

Особенности перестройки с ростом уровня возбуждения спектров экситонной катодолюминесценции эпитаксиальных слоев CdSe

© Э.А. Сенокосов*, В.И. Чукиита*, И.Н. Один[†], М.В. Чукичев*

* Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко (физико-математический факультет), Тирасполь MD-3300, Приднестровская Молдавская республика

† Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), 119991 Москва, Россия

• Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119991 Москва, Россия

(Получена 18 апреля 2013 г. Принята к печати 23 мая 2013 г.)

Исследованы особенности перестройки с ростом уровня возбуждения в спектрах катодолюминесценции эпитаксиальных слоев CdSe. Показано, что с ростом плотности тока возбуждения происходит следующая перестройка в спектрах при 78 К: линия А-экситона — полосы невырожденной электронно-дырочной плазмы и полосы вырожденной электронно-дырочной плазмы.

1. Введение

Развитие технологии оптических материалов во многом связано с использованием высокоэффективных источников света, изготовленных на основе слоев широкозонных полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ [1–3]. В нашей работе [4] были изучены спектры катодолюминесценции (КЛ) эпитаксиальных слоев CdSe, выращенных на подложках слюды. Показано, что в спектрах КЛ слоев CdSe гексагональной модификации, выращенных в условиях, близких к термодинамически равновесным, при $T = 78$ К доминирует линия излучения свободных А-экситонов [4].

Спектры электронно-дырочной плазмы (ЭДП) селенида кадмия были изучены в работах [5,6]; в спектрах фотолюминесценции CdSe исследованы полосы, отвечающие ЭДП, однако вопросы перестройки экситонного спектра в полосы ЭДП в работах [5,6] не изучались. В работе [6] отмечается, что многочисленные попытки обнаружить переход Мотта по изменению спектров люминесценции прямозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ не удавались. Цель данной работы заключается в изучении особенностей перестройки спектров экситонной КЛ в полосы ЭДП с ростом плотности тока возбуждения эпитаксиальных слоев CdSe. Такого рода исследования открывают, в частности, возможность наблюдения в спектрах излучательной рекомбинации слоев коллективных эффектов.

2. Методика эксперимента

2.1. Выращивание эпитаксиальных слоев CdSe

Специально нелегированные эпитаксиальные слои CdSe выращивали в квазизамкнутом объеме на подложках слюды (мусковит) в вакууме (остаточное давление $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па) и температурах, близких к термодинамически равновесным. Температуру источника поддерживали равной 680°C , а температуру подложек — 650°C .

Площадь эпитаксиальной поверхности слоев составляла 3 см^2 . Исходным материалом для выращивания слоев служил порошок CdSe марки „ос.ч“, который предварительно сублимировали в вакууме.

2.2. Методы исследования слоев CdSe

Рентгенографическое исследование слоев CdSe проводили на дифрактометре ДРОН-4. Во избежание регистрации рентгеновских дифракционных линий подложек слои CdSe предварительно отделяли от слюды. Рентгено съемку слоев проводили без их разрушения.

Морфологию слоев изучали с помощью оптического микроскопа МИИ-4 (увеличение $\times 500$). Темновое удельное электросопротивление и сопротивление при освещенности 300 лк измеряли при $T = 298$ К. На основе этих данных определяли кратность фотоответа.

Для возбуждения КЛ слоев CdSe использовали метод электронной накачки. Источником возбуждения служила электронно-лучевая пушка; энергия электронного пучка E_e была равной 40 кэВ. Плотность тока возбуждения j изменяли в пределах от 0.064 до 2.0 А/см^2 . Использовали импульсный режим работы электронной пушки: длительность импульсов возбуждения составляла 0.2 мкс, а частота их следования была равной 200 Гц. Для регистрации спектров излучения (точность измерения составляла около 1 мэВ) использовали монохроматор ДФС-12 и фотоэлектронный умножитель ФЭУ-83.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Толщина выращенных на слюде слоев CdSe находилась в пределах 20–100 мкм, а линейные размеры монокристаллических зерен были порядка 500 мкм. Рентгенографические исследования показали, что слои имеют гексагональную вюрцитную структуру и ориентируются плоскостью (0001) параллельно плоскости подложки.

