

Новая полоса излучения связанных экситонов в кристаллах ZnSe и многоплазмонные оптические переходы

© В.С. Вавилов*, А.А. Клюканов, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев*, А.З. Авадех, Р.Р. Резванов*

Молдавский государственный университет,
277009 Кишинев, Молдавия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: klukanov@cinf.usm.md

(Поступила в Редакцию 13 октября 1998 г.)

Проведены исследования катодолюминесценции в кристаллах ZnSe, исходных и отожженных в расплаве Bi при температуре 1200 К в течение 120 h с последующей закалкой. В области длин волн 450–480 nm обнаружена новая серия $I_i^s-nLO-mPl$, состоящая из линии излучения связанных экситонов I_i^s с длиной волны $\lambda = 455.9$ nm и ее плазмонных и LO-фононных повторений I_i^s-LO ($\lambda_1 = 461.3$ nm), I_i^s-2LO ($\lambda_2 = 466.8$ nm), I_i^s-3LO ($\lambda_3 = 472.4$ nm) и I_i^s-4LO ($\lambda_4 = 478.3$ nm). Определено среднее число испущенных LO-фононов $N_{LO} = 2.2 \pm 0.1$ на фотон. Показано, что наблюдаемая более тонкая структура полосы может быть обусловлена многоплазмонными оптическими переходами. При низких концентрациях плазмы ($\omega_p \ll \omega_{LO}$) кулоновское взаимодействие вызывает уширение серии I_i^s-nLO . В образцах с более плотной плазмой, у которых выполняется соотношение $\omega_p \leq \omega_{LO}$, наблюдаются многоплазмонные спутники серии $I_i^s-nLO-mPl$. Теоретические расчеты формы полосы излучения согласуются с экспериментом.

Многоквантовые оптические переходы с участием низкочастотных плазмонов, обусловленных колебаниями плазмы зонных носителей заряда, исследовались при излучательной рекомбинации электронов и дырок в прямозонных полупроводниковых соединениях ZnSe, CdS и ZnTe авторами работ [1–8]. Фото и катодолюминесцентные (КЛ) спектроскопические исследования свободно-свободных, свободно-связанных и связанно-связанных рекомбинационных переходов с излучением фотонов, фононов и плазмонов были выполнены в широком температурном интервале (4.2–355 К) при различных уровнях возбуждения ($j = 0.01–10$ A/cm²) и временах задержки (0.1–10 ms) [1–8]. Новые широкие составные полосы излучения, включающие порядка десяти плазмонных повторений, были обнаружены при высоких уровнях возбуждения в интервале решеточных температур 40–70 К (ZnSe) и 30–120 К (ZnTe) [2–4], соответствующих максимальному времени жизни плазмонов и максимуму подвижности носителей заряда. Было показано, что тонкая многоплазмонная структура полос обусловлена рекомбинацией свободных зонных электронов и дырок, сильно взаимодействующих с плазмонами.

Многоплазмонные оптические переходы, проявляющиеся в тонкой структуре и уширении полос, позволяют объяснить многие ключевые особенности спектров излучения полупроводниковых соединений II–VI. Было показано, что не только высокотемпературная серия зеленой люминесценции CdS, которая обусловлена свободно-связанными переходами, но и рекомбинация электронов и дырок на донорно-акцепторных парах (ДАП) может сопровождаться излучением и поглощением нескольких плазмонов [6]. Измеренные расстояния между линиями многоплазмонной низкотемпературной серии изменялись от 2 до 10 meV, что является экспериментальным

доказательством участия в оптических переходах плазмонов, энергия $\hbar\omega_p$ которых зависит от концентрации плазмы и потому меняется с уровнем возбуждения и от образца к образцу [6].

Ярким проявлением многоплазмонных излучательных переходов при рекомбинации связанных экситонов является красная полоса КЛ в ZnTe [7].

Данная работа посвящена исследованию многоплазмонных переходов, обнаруженных в спектрах КЛ кристаллов ZnSe, исходных и отожженных в расплаве Bi с последующей закалкой. В качестве исходного материала использовались кристаллы ZnSe, выращенные из паровой фазы. Отжиг образцов в расплаве Bi проводился при температуре 1200 К в течение 120 h. Охлаждение (закалка) до комнатной температуры осуществлялось вне печи погружением ампулы в воду.

КЛ возбуждалась при температуре образца 4.2 К электронным пучком с энергией 40 keV, длительностью импульсов 0.4 μ s и частотой их следования 200 Hz. Излучение анализировалось с помощью монохроматора ДФС-12 в области 0.4–0.8 μ m.

