательности $-\text{Se}-\text{In}(\text{Ga})-\text{In}(\text{Ga})-\text{Se}-$, причем каждый

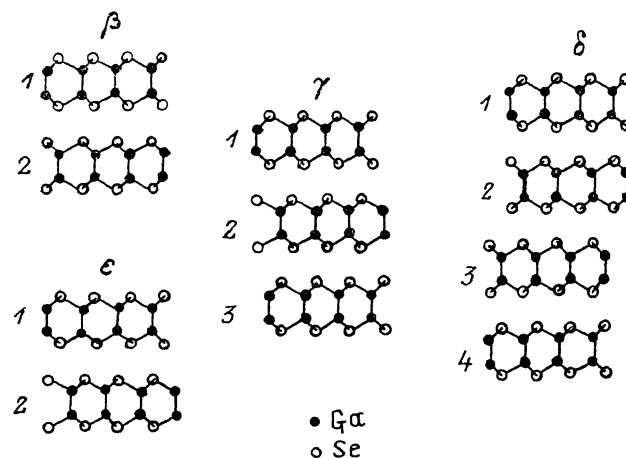


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{InSe}(\text{GaSe})$.

атом $\text{In}(\text{Ga})$ почти точно тетраэдрически окружен тремя атомами Se и одним атомом $\text{In}(\text{Ga})$ (рис. 1). Связь между атомами внутри слоев носит в основном ковалентный характер, а между слоями она является слабой связью ван-дер-ваальсова типа. Возможно несколько различных взаимных положений слоев друг относительно друга, образующих соответственно различные поли типы кристалла (β -, γ -, ϵ - и δ -политипы) [5-7]. В настоящее время можно считать установленным, что значительная часть кристаллов $\text{InSe}(\text{GaSe})$, выращенных методом Бриджмена, относится к ϵ -политипу. Однако введение небольшого количества примеси приводит к появлению смеси γ - и ϵ -политипов [8].

Методика эксперимента

Чистые и легированные кристаллы $\text{InSe}(\text{GaSe})$ выращены из расплава модифицированным методом Бриджмена—Стокбаргера. РЗЭ гольмия (Ho) и диспрозия (Dy), а также примесь — олово (Sn) вводились в процессе роста кристаллов. Концентрация примесей Ho и Dy варьировалась в пределах $10^{-5} \div 0.2$ ат%, а Sn — $0.1 \div 0.5$ ат%.

Монокристаллическость, однородность по составу и распределению вводимых примесей, качество выращенных кристаллов, а также кристаллическая структура проверены и определены на основе анализа снятых дебаеграмм, лауэграмм и дифрактограмм исследуемых составов. Кристаллы легко расслаивались непосредственно перед измерениями вдоль плоскости, перпендикулярной оптической оси C , из крупных монокристаллических слитков размером 45×8 мм. Поверхность скола была зеркальной и дальнейшим (механической и химической) обработкам не подвергалась. Все измерения спектров поглощения и излучения проведены на установке, собранной на основе спектрометра типа ДФС-12 с разрешением не хуже $0.5 \text{ \AA}/\text{мм}$. Пропускание измерялось при распространении света вдоль оптической оси C . При этом в качестве приемника излучения использовались фотоэлектронные умножители типа ФЭУ-79 и ФЭУ-62. Регистрация люминесценции осуществлялась в геометрии отражения от возбуждаемой лазерным лучом (ЛГИ-505, $\lambda = 3375 \text{ \AA}$) поверхности.

