

## 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/cm<sup>2</sup>) 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].

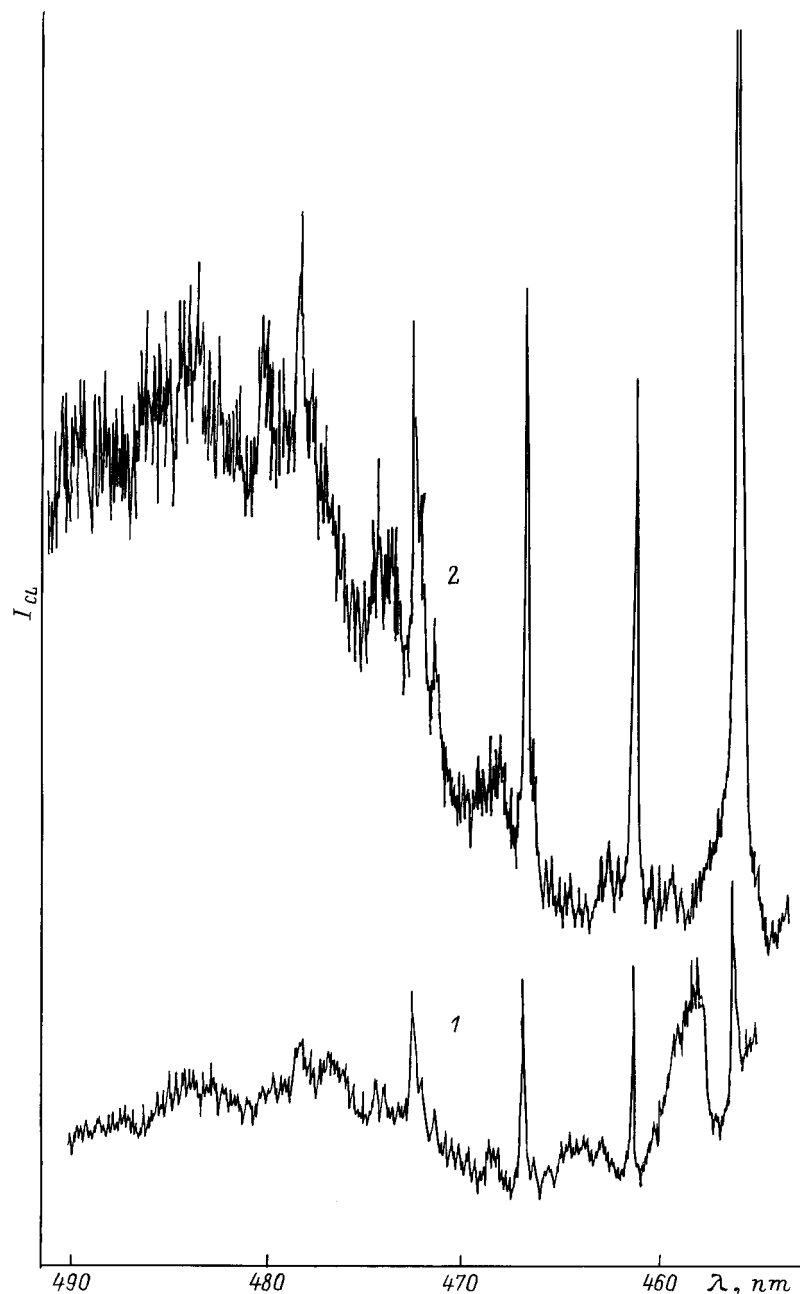
Ярким проявлением многоплазмонных излучательных переходов при рекомбинации связанных экситонов является красная полоса КЛ в ZnTe [7].

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  $\mu$ s и частотой их следования 200 Hz. Излучение анализировалось с помощью монохроматора ДФС-12 в области 0.4–0.8  $\mu$ 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