Краевая КЛ как исходного, так и отожженного образца состоит из серии линий в экситонной области спектра. Наиболее интенсивной является линия ЭПК I_i^d (445.8 nm) — экситона, локализованного на нейтральном акцепторе — вакансии цинка (V_{Zn}). В работах [9–12] предполагается, что I_i^d линия обусловлена двумя акцепторами различной природы — V_{Zn} и/или медью, замещающей цинк (Cu_{Zn}). Для нелегированных образцов I_i^d связана с вакансиями цинка. При легировании образцов медью за линию I_i^d ответственны дефекты на основе Cu_{Zn} .

В области длин волн 450–480 nm при низких уровнях возбуждения нами обнаружена новая полоса излучения

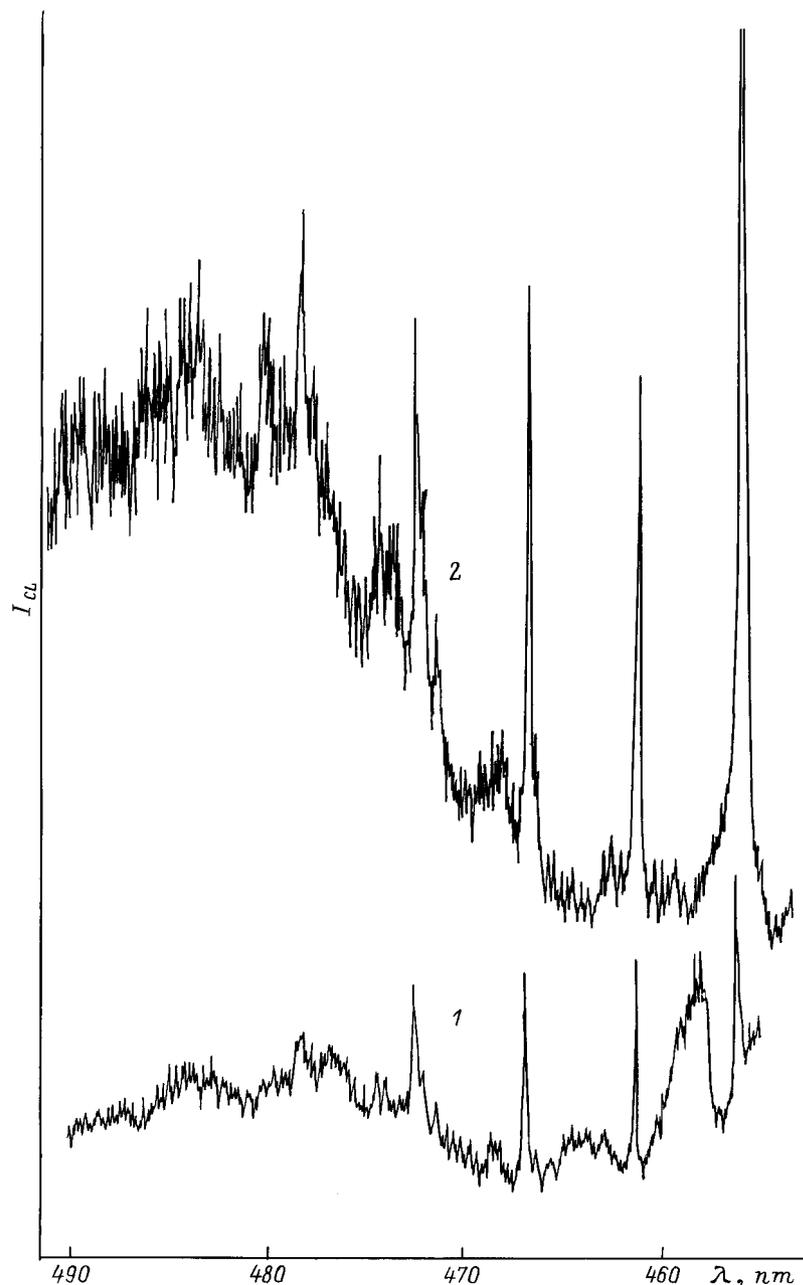


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции кристаллов ZnSe при $T = 4.2\text{ K}$: 1 — образец, отожженный в расплаве Bi с последующей закалкой; 2 — исходный образец.