а) На рис. 2 представлены спектры люминесценции чистого и легированного Sn кристаллов GaSe при температуре 1.8 К в интервале энергий 2.0÷2.15 эВ. На рисунке изображены четыре кривые, соответствующие излучению чистого и легированного Sn в различных концентрациях (n) моноселенида галлия. Для чистого моноселенида галлия наблюдается ярко выраженный интенсивный максимум излучения с энергетическим положением $E=2.115$ эВ (рис. 2, кривая 1). На кривых 2, 3, соответствующих GaSe<Sn> ($n=0.1, 0.2$ ат%), отчетливо наблюдаются уширение и ослабление интенсивности пика, что, по-видимому, связано с введением олова. Дальнейшее повышение концентрации Sn, как видно из кривой 4 (GaSe<0.5 ат% Sn>), приводит к сужению и сильному росту интенсивности и четкости максимума. Характерно, что все пики по энергетическому положению совпадают. Таким образом, интенсивность в максимумах имеет различную величину и ее значение относительно фона меняется от образца к образцу в зависимости от процентного содержания Sn. Наряду с изменением интенсивности линии излучения $E=2.115$ эВ существенным является влияние примеси на наблюдаемую в чистом GaSe длинноволновую (ДЛ) широкую полосу с максимумом при $E=2.07$ эВ. Заметим, что при введении примеси Sn с $n=0.1, 0.2$ ат% наблюдается относительное увеличение интенсивности плато, но при этом максимум становится размытым. При $n=0.5$ ат% ДЛ плато полностью исчезает. Исследования спектров поглощения показали, что наблюдаемая на краю фундаментального поглощения линия энергетически совпадает с интенсивной линией излучения при $E=2.115$ эВ (1.8 К).

б) На рис. 3 представлены спектры излучения и поглощения при 1.8 К монокристаллов InSe; чистого и легированного ионами Dy. Полученный нами спектр

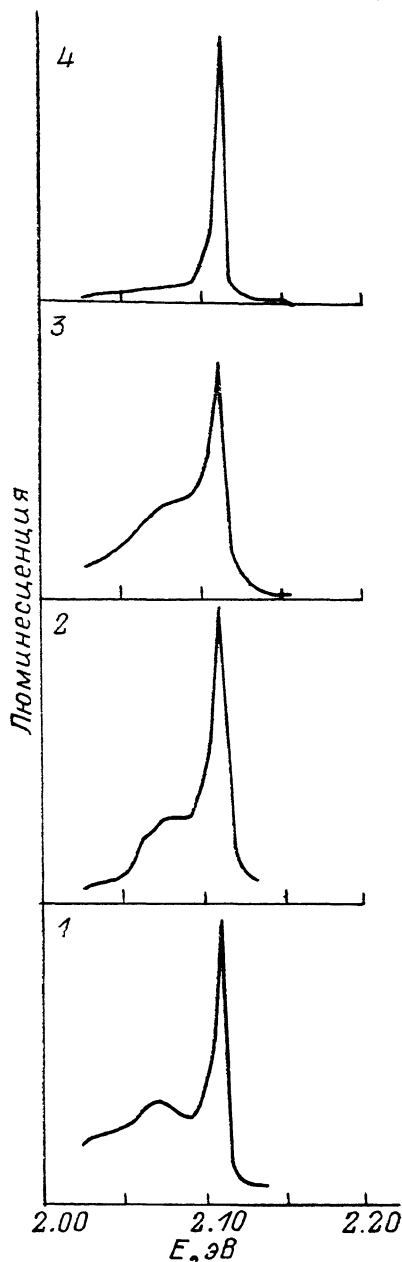


Рис. 2. Спектры люминесценции «чистого» и легированного кристаллов GaSe при температуре 1.8 К в интервале энергий 2.00÷2.5 эВ.

GaSe: 1 — чистый; n , ат% Sn: 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.5.

чистого InSe содержит те же компоненты, что и спектр, приведенный в [9]; часть компонентов, наблюдаемых в области энергий 1.310÷1.302 эВ, оказывается лучше выраженной.

Из сравнения спектров люминесценции видно, что для InSe<Dy> в отличие от GaSe<Sn> излучение в ДЛ области спектра интенсивнее, чем линия излучения А, точно совпадающая с линией вблизи края фундаментального поглощения при $E=1.332$ эВ (1.8 К). При малых уровнях легирования InSe ионами Dy вместо группы узких максимумов ($B-F$) проявляется широкая полоса излуче-

ния при $E=1.30$ эВ, а интенсивность линии A и значение коэффициента поглощения (КП) уменьшаются. С ростом концентрации наблюдается дальнейшее уширение линии A и ДЛ полосы излучения. Отметим, что значение КП линии

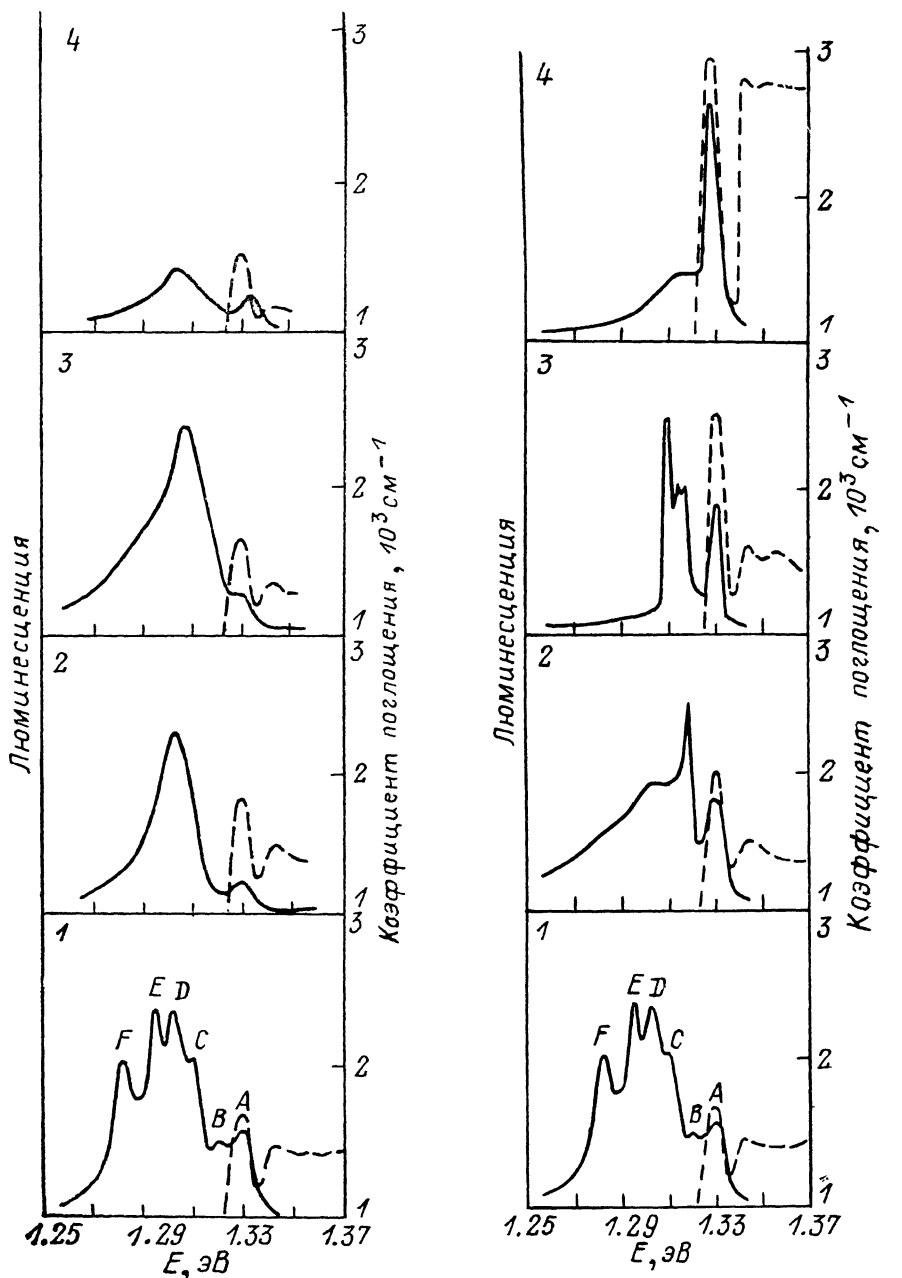


Рис. 3. Спектры излучения (сплошная линия) и поглощения (штриховая) монокристаллов InSe чистого и легированного ионами Dy при 1.8 К.

InSe: 1 — чистый; n , ат% Dy: 2 — 10^{-5} , 3 — 10^{-4} , 4 — 0.005.

Рис. 4. Спектры излучения (сплошная линия) и поглощения (штриховая) монокристаллов InSe чистого и легированного ионами Ho при 1.8 К.

InSe: 1 — чистый; n , ат% Ho: 2 — 10^{-5} , 3 — 10^{-2} , 4 — 0.2.

при $E=1.332$ эВ с увеличением уровня легирования падает, а энергетическое положение линии излучения A не меняется.

в) На рис. 4 приведены спектры излучения и поглощения при 1.8 К монокристаллов InSe; чистого и легированного ионами Ho. Введение соединений

гольмия малых концентраций (10^{-5} ат%) приводит к уменьшению интенсивности в области широкой полосы, перераспределению и угасанию линий E и F . При возрастании n до 10^{-2} ат% (рис. 4, кривая 3) линии излучения E и F полностью исчезают и в области энергий $1.310 \div 1.318$ эВ хорошо обнаруживаются яркие узкие полосы. Из рис. 4 нетрудно заметить, что при введении Ho концентрации 0.2 ат% в ДЛ крыле спектра остается незначительный размытый максимум излучения, сформированный неразрешенными фононными спутниками A и B [9]. Природа наблюдаемой в области ниже 1.302 эВ (рис. 4, кривая 2) структуры в настоящее время не до конца изучена.

Обсуждение результатов

Совпадение энергетического положения линии излучения (2.115 — GaSe, 1.332 эВ — InSe) и максимумов вблизи края фундаментального поглощения, обусловленного образованием свободных экситонов при 1.8 К, указывает на то, что коротковолновая (КЛ) линия излучения связана с резонансной аннигиляцией свободных экситонов.

Сравнение спектров излучения для чистого и легированного монокристалла InSe(GaSe) показывает, что при введении примесей интенсивность излучения (2.115 эВ — GaSe и 1.332 эВ — InSe) заметным образом меняется. Как видно, легирование существенно влияет на спектр люминесценции, т. е. образование структурных дефектов в кристалле, безусловно, зависит от степени его легирования.

Известно [10], что слоистые кристаллы InSe(GaSe) обычно содержат большое количество структурных дефектов, обусловленных вакансиями Se, In(Ga) (до 10^{18} см $^{-3}$). Легирование GaSe элементами группы железа (Mn, Ni, Fe) приводит [11] к размещению примесных ионов в местах вакантных узлов Ga. Следовательно, введение примесей группы железа в различных концентрациях существенно влияет на количество структурных дефектов. Так, при концентрациях ниже 0.1 ат% примесь замещает в основном вакансии Ga (при этом число структурных дефектов в кристалле уменьшается), а при больших n располагается также и в междоузлиях, что приводит к увеличению концентрации дефектов, и соответственно в спектре излучения КЛ часть линий исчезает и остается широкая полоса в ДЛ области.

С целью внести большую ясность в описываемое явление мы предприняли исследования экситонных спектров GaSe, легированных оловом, для выяснения механизма замещения вакансий Ga^{3+} ионами Sn^{4+} . Результаты этих исследований, на наш взгляд, могут быть объяснены следующим образом. При малых концентрациях вводимой примеси ионы, размещаясь в вакантных узлах Ga, в силу различия ионных радиусов Sn и Ga, создают дополнительные дефекты, дающие вклад в ДЛ плато. Таким образом, происходит связывание экситонов на дополнительных дефектах, сопровождаемое падением интенсивности линии излучения свободных экситонов и ростом ДЛ плато. При дальнейшем повышении количества примесей введенные ионы располагаются в междоузлиях внутри слоев, что ведет к увеличению числа структурных дефектов. Эти особенности, естественно, будут отражаться на концентрациях свободных и связанных экситонов в кристалле. А именно, в присутствии достаточно большой концентрации Sn (0.5 ат%) за счет ионирования электрон-дырочно взаимодействия полем дефектов энергия связи связанных экситонов уменьшается и происходит перекачка их из связанного в свободное состояние, в связи с чем в спектре излучения (при 0.5 ат% Sn) наблюдаются гашение ДЛ полосы и относительный рост интенсивности излучения свободных экситонов. Обратим внимание на тот факт, что интенсивность излучения свободных экситонов при этом не превосходит значение интенсивности данной линии нелегированного GaSe. Следовательно, введение в GaSe олова способствует «залечиванию» структурных дефектов, обусловленных лишь вакансиями галлия.

Теперь перейдем к рассмотрению влияния на экситонный спектр InSe(GaSe) другого класса примесей — соединений РЗЭ. Важно отметить, что в качестве элементов легирования использовались ионы РЗЭ, поскольку ионы галлия и индия также трехвалентны. При легировании халькогенидными соединениями

РЗЭ (в отличие от элементов III и IV группы периодической системы) происходит параллельное залечивание структурных дефектов, обусловленных вакансиями Se и In (Ga). Так, в кристаллах InSe, легированных ионами Dy, с ростом уровня легирования наблюдается почти полное гашение линий излучения свободных и ДЛ полос. Существующую зависимость интенсивности излучения свободных и связанных экситонов от уровня легирования образцов можно объяснить исходя из следующих соображений.

Экситоны, являясь связанными кулоновским притяжением электрондырочными парами, взаимодействуют в кристаллах с вводимыми при легировании носителями тока и заряженными ионами примесей. В области слабого легирования, когда среднее расстояние между примесями много, больше радиуса экситона, это взаимодействие невелико и не обуславливает заметного возмущения состояний свободных экситонов. Оно проявляется, главным образом, в рассеянии экситонов на примесных ионах, а также может привести к локализации экситонов вблизи примесей, т. е. к образованию «связанных» экситонов [12-14].

В области же более сильного легирования кулоновское взаимодействие ослабляется за счет экранирования, что естественно отражается на изменении внутреннего состояния экситона. Весьма вероятно, что помещение кристалла в деформационное поле понижает симметрию кристалла и приводит к изменению относительного движения электрона и дырки. При дальнейшем росте уровня легирования усиливается влияние потенциала хаотически распределенных примесных центров на электрон-дырочное взаимодействие. Это влияние проявляется в экранировании кулоновского потенциала [15].

По мере того как среднее расстояние между носителями тока или заряженными примесями приближается к величине экситонного радиуса, т. е. $a_{\text{экс}} \approx r_0$, возмущение, вносимое примесями, становится сравнимо с энергией кулоновского взаимодействия электрона и дырки в экситоне, происходит распад экситона на его составляющие. Разрушение экситонного состояния при экранировании экспериментально было обнаружено А. А. Рогачевым и В. М. Аснииным [16, 17] на примере прямого экситона в германии.

В отличие от Sn и Dy активирование ионами Ho способствует получению весьма интенсивной линии излучения свободных экситонов, достигающего наибольшего значения при 0.2 ат%. Довольно сильное увеличение интенсивности линии излучения свободных экситонов (более чем в 7 раз по сравнению с чистым InSe) и значительное падение интенсивности ДЛ полосы позволяют утверждать, что активирование InSe ионами Ho залечивает структурные дефекты, обусловленные вакансиями селена и индия. Параллельно вследствие обменного взаимодействия между ионами Ho, расположенных в ближайших пакетных субслоях соседних слоев [18], межслоевое взаимодействие усиливается (доказательством чему явилось увеличение механической прочности кристалла), так как число упаковочных дефектов, связанных со смещением слоев относительно друг друга, сокращается, что в свою очередь, приводит к устранению политипизма.