Темновые и световые вольт-амперные характеристики эпитаксиальных слоев CdSe, измеренные при $T = 298$ К

[†] E-mail: i.n.odin@mail.ru

и напряженностях электрического поля $\leq 10^3$ В/см, оставались линейными. Удельное темновое сопротивление и кратность фотоответа слоев CdSe при освещенности 300 лк имели значения $\sim 10^9$ Ом·см и $\sim 10^3$ соответственно.

4. Спектры КЛ (78 К) слоев CdSe при различных уровнях электронного возбуждения

На рис. 1 представлены спектры КЛ эпитаксиальных слоев, измеренные при температуре 78 К и трех значениях плотности тока возбуждения. При плотности тока $j_1 = 0.064$ А/см² в спектре КЛ (рис. 1, спектр 1) наблюдается одна узкая линия X_A (1.810 эВ), соответствующая бесфононной аннигиляции свободных А-экситонов в состоянии $n = 1$ [7,8]. Присутствие при 78 К в спектре КЛ единственной линии, отвечающей аннигиляции свободных экситонов, свидетельствует о высокой чистоте и кристаллическом совершенстве исследуемых эпитаксиальных слоев CdSe. Линия X_A имеет максвелловскую форму, определяемую тепловым разбросом свободных экситонов, и характерную для нее полуширину $\Delta W = 12$ мэВ ≈ 1.8 кТ.

Таким образом, при $T = 78$ К и $j_1 = 0.064$ А/см² излучение слоя CdSe, обусловленное аннигиляцией свободных экситонов, было основным в спектре КЛ. Это обусловлено тем, что все неравновесные электроны и дырки при выполнении условия $kT \ll \Delta E_{ex}^{n=1}$ за достаточно короткое время связываются в экситоны, где $\Delta E_{ex}^{n=1} = 16$ мэВ — энергия связи свободных экситонов в основном состоянии.

Время аннигиляции экситонов $\tau_{ex}^{(1)}$ в слое CdSe определялось по спаду во времени t интенсивности их излучения после прекращения возбуждения. Спад КЛ для $j_1 = 0.064$ А/см² характеризовался одним экспоненциальным участком с постоянной времени $\tau_{ex}^{(1)} \approx 10^{-8}$ с. В рамках принятых ограничений спад концентрации экситонов $n_{ex}(t)$ должен происходить по закону [9]

$$n_{ex}(t) = G^{(1)} \tau_{ex}^{(1)} \exp(-t/\tau_{ex}^{(1)}), \quad (1)$$

где $G^{(1)}$ — скорость генерации $e-h$ пар, определяемая для электронного возбуждения по формуле (2) [10]:

$$G^{(1)} = \frac{j_1 E_e}{3e E_g d}. \quad (2)$$

В формуле (2): e — заряд электрона, E_g — ширина запрещенной зоны CdSe в одноэлектронном приближении. Эффективная глубина d проникновения в слой полупроводника электронного пучка рассчитывалась по формуле (3) в соответствии с [11]:

$$d(\text{мкм}) \approx 4.75 \cdot 10^{-2} \rho^{-1} E_e^{1.75}, \quad (3)$$

где $\rho = 5.81$ г/см³ — плотность кристаллов CdSe. Энергии $E_e = 40$ кэВ, согласно формуле (3), соответствует $d \approx 5$ мкм. Концентрацию свободных экситонов, возбужденных в слое CdSe при $T = 78$ К и

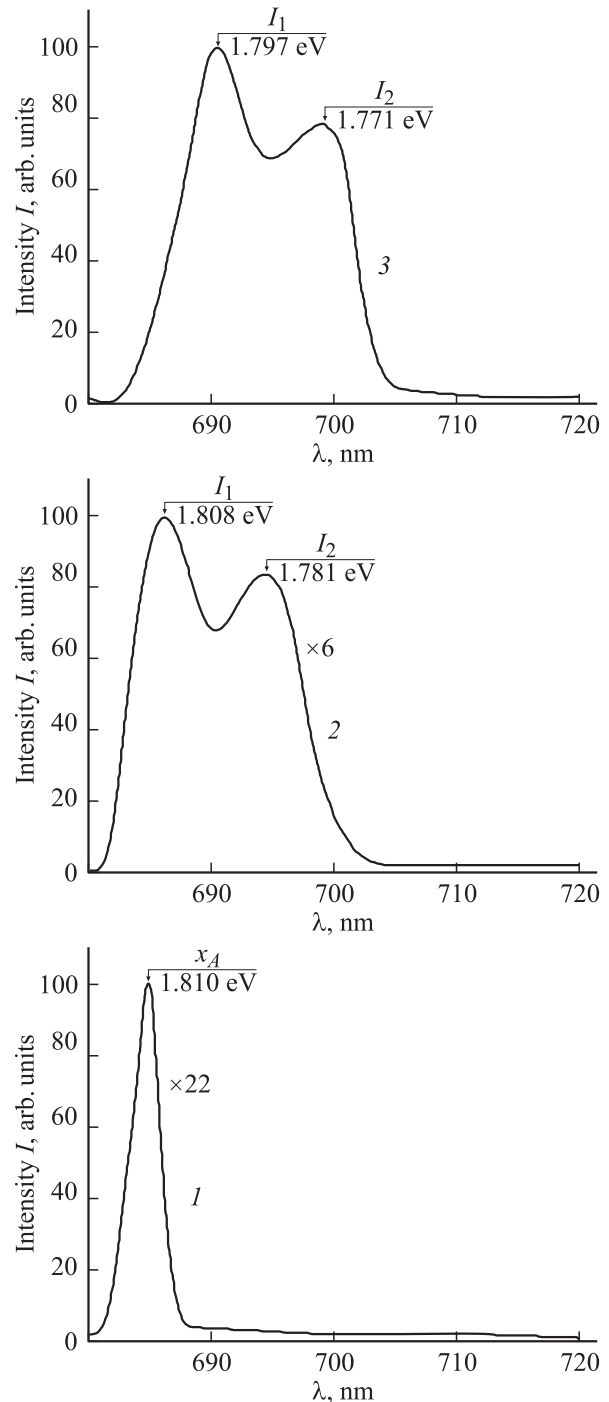


Рис. 1. Спектры КЛ (78 К) эпитаксиального слоя CdSe при плотности тока возбуждения (А/см²): 1 — 0.064, 2 — 0.40, 3 — 2.0.

$j_1 = 0.064$ А/см², оценивали в соответствии с [9] соотношением (4):

$$n_{ex}^{(1)} = G^{(1)} \tau_{ex}^{(1)} \approx 9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}. \quad (4)$$

Экситонный спектр излучения монокристаллического слоя CdSe оказался весьма чувствительным к уровню электронного возбуждения. При плотности тока

$j_2 = 0.4 \text{ А/см}^2$ в области краевого излучения слоя проявлялись две полосы (I_1 и I_2), отстоящие друг от друга на величину энергии, равную 27 мэВ. Коротковолновая линия I_1 ($E_{\text{pl}}^0 = 1.808 \text{ эВ}$) обуславливается излучением невырожденной электронно-дырочной плазмы (ЭДП), а длинноволновая линия I_2 ($E_{\text{pl}}^{\text{LO}} = 1.781 \text{ эВ}$) соответствует ее ЛО-фононному повторению. (Энергия ЛО-фононов в кристаллах CdSe составляет величину 25–27 мэВ [12]).

Согласно экспериментальным данным, концентрация $e-h$ пар в слое CdSe при плотности тока j_2 равна $n_{e-h}^{(2)} = G^{(2)}\tau_{e-h}^{(2)} = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Она оказывается выше критической концентрации $n_{e-h}^{(0)} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, соответствующей граничному условию (5) для фазового перехода „экситонный газ–невырожденная плазма“ [13]:

$$(\varepsilon kT/8\pi e^2 n_{e-h})^{1/2} \leq 0.84 a_B. \quad (5)$$

Здесь ε — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника; k — постоянная Больцмана; $a_B = \varepsilon \hbar^2 / m_r^* e^2$ — боровский радиус экситона;

$$m_r^* = \frac{m_e^* m_h^*}{(m_e^* + m_h^*)}$$

— приведенная эффективная масса электронно-дырочной пары. (Концентрации $n_{e-h}^{(0)}$ соответствует значение n_{e-h} при соблюдении в (5) знака равенства). С другой стороны, значение $n_{e-h}^{(2)}$ меньше критической концентрации $n_{e-h}^{(00)} = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, удовлетворяющей граничному условию (6) для фазового перехода „экситонный газ–вырожденная плазма“ [13]:

$$n_{e-h} \geq \left(\frac{0.25}{a_B}\right)^3. \quad (6)$$

Таким образом, ЭДП в слое CdSe при j_2 (0.40 а/см^2) является невырожденной. Энергия плазмонов в такой плазме равна

$$\hbar\omega_{\text{pl}}^{(2)} = \hbar\sqrt{\frac{4\pi e^2 n_{e-h}^{(2)}}{\varepsilon m_r^*}} \approx 9 \text{ мэВ}, \quad (7)$$

где $\hbar = 2\pi\hbar$ — постоянная Планка; ω_{pl} — циклическая частота продольных колебаний плазмы. Величина энергии $\hbar\omega_{\text{pl}}^{(2)}$ почти в 3 раза меньше разницы в энергиях между максимумами линий I_1 и I_2 (рис. 1, спектр 2). Поэтому линию I_2 нельзя отнести к плазмонному повторению бесфононной линии I_1 излучения невырожденной ЭДП.

При дальнейшем повышении плотности тока возбуждения до 2.0 А/см^2 полоса краевого излучения сдвигается дальше в длинноволновую область спектра (рис. 1, спектр 3). Энергетическое расстояние между максимумами линий I_1 и I_2 составляет 26 мэВ, что совпадает с энергией ЛО-фононов в кристаллах CdSe. Предполагается, что коротковолновая линия I_1 ($E_{\text{pl}}^0 = 1.797 \text{ эВ}$)

обуславливается бесфононным излучением вырожденной ЭДП, а длинноволновая линия I_2 ($E_{\text{pl}}^{\text{LO}} = 1.771 \text{ эВ}$) соответствует ее ЛО-фононному повторению.

Концентрация $e-h$ пар в слое CdSe при плотности тока возбуждения j_3 равна $n_{e-h}^{(3)} = G^{(3)}\tau_{e-h}^{(3)} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Ее значение выше критической концентрации $n_{e-h}^{(0)}$ (6), соответствующей фазовому переходу „экситонный газ–вырожденная плазма“. Таким образом, ЭДП в слое CdSe при плотности тока $j_3 = 2 \text{ А/см}^2$ является вырожденной. Энергия плазмонов в такой ЭДП составляет величину $\hbar\omega_{\text{pl}}^{(3)} \approx 20 \text{ мэВ}$, которая, как и в предыдущем случае, не коррелирует с величиной энергетического зазора между максимумами линий I_1 и I_2 (рис. 1, кривая 3).

Появление ЭДП при определенных уровнях электронного возбуждения эпитаксиального слоя CdSe является следствием экситон-экситонного взаимодействия. Оно становится заметным при такой плотности экситонов, при которой все пространство возбужденной области полупроводника оказывается заполненным экситонным газом. Это возможно при выполнении условия (8)

$$r_{\text{ex}} = (3/4\pi n_{\text{ex}})^{1/3} \lesssim a_B, \quad (8)$$

где r_{ex} — среднее расстояние между экситонами. В этих условиях из-за экранирования кулоновского взаимодействия экситоны распадаются на свободные электроны и дырки. В результате этого образуется неравновесная ЭДП.

В ЭДП кулоновское межчастичное взаимодействие (электронов с электронами, дырок с дырками и электронов с дырками) приводит к уменьшению энергии, приходящейся на одну $e-h$ пару, на величину, определяемую уравнением (9) [14]:

$$\Delta\varepsilon_{e-h} = \frac{3e^2(3\pi^2 n_{e-h})^{1/3}}{\pi\varepsilon}. \quad (9)$$

На эту величину в области ЭДП должна уменьшиться ширина запрещенной зоны полупроводника.

Коротковолновый спад полос излучения ЭДП, независимо от степени вырождения плазмы, должен иметь экспоненциальную форму, характеризующую эффективную температуру T_e двухкомпонентной плазмы, обусловленную кинетической энергией ее электронов и дырок [15]:

$$I(h\nu) \propto \exp\left(-\frac{(h\nu - E'_g)}{kT_e}\right), \quad (10)$$

где $h\nu$ — энергия фотонов, излучаемых ЭДП; E'_g — ширина запрещенной зоны CdSe в области ЭДП. По коротковолновому спаду полос люминесценции I_1 (рис. 1, спектры 2, 3), построенных в координатах $\ln I$ и $h\nu$, определяли температуру ЭДП в возбужденном слое CdSe (рис. 2). Оказалось, что она практически совпадает с температурой $T = 78 \text{ К}$ кристаллической решетки слоя, составляя величину $T_e = (78-80) \text{ К}$.

При определении температуры невырожденной ЭДП ($j_2 = 0.40 \text{ А/см}^2$) нами неявно предполагалось, что контур линии I_1 (рис. 1, спектр 2) имеет максвелловскую форму, определяясь кинетической энергией носителей заряда. Ее коротковолновый экспоненциальный

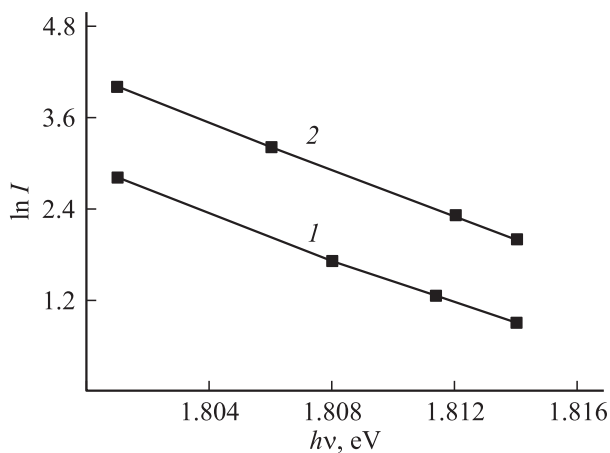


Рис. 2. Коротковолновый спад интенсивности полосы I_1 эпитаксиального слоя CdSe при $T = 78$ К и плотности тока возбуждения (A/cm^2): 1 — 0.40; 2 — 2.0.

спад характеризует температуру ЭДП (10), а крутой длинноволновый спад, если бы он не перекрывался с линией I_2 , должен соответствовать ширине запрещенной зоны E'_g , смещенной от максимума максвелловской линии I_1 на величину $kT_e/2$. Таким образом, в этом приближении должно выполняться равенство $E'_g = E_{\max}^{(I_1)} - kT_e/2 \approx 1.805$ эВ. Тогда величина, на которую в области ЭДП уменьшается ширина запрещенной зоны CdSe, будет равна $\Delta\epsilon_g = E_g - E'_g \approx 21$ мэВ ($E_g = 1.826$ эВ — ширина запрещенной зоны CdSe в одноэлектронном приближении при температуре 78 К).