$I_i^n-nLO-mPl$ (рис. 1), состоящая из линии излучения связанного экситона I_i^n с длиной волны $\lambda = 455.9\text{ nm}$ и ее плазмонных и LO -фононных повторений I_i^n-LO ($\lambda_1 = 461.3\text{ nm}$), I_i^n-2LO ($\lambda_2 = 466.8\text{ nm}$), I_i^n-3LO ($\lambda_3 = 472.4\text{ nm}$) и I_i^n-4LO ($\lambda_4 = 478.3\text{ nm}$). Помимо LO -фононных повторений наблюдается более тонкая структура полосы, обусловленная многоплазмонными переходами (кривые 1 и 2 на рис. 1, а также кривая 1 на рис. 2).

Следует отметить, что в образцах, отожженных в расплаве Bi, расплаве Bi с добавкой цинка, рас-

плаве Zn и медленно охлажденных (в режиме выключенной печи), полоса $I_i^n-nLO-mPl$ не наблюдалась [13] (здесь n — число излученных продольных оптических фононов, m — число плазмонов). Это указывает на существенную роль вакансий цинка в формировании центров, ответственных за излучение серии $I_i^n-nLO-mPl$.

Анализ спектров излучения начнем с рассмотрения серии излучения связанных экситонов, включающей линию I_i^d и ее LO -фононные повторения, для которой скорость излучательной рекомбинации R_λ может быть