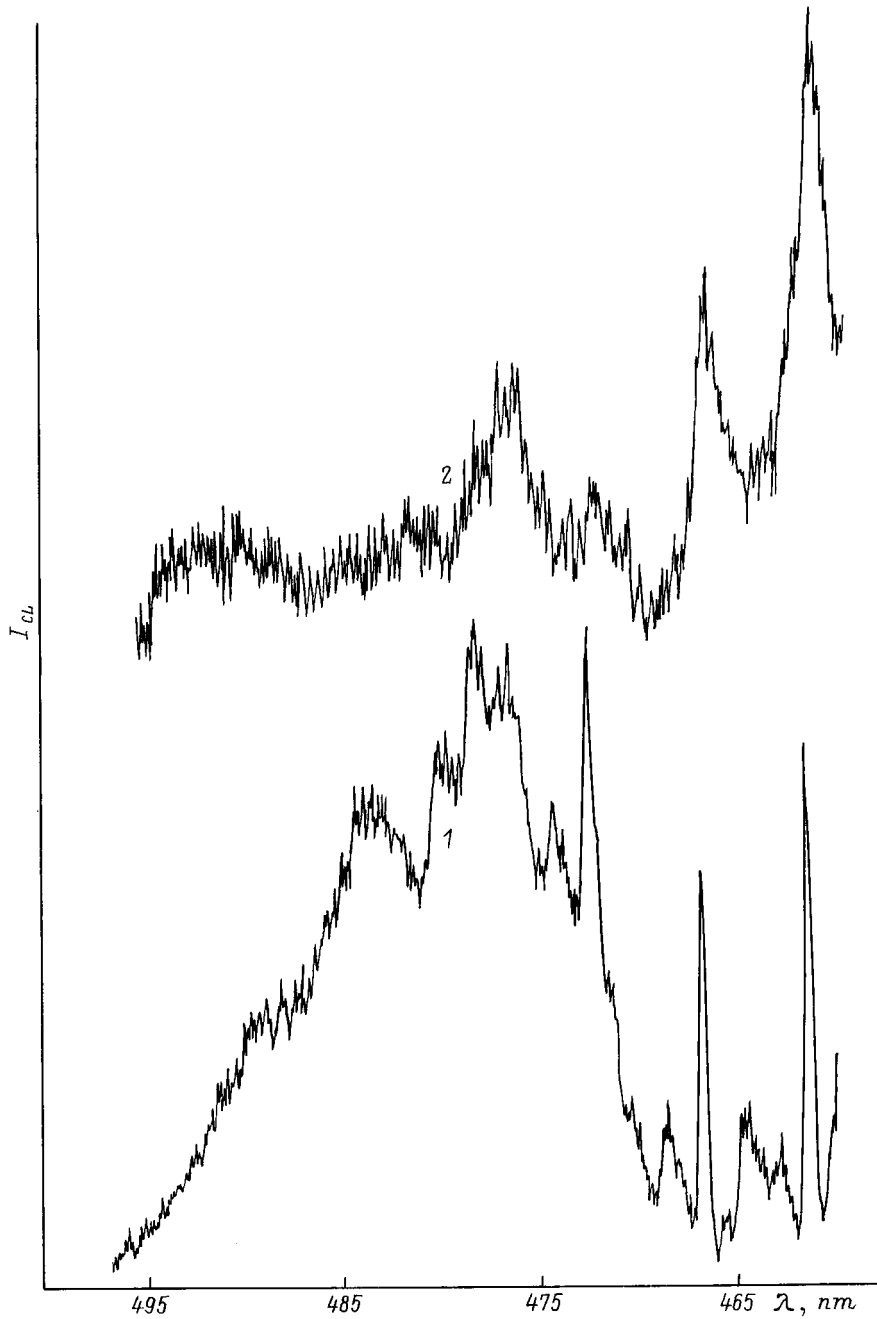
**Рис. 1.** Спектры катодолуминесценции кристаллов ZnSe при  $T = 4.2\text{ K}$ : 1 — образец, отожженный в расплаве Bi с последующей закалкой; 2 — исходный образец.

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

соответствует распределению Пуассона для  $R_\lambda$  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  $LO$ -фоонного повторения линии  $I_i^d$  имеются (накладываются) две линии  $I_i^d-2LO$  и бесфоонная 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  $LO$ -фоонных повторений находим, что  $N_{LO} = 2.2 \pm 0.1$ .

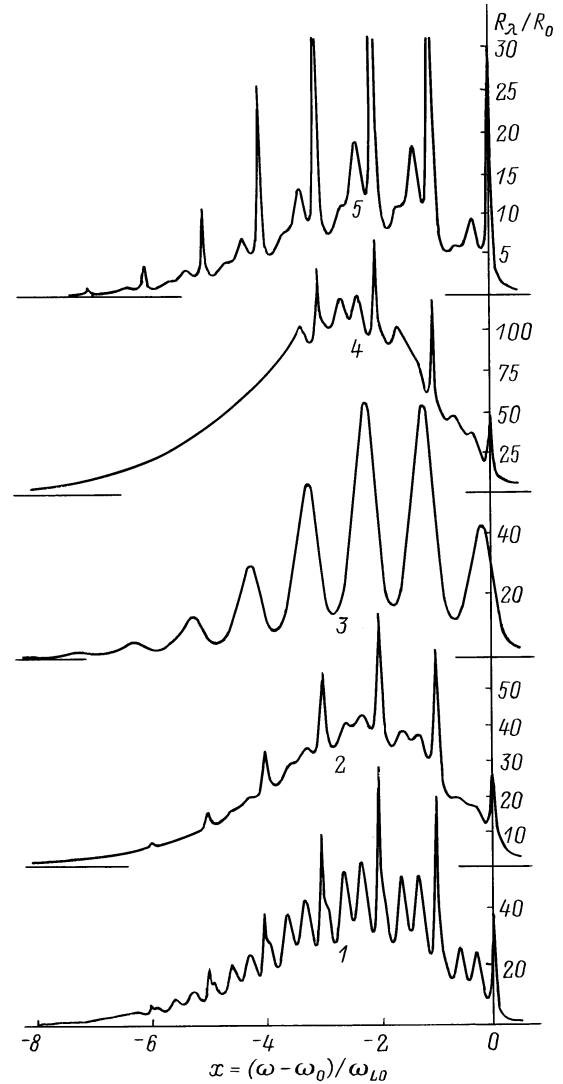
Скорость излучательной рекомбинации  $R_\lambda$  [8] определяется производящей функцией, которая в двухуровневом приближении для связанного экситона имеет вид

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

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  $\lambda_0$  — 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  $LO$ -фоонные 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  $\omega_p$  и  $\omega_{LO}$  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  $LO$ -фононных 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  $LO$ -фононные 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).