

## Катодолюминесценция кристаллов ZnSe(Bi) : Al

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

Молдавский государственный университет,  
277009 Кишинев, Молдавия

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

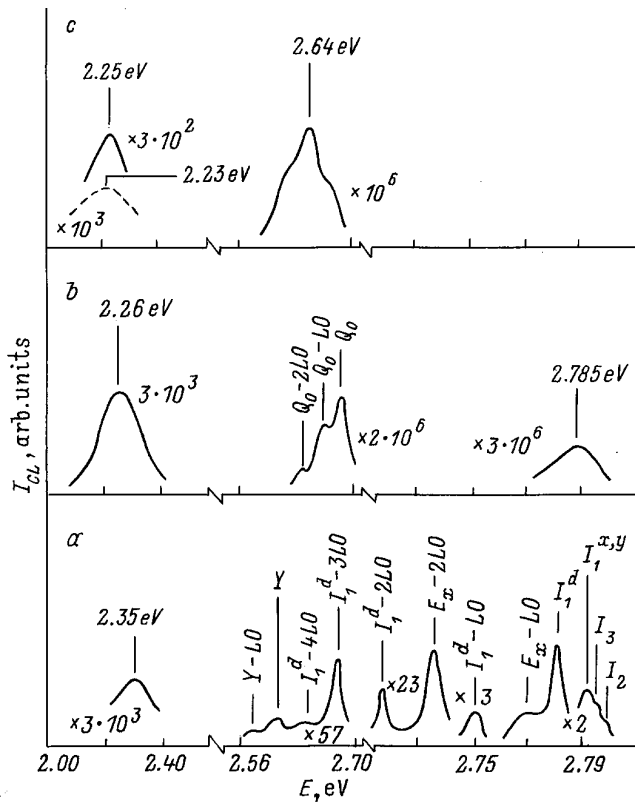
(Поступила в Редакцию 8 апреля 1997 г.)

Проведены исследования катодолюминесценции (КЛ) в кристаллах ZnSe, отожженных при  $T = 1200$  К в расплаве Bi, содержащем примесь алюминия. Спектры снимались при разных уровнях возбуждения, температурах и временах задержки регистрации  $t_0$ . С увеличением  $t_0$  интенсивность оранжевой полосы с  $\lambda_{\max} = 630$  nm (1.968 eV) в спектре КЛ уменьшается по сравнению с интенсивностью доминирующей желто-зеленой полосы с  $\lambda_{\max} = 550$  nm (2.254 eV), полуширина которой в интервале температур 6–120 К увеличивается, а при дальнейшем росте температуры уменьшается. Показано, что такое поведение желто-зеленой полосы обусловлено конкуренцией двух процессов: рекомбинации донорно-акцепторных пар и свободных электронов с локализованными на акцепторах дырками. При низких температурах преобладает первый механизм, а при высоких — второй. В области  $T \sim 120$  mK вклады обоих механизмов в излучение сравниваются. Результирующая бесструктурная полоса при этом имеет максимальную полуширину, обусловленную взаимодействием рекомбинирующих носителей заряда с продольными оптическими и акустическими фононами и с плазмой свободных электронов. Среднее число испущенных LO-фононов на фотон определяется в основном их взаимодействием с дырками, локализованными на глубоких акцепторах, которыми служат атомы Al, замещающие Se. Донором в рассматриваемой паре является межузельный Al.

Легирование алюминием кристаллов ZnSe приводит к образованию в них разных типов дефектов, ответственных за излучение в соответствующих областях спектра [1–4]. В частности, Al входит в состав центра рекомбинации, ответственного за полосу с максимумом вблизи  $\lambda = 550$  nm (2.254 eV). Однако механизм излучательной рекомбинации в ZnSe для желто-зеленой полосы однозначно не установлен. Определению данного механизма может способствовать анализ результатов исследования кристаллов ZnSe, легированных Al различными способами. Нами был применен высокотемпературный отжиг селенида цинка в расплаве Bi с  $10^{-2}$  и  $10^{-1}$  at.% Al при  $T = 1200$  К в течение 120 h. При введении в расплав Bi 1 at.% Al образцы теряли прозрачность и монокристалличность. Легирование приводило к уменьшению удельного сопротивления образцов до  $10^3$ – $10^4$   $\Omega \cdot \text{cm}$ . Катодолюминесценция (КЛ) возбуждалась электронным пучком с длительностью импульса 0.5  $\mu\text{s}$  и частотой их следования 200 Hz. Плотность тока пучка электронов в импульсе изменялась в пределах 0.01–10 A/cm<sup>2</sup>. Энергия электронов в пучке составляла 40 keV. Температура образцов изменялась в интервале 6–355 К.