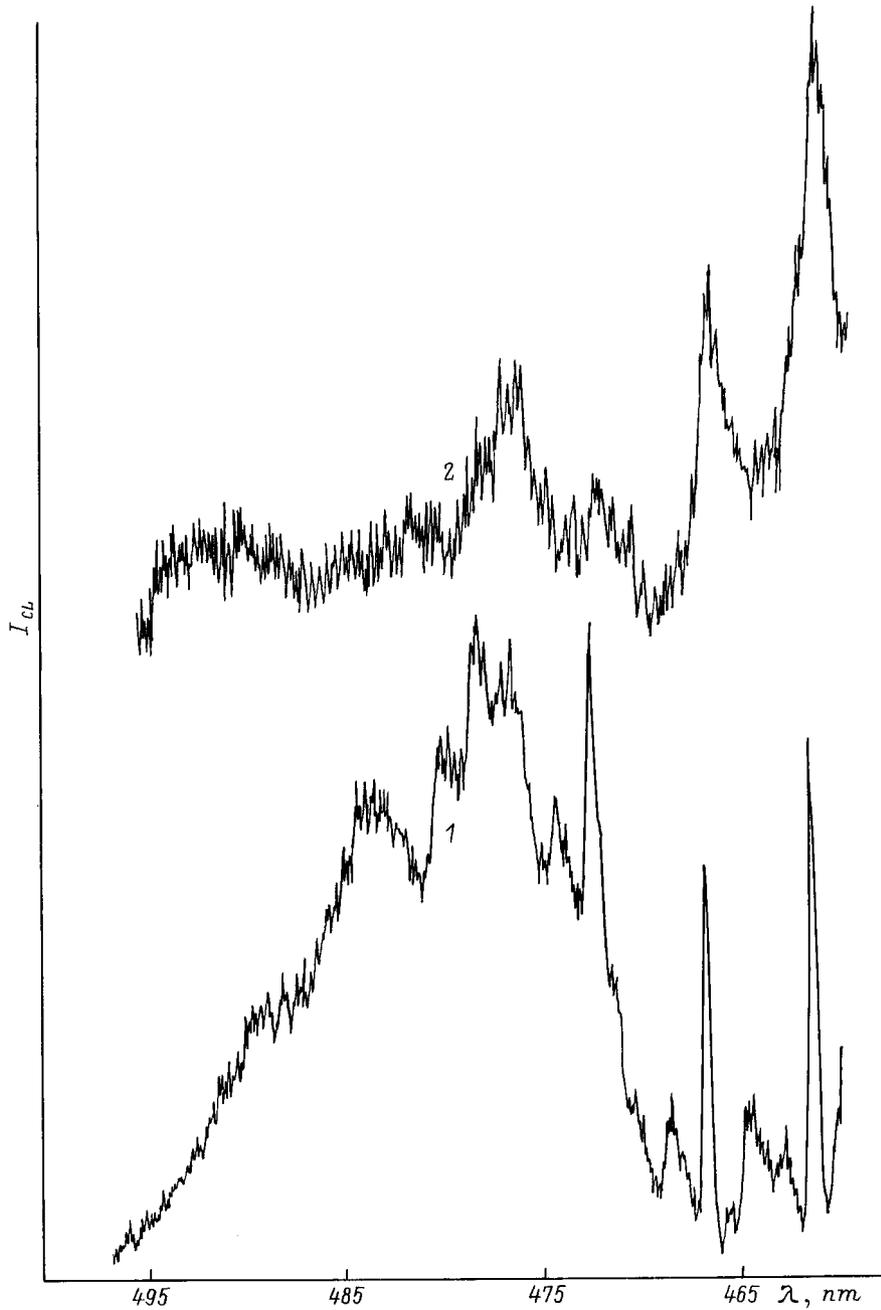


Рис. 2. Спектры КЛ образцов с различной концентрацией равновесной плазмы: 1 — плотная плазма $\omega_p \leq \omega_{LO}$, в которой наблюдаются плазменные повторения; 2 — плазма низкой плотности $\omega_p \ll \omega_{LO}$.

представлена в виде

$$R_\lambda = R_0 \sum_n (N_{LO}^n / n!) \gamma_n / [(x + n)^2 + \gamma_n^2]. \quad (1)$$

Здесь R_0 — константа, $x = (\omega - \omega_0) / \omega_{LO}$, ω — частота фонона, ω_0 — частота, соответствующая максимуму линии I_i^d , ω_{LO} — частота LO -фононов, N_{LO} — число LO -фононов, испущенных на один фотон, $2\gamma_n$ — полуширина n -го фононного повторения в единицах ω_{LO} . Для серии линий одинаковой полуширины формула (1)

соответствует распределению Пуассона для R_λ в максимумах LO -фононных повторений $I_i^d - nLO$. Согласно полученным нами результатам, $N_{LO} = 0.20 \pm 0.01$, если N_{LO} определять как отношение интенсивностей R_n в максимумах бесфононного пика и однофононного повторения ($R_1^{\max} / R_0^{\max} = N_{LO} \gamma_0 / \gamma_1$). Если же N_{LO} определять как отношение ($R_2^{\max} / R_1^{\max} = (1/2) N_{LO} (\gamma_1 / \gamma_2)$), то оказывается, что $N_{LO} > 0.2$ и меняется от образца к образцу в пределах 0.2–0.5. Еще более разительные результаты получаются, если определять N_{LO} по третьему и

второму фоновым повторениям. Согласно спектрам КЛ на рис. 1, $N_{LO} \cong 4$ для образца 1 и $N_{LO} \cong 1$ для второго образца. Кроме того, для первого образца полуширина I_i^d-2LO больше полуширины I_i^d-3LO (если линию с длиной волны в максимуме $\lambda = 461.3 \text{ nm}$ считать I_i^d-3LO). Как видно из рис. 1 (кривая 1), на контуре линии I_i^d-2LO имеется плечо со стороны коротких длин волн. Все эти особенности легко разъясняются, если заметить, что в области второго LO -фонного повторения линии I_i^d имеются (накладываются) две линии I_i^d-2LO и бесфонная новая линия I_i^s . Для образца 2 при $\lambda = 456.0 \text{ nm}$ это в основном линия I_i^d-2LO , тогда как для первого образца интенсивность I_i^d-2LO лишь в 2 раза больше интенсивности I_i^s . При этом для серии I_i^s взаимодействие связанного экситона с фононами оказывается более сильным, чем для серии I_i^d . Согласно результатам, представленным на рис. 1, для серии новой линии I_i^s и ее LO -фонных повторений находим, что $N_{LO} = 2.2 \pm 0.1$.

Скорость излучательной рекомбинации R_λ [8] определяется производящей функцией, которая в двухуровневом приближении для связанного экситона имеет вид

$$I(t) = \exp \left\{ \sum_k (v_k / \pi \hbar) |\rho_h(\kappa) - \rho_e(\kappa)|^2 \times \int_0^\infty \text{Im} \{ \varepsilon_\infty / \varepsilon^*(\kappa, \omega) \} f(t, \omega) / \omega^2 d\omega \right\}. \quad (2)$$

Здесь обозначения те же, что и в работе [8]. Частоты элементарных возбуждений, с которыми взаимодействуют рекомбинирующие электрон и дырка, определяются нулями диэлектрической функции $\varepsilon(\kappa, \omega)$. При низких концентрациях плазмы зонных носителей заряда ($\omega_p \ll \omega_{LO}$) этими возбуждениями являются плазмоны ($\kappa < 1/\lambda_0$, где λ_0 — длина экранировки) и LO -фононы. Для водородоподобных центров

$$\rho_{e,h}(\kappa) = \langle e, h | \exp(i\kappa \mathbf{r}_{e,h}) | e, h \rangle = \{ 1 + (\kappa a_{e,h}/2)^2 \}^{-2}. \quad (3)$$