Интерпретация полученных результатов хорошо согласуется с моделью локального образования вводимых ионов в слоистых кристаллах.

Нашими исследованиями установлено, что среди многочисленных РЗЭ соединений особый интерес представляют соединения гольмия, выбор оптимальной концентрации которых позволяет добиться максимально возможного совершенства слоистых полупроводников.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1) Введение олова в GaSe приводит к исчезновению ДЛ полосы за счет экранирования электрон-дырочного взаимодействия, в результате чего связанные экситоны перестают существовать.

2) Легирование элементами группы железа приводит к уменьшению концентрации свободных экситонов.

3) Активирование ионами Dy кристаллов InSe приводит к гашению линий излучения свободных и связанных экситонов, что обусловлено влиянием потенциала хаотически распределенных примесных центров на электрон-дырочное взаимодействие.

4) Легирование InSe ионами Но позволяет управлять степенью совершенства монокристаллов.

Список литературы

- [1] Крюченко Ю. В. // УФЖ. 1982. Т. 27. В. 6. С. 842—846.
- [2] Басов Н. Г., Богданкевич О. В., Печенов Л. Н., Абдуллаев Г. Б., Ахундов Г. А., Саляев Э. Ю. // ДАН СССР. 1965. Т. 161. В. 5. С. 1059.
- [3] Абдуллаева С. Г., Абдинбеков С. С., Гусейнов Г. Г. // ДАН АзССР. 1980. Т. 36. В. 8. С. 34—38.
- [4] Семилетов С. А. // Кристаллография. 1958. Т. 3. В. 3. С. 288—292.
- [5] Schubert K., Dorre E., Kluge M. // Z. Metallkunde. 1955. Bd 46. S. 216—224.
- [6] Jellinek F., Hahn H. // Z. Naturforsch. 1961. Bd 16B. H. 11. S. 713—715.
- [7] Basinski Z. S., Dove D. B., Mooser E. // Helv. Phys. 1961. V. 34. N 5. P. 373—378.
- [8] Serizava H., Sasaki Y., Nishina Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 48. N 2. P. 490—495.
- [9] Бакуменко В. Л., Ковалюк З. Д., Курбатов Л. Н., Чижко В. Ф. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 7. С. 1246—1259.
- [10] Le Chi Thani. // Sol. St. Commun. 1977. V. 21. N 3. P. 317—321.
- [11] Гнатенко Ю. П., Ковалюк З. Д., Скубенко П. А. // УФЖ. 1982. Т. 27. В. 6. С. 838—841.
- [12] Lampert M. A. // Phys. Rev. Lett. 1958. V. 1. P. 450—455.
- [13] Haynes J. R. // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 4. P. 361—363.
- [14] Гросс Е. Ф., Кочнова Н. С., Перзвецкий. // ДАН СССР. 1963. Т. 153. В. 3. С. 574—577.
- [15] Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Агеян В. Т. // ФТТ. 1962. Т. 4. В. 4. С. 1005—1009.
- [16] Asnin V. M., Rogachov A. A. // Phys. St. Sol. 1967. V. 20. N 2. P. 755—757.
- [17] Рогачев А. А. // Тр. IX Межд. конф. по физике полупроводников. М., 1968. Т. 1. С. 431—438.
- [18] Джафарова С. З., Рагимова Н. А., Абуталыбов Г. И. // Письма ЖЭТФ. 1990. Т. 51. В. 1. С. 691—693.

Институт физики АН АзССР
Баку

Получена 26.07.1990
Принята к печати 29.01.1991