Структура спектров КЛ исходных кристаллов ZnSe состоит из линий излучения экситон-примесного комплекса (ЭПК) (доминирует линия  $I_1^d$  и ее LO-фононные повторения), а также слабых полос  $M$ ,  $\lambda = 480$  nm (2.58 eV), и "Cu-зеленой",  $\lambda = 519$  nm (2.39 eV) [5]. Согласно [5], при отжиге образцов в расплаве Bi отсутствует внедрение последнего в материал. В то же время может происходить частичная очистка материала от ряда неконтролируемых примесей. Спектр КЛ такого образца при 6 К представлен на рис. 1, а. Его структура в отличие от структуры спектра исходного

кристалла характеризуется уменьшением интенсивности "Cu-зеленой" полосы и появлением LO-фононных повторений линии излучения свободного экситона. Отметим, что спектры КЛ кристаллов ZnSe, отожженных в расплаве Bi с добавками  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  at.% Al, снятые без задержки регистрации сигнала, характеризуются появлением доминирующей широкой структурной полосы в оранжево-желто-зеленой области спектра, а также резким уменьшением свечения в экситонной области спектра. Задержка же регистрации в 5  $\mu\text{s}$  позволяет выделить желто-зеленую полосу в "чистом" виде. На рис. 1, б представлен спектр КЛ образца, отожженного в расплаве Bi с добавкой  $10^{-2}$  at.% Al, снятый при вышеуказанной задержке. Видно, что излучение в области ЭПК резко уменьшается и исчезает "Cu-зеленая" полоса. В то же время появляются  $Q_0$ -серия,  $\lambda = 459$  nm (2.698 eV), и интенсивная желто-зеленая полоса с максимумом вблизи  $\lambda = 547.5$  nm (2.264 eV) и полушириной 210 meV. При отжиге в расплаве Bi с  $10^{-1}$  at.% Al полностью исчезает излучение в области ЭПК, полоса  $Q_0$  преобразуется в полосу с максимумом вблизи  $\lambda = 460$  nm (2.64 eV) (рис. 1, с). Интенсивность желто-зеленой полосы  $\lambda = 552$  nm (2.246 eV) возрастает ( $\sim$  в 6 раз), а ее максимум смещается в длинноволновую сторону. Полуширина полосы при этом уменьшается до 174 meV. Интенсивность данной полосы возрастает линейно с ростом  $j$ , а максимум, как в случае рекомбинации донорно-акцепторных пар, смещается в коротковолновую область спектра: от  $\lambda = 553$  nm (2.24 eV) при  $j = 0.01$  A/cm<sup>2</sup> до  $\lambda = 548$  nm (2.262 eV) при  $j = 6$  A/cm<sup>2</sup>. Задержка регистрации КЛ до 10  $\mu\text{s}$  приводит к смещению максимума полосы в длинноволновую область на  $\sim 20$  meV (штриховая кривая на рис. 1, с).



**Рис. 1.** Спектры КЛ кристаллов ZnSe при  $T = 6\text{K}$  ( $E = 40\text{keV}$ ,  $j = 0.05\text{A/cm}^2$ ). *a* — образец, отожженный в расплаве Bi, спектр снят без задержки регистрации, *b* — образец, отожженный в расплаве Bi с добавкой  $10^{-2}$  at.% Al, *c* — образец, отожженный в расплаве Bi с добавкой  $10^{-1}$  at.% Al. Спектры *b* и *c* сняты при задержке регистрации  $t_0 = 5\text{ }\mu\text{s}$  (штриховая линия — положение желто-зеленой полосы задержки ее регистрации на  $10\text{ }\mu\text{s}$ ).