Из формулы (2) видно, что в случае, когда радиусы состояний электрона и дырки a_e и a_h — одного порядка ($a_e \cong a_h$, $\rho_h(\kappa) \cong \rho_e(\kappa)$), взаимодействие с плазмонами и фононами слабое. Таким образом, по спектрам КЛ можно судить о структуре центра. Сильное взаимодействие с LO -фононами и плазмонами характерно для центров, которые сильно связывают один из носителей из пары $e-h$, локализуя его в пределах элементарной ячейки, и создают для второго носителя заряда кулоновское поле. При этом область движения второго носителя в этом поле охватывает сотни постоянных решетки. С центром такого типа связана линия I_i^s и ее LO -фонные и плазмонные сателлиты, форму которых можно аппрок-

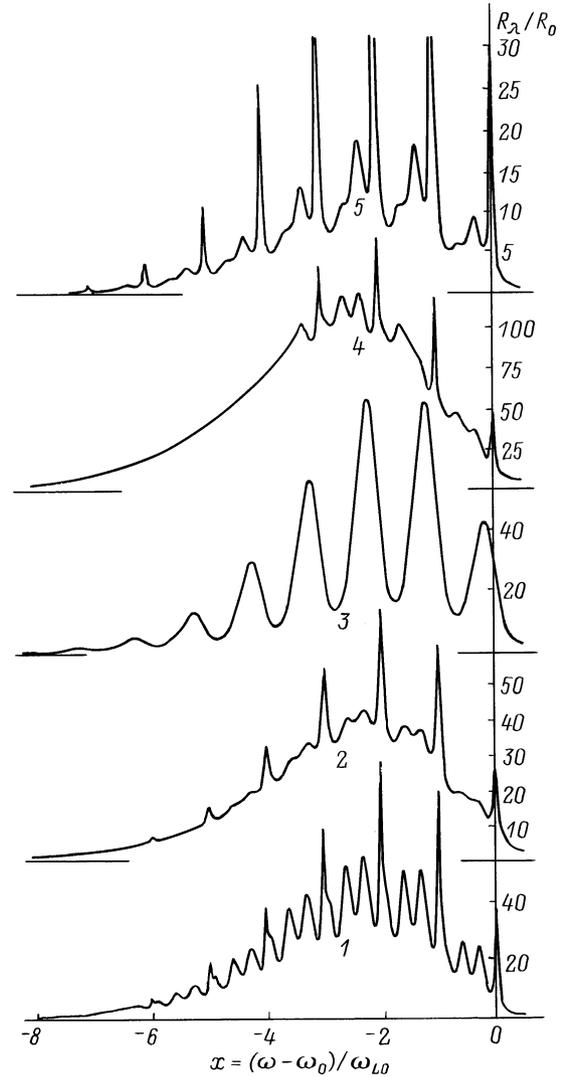


Рис. 3. Форма полосы $I_i^s-nLO-mPl R_\lambda$ ($a = \omega_p/\omega_{LO}$, $b, \gamma_1, \gamma_2, N_{LO}, N_p, x$) при различных концентрациях плазмы и различных полуширинах сателлитов $\gamma_{n,0} = \gamma_1$, $\gamma_{n,m} = \gamma_2(1 + mb)$ ($m = 1, 2, \dots$): 1 — $R_\lambda(0.3, 0, 0.03, 0.1, 2, 2, x)$; 2 — $R_\lambda(0.3, 0, 0.05, 0.2, 2, 2, x)$; 3 — $R_\lambda(0.1, 0, 0.1, 0.1, 2, 2, x)$; 4 — $R_\lambda(0.3, 0.35, 0.03, 0.1, 2, 3, x)$; 5 — $R_\lambda(0.3, 0.35, 0.03, 0.1, 2, 1, x)$.

симировать выражением

$$R_\lambda = \sum_{n,m} (N_{LO}^n / n!) \times (N_p^m / m!) \gamma_{n,m} / \{ (\omega + n + am)^2 + \gamma_{n,m}^2 \}. \quad (4)$$

Здесь $a = \omega_p/\omega_{LO}$. На рис. 3 представлены результаты расчетов спектров КЛ при различных значениях средних чисел излученных при рекомбинации LO -фононов N_{LO} и плазмонов N_p , различных соотношениях между ω_p и ω_{LO} и различных полуширинах линий, составляющих полосу излучения.

Численные расчеты однофононного и одноплазмонного сателлита можно выполнить, используя результаты работ [1–8] и производящую функцию $I(t)$ (2) с $\varepsilon(\kappa, \omega)$ в приближении случайных фаз. При этом оказывается, что полуширина одноплазмонного сателлита как правило больше полуширины однофононного. Это связано с большой дисперсией плазмонов и затуханием Ландау. Таким образом, необходимо считать, что выполняется неравенство $\gamma_{n,m} > \gamma_{n,0}$ ($m = 1, 2, \dots$) и с ростом числа m излученных плазмонов величина $\gamma_{n,m}$ растет. При малых концентрациях плазмы ($\omega_p \ll \omega_{LO}$) многоплазмонная структура не разрешается. Процессы с излучением нескольких плазмонов приводят к уширению линии I_i^s и ее LO -фоонных повторений (кривая 3 на рис. 3), что согласуется с экспериментом (кривая 2 на рис. 2). Если же $\omega_p \leq \omega_{LO}$, то плазмонная структура может наблюдаться (кривые 1 и 2 на рис. 1, а также кривая 1 на рис. 2). Численные расчеты (рис. 3) и экспериментальные спектры КЛ находятся в удовлетворительном согласии, что позволяет сделать вывод об участии плазмонов в излучении новой серии связанных экситонов $I_i^s-nLO-mPl$ в кристаллах ZnSe наряду с излучением ДАП [14] в этой области спектра.

Учитывая, что LO -фоонные повторения наблюдаются обычно при рекомбинации экситонов, связанных на акцепторах, то естественно предположить, что центром, ответственным за появление линии I_i^s , является акцептор на основе вакансии цинка. Линия I_i^s наблюдается только в образцах, подвергнутых закалке, поэтому можно заключить, что данный акцепторный центр существует при высоких температурах и при закалке замораживается. При медленном же охлаждении образцов рассматриваемый центр разрушается и на его основе образуются новые ассоциаты. Таким акцепторным центром, возможно, является комплекс, включающий две вакансии цинка и одну вакансию селена.

Список литературы

- [1] А.А. Клюканов. ФТТ **29**, 5, 1529 (1987).
- [2] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, Э.А. Сенокосов, Л.Э. Чиботару, М.В. Чукичев. ФТТ **30**, 2, 614 (1988).
- [3] А.А. Klyukanov, E.A. Senokosov, L.E. Chibotaru. Phys. Stat. Sol. (b) **155**, 1, 295 (1989).
- [4] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, Н.М. Павленко, Сабри Джасин Мухаммед, Э.А. Сенокосов, В.Г. Стойкова, М.В. Чукичев. ФТТ **31**, 10, 132 (1989).
- [5] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, Э.А. Сенокосов, Л.Э. Чиботару, М.В. Чукичев. ФТТ **33**, 1, 63 (1991).
- [6] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, М.В. Чукичев, О.М. Шаповал, А.З. Ававдех, Р.Р. Резванов. ФТП **28**, 12, 2113 (1994).
- [7] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев, А.З. Ававдех, Р.Р. Резванов. ФТТ **37**, 2, 312 (1995).
- [8] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев, Р.Р. Резванов, С.К. Сушкевич. ФТТ **39**, 9, 1526 (1997).
- [9] Shi Min Huang, J. Nozue, J.C. Igaki. Jap. J. Appl. Phys. **22**, 7, 1420 (1983).
- [10] H. Roppischer, J. Jacob, B.V. Novikov. Phys. Stat. Sol. (a) **27**, 1, 123 (1975).
- [11] P.J. Dean, A.D. Ditt, M.S. Skolnick, P.J. Wright, J. Blockayne. J. Crystal Growth. **59**, 1, 301 (1982).
- [12] P.J. Dean, D.C. Herbert, C.J. Werkhoven, B.J. Fitzpatrick, R.N. Bhargava. Phys. Rev. **B23**, 12, 4888 (1981).
- [13] А.В. Симашкевич, К.Д. Сушкевич. Изв. АН Республики Молдавия. Сер. Физика и Техника, 2(8), 28 (1992).
- [14] P.J. Dean. Phys. Stat. Sol. (a) **81**, 2, 625 (1984).