Значение $\Delta\epsilon_g$ в рамках погрешности использованного метода исследования ЭДП оказалось близким к величине $\Delta\epsilon_{e-h} \approx 18$ мэВ, определенной по формуле (9) для $n_{e-h}^{(2)} = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Эти данные согласуются между собой в той же мере, что и аналогичные результаты, полученные при исследовании невырожденной ЭДП в эпитаксиальных слоях ZnSe/Al₂O₃ [2].

5. Заключение

Выращены эпитаксиальные слои CdSe гексагональной модификации.

Установлено, что при 78 К и малой плотности тока возбуждения в спектре КЛ имеется одна линия, соответствующая бесфонной аннигиляции свободных А-экситонов в состоянии $n = 1$. Присутствие в спектре единственной линии аннигиляции свободных экситонов свидетельствует о высокой чистоте и кристаллическом совершенстве исследованных эпитаксиальных слоев CdSe.

Показано, что с ростом плотности тока возбуждения j происходит следующая перестройка в спектрах при 78 К: линия А-экситона (при $j = 0.064 \text{ A/cm}^2$) — полосы невырожденной электронно-дырочной плазмы, ($j = 0.40 \text{ A/cm}^2$) — полосы вырожденной электронно-дырочной плазмы ($j = 2.0 \text{ A/cm}^2$).

Список литературы

- [1] А.В. Дуденкова, А.С. Насибов, Э.А. Сенокосов, С.Д. Скорбун, Ю.М. Попов, А.Н. Усатый, В.М. Царан. Квант. электрон., **8** (6), 1380 (1981).
- [2] Ву Зоан Мьен, Э.А. Сенокосов, В.Г. Стойкова, А.Н. Усатый, М.В. Чукичев. ФТП, **19** (9), 1571 (1985).
- [3] В.С. Вавилов, Э.А. Сенокосов, М.В. Чукичев. ФТТ, **28** (9), 2614 (1986).
- [4] Э.А. Сенокосов, В.И. Чукиита, И.Н. Один, М.В. Чукичев, Е.С. Абрамова. Неорг. матер., **48** (12), 1299 (2012).
- [5] В.С. Днепровский, В.И. Климов, М.Г. Новиков. Письма ЖЭТФ, **52** (10), 1130 (1990).
- [6] В.С. Днепровский, В.И. Климов, М.Г. Новиков. Письма ЖЭТФ, **51** (4), 219 (1990).
- [7] Л.В. Келдыш. В сб.: *Экситоны в полупроводниках* (М., Наука, 1971) с. 5.
- [8] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1987) с. 398.
- [9] Э.Л. Холле. В сб.: *Экситоны в полупроводниках* (М., Наука, 1971) с. 93.
- [10] В.П. Грибковский. *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках* (Минск, Наука и техника, 1975) с. 464.
- [11] Т. Metsukawa, R. Shimizu, K. Hazada, T. Kato. J. Appl. Phys. **45**, 733 (1974).
- [12] *Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}*, пер. с англ. под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970) с. 246.
- [13] N.F. Mott. J. Phil. Mag., **6**, 287 (1961).
- [14] Т. Morija, Т. Kushida. J. Phys. Soc. Jpn., **43**, 1646 (1977).
- [15] А. Mooradian, Н. Fan. Phys. Rev., **148**, 873 (1966).

Редактор Т.А. Полянская

Peculiarities of restructuring with increase of excitation level of spectra exciton catodoluminescence of CdSe epitaxial layers

E.A. Senokosov*, V.I. Chukita*, I.N. Odin⁺, M.V. Chukichev•

* Shevchenko State University, Physics and Mathematics Department, Tiraspol, MD-3300, Transdniester Moldovan Republic
⁺ Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, 119991 Moscow, Russia
 • Lomonosov Moscow State University, Physics Department, 119991 Moscow, Russia

Abstract The peculiarities of restructuring with increase of excitation level of spectra catodoluminescence of CdSe epitaxial layers have been investigated. It is shown that with increase of current density of excitation the next restructuring in spectra at 78 K occurs: A exciton line — bands of nondegenerate electron-hole plasma — bands of degenerate electron-hole plasma.