Желто-зеленая полоса в излучении ZnSe, легированного Al, наблюдалась авторами работ [2–4]. В работе [3] процесс диффузии Al проводился из паровой фазы, содержащей небольшое количество цинка, при высокой температуре ( $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ ). С ростом давления паров цинка от 0.15 до 3 atm в присутствии Al происходит перераспределение интенсивности свечения от оранжевой к желто-зеленой полосе: интенсивность первой падает, а второй — растет. Авторы работы [3,4] делают предположение, что полоса  $\lambda = 630\text{ nm}$  ( $1.967\text{ eV}$ ) обусловлена излучательной рекомбинацией электронов и дырок на самоактивированном комплексе  $\text{Al}_{\text{Zn}}^+ - \text{V}_{\text{Zn}}^-$ , а желто-зеленая — на комплексе  $\text{Al}_{\text{Zn}}^+ - \text{Na}_{\text{Zn}}^-$ . Максимум оранжевой полосы, согласно данным работы [3], с ростом уровня возбуждения смещается в коротковолновую область спектра, а с увеличением времени задержки — в длинноволновую. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что такое же поведение в зависимости от внешних воздействий характерно и для желто-зеленой полосы. Следовательно, можно предположить, что как оранжевая, так и желто-зеленая полосы обусловлены

рекомбинацией донорно-акцепторных пар, для которых спектральное распределение скорости излучательной рекомбинации с использованием результатов работ [6,7] может быть записано в виде

$$R_\lambda = A\omega^3 \sum_r \exp \left\{ -\frac{2r}{a_e} - \omega t_0 e^{-\frac{2r}{a_e}} \right\} \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp \{ it(\omega - \omega_{tr}) \} I(t) dt, \quad (1)$$

где  $I(t)$  — производящая функция в двухуровневом приближении,

$$I(t) = \exp \left\{ \sum_{\mathbf{x}} \frac{v_{\mathbf{x}}}{\hbar\pi} |\rho_h(\mathbf{x}) - e^{i\mathbf{x}r} \rho_e(\mathbf{x})|^2 \times \int_0^\infty \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon^*(\mathbf{x}, \omega)} \right\} f(t, \omega) \frac{d\omega}{\omega^2} \right\}. \quad (2)$$

Здесь  $\omega$  — частота света,  $A$  — константа,  $r$  — расстояние между донором и акцептором, радиусы которых  $a_e$  и  $a_h$ ,  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$  — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости,  $t_0$  — время задержки,  $\varepsilon(\mathbf{x}, \omega)$  — продольная диэлектрическая функция кристалла. Энергия перехода донор-акцептор имеет вид

$$\hbar\omega_{tr} = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} + J(r) + J_1(r). \quad (3)$$

Для водородоподобных центров

$$\rho_{e,h}(\mathbf{x}) = \left\{ 1 + \left( \frac{1}{2} \kappa a_{e,h} \right)^2 \right\}^{-2},$$

$$E_{D,A} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 a_{e,h}} - \frac{\hbar^2}{2m_{e,h} a_{emh}^2} + \frac{5}{16} \frac{e^2}{a_{e,h}} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right), \quad (4)$$

а интеграл перекрытия  $J(r)$  определяется формулой (6) из работы [8]. Используемый нами метод расчета позволяет кроме известных слагаемых в формуле (3) определить функцию  $J_1(r)$ , которая характеризует экранирующее влияние плазмы зонных носителей на энергию излучательных переходов,

$$J_1(r) = \frac{2e^2}{\varepsilon\pi} \int_0^\infty \left( 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon(\mathbf{x}, 0)} \right) \left\{ \left( 1 - \frac{\sin \kappa r}{\kappa r} \right) \times \left[ \rho_e(\mathbf{x}) + \rho_h(\mathbf{x}) - \rho_e(\mathbf{x})\rho_h(\mathbf{x}) \right] - \frac{1}{2} [\rho_e(\mathbf{x}) - \rho_h(\mathbf{x})]^2 \right\} dx. \quad (5)$$

Взаимодействие с продольными оптическими фонами учтено в  $E_{D,A}$  (4). Нули диэлектрической функции  $\varepsilon(\mathbf{x}, \omega)$  определяют частоты колебаний, с которыми

взаимодействуют связанные электрон и дырка, а функция  $f(t, \omega)$  имеет вид

$$f(t, \omega) = (\exp(i\omega t) - 1)[n(\omega) + 1] + (\exp(-i\omega t) - 1)n(\omega),$$

$$n(\omega) = \left\{ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right) - 1 \right\}^{-1}. \quad (6)$$

Для кулоновского взаимодействия электронов и дырок в формуле (2)  $\nu_{\kappa} = 4\pi e^2/\epsilon_{\infty} V \kappa^2$ , где  $V$  — объем кристалла. Отличие потенциала примеси от кулоновского можно учесть путем введения псевдопотенциала. Здесь мы будем определять  $E_D$  и  $E_A$  из согласования с экспериментом, а в интеграле  $J_1(r)$  (5) этим отличием можно пренебречь, так как основной вклад в него вносят малые значения  $\kappa \sim \lambda_0^{-1}$ , где  $\lambda_0$  — длина экранирования ( $\lambda_0 > a_{e,h}$ ).

В длинноволновом пределе  $\kappa < \frac{m_e \omega}{\hbar k_F}$  диэлектрическая функция  $\epsilon(\kappa, \omega)$  обращается в нуль на частотах смешанных плазмон-фононных мод  $\omega_{\pm}$ . Дырки, локализованные на глубоком центре, взаимодействуют, кроме того, с коротковолновыми продольными оптическими колебаниями решетки. В области  $\kappa \approx a_h^{-1}$  вкладом зонных носителей в  $\epsilon(\kappa, \omega)$  можно пренебречь ( $\kappa \gg k_F$ ) и из условия  $\epsilon(\kappa, \omega) = 0$  получить  $\omega = \omega_0$ , где  $\omega_0$  — частота продольных оптических фононов. При этом для производящей функции (2) находим выражение

$$I(t) = \exp\{N_{LO}^h f(t, \omega_0) + N_+ f(t, \omega_+) + N_- f(t, \omega_-)\}. \quad (7)$$

Среднее число излученных LO-фононов на один фотон зависит от радиуса локализации дырки

$$N_{LO}^h = \frac{5}{16} \frac{e^2}{a_h \hbar \omega_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (8)$$

и для глубоких центров может быть больше единицы. Для того чтобы получить согласие теории с экспериментом по полуширине (174 meV) желто-зеленой полосы при  $T = 6$  К (рис. 1, c), необходимо положить  $N_{LO} = 5.8$  (в ZnSe  $\hbar\omega_0 = 31$  meV). Однако согласовать с теорией все имеющиеся экспериментальные данные при  $N_{LO} = 5.8$  невозможно.

Как известно, с увеличением времени задержки  $t_0$  спектр люминесценции донорно-акцепторных пар (ДАП) смещается в длинноволновую сторону, а полуширина полосы излучения уменьшается за счет быстрого высвечивания близких пар и падения интенсивности КЛ в коротковолновой части полосы [9]. Желто-зеленая полоса при  $t_0 = 10 \mu s$  (рис. 1, c) обусловлена рекомбинацией пар с большими значениями  $r$  и смещается в длинноволновую сторону в соответствии с теорией. Однако полуширина ее не уменьшается, а увеличивается до 220 meV. Казалось бы, такое поведение полосы противоречит механизму рекомбинации ДАП. На самом деле это не так. Действительно, несмотря на сужение бесфононной полосы и каждого LO-фононного повторения, эффективное число излученных LO-фононов  $N_{LO}$  возрастает с ростом времени задержки и приводит к

уширению полосы. При малых концентрациях свободных носителей заряда смешиванием фононов и плазмонов можно пренебречь, тогда  $\omega_+ \approx \omega_0$ , а

$$N_{LO} = N_{LO}^h \left\{ 1 + \frac{a_h}{a_e} - \frac{16}{5} \frac{a_h}{r} \times \left[ 1 - \left( 1 + \frac{r}{a_e} \right) \exp\left(-\frac{2r}{a_e}\right) \right] \right\}. \quad (9)$$

Как видно из формулы (9), для далеких пар  $N_{LO}$  больше, чем для близких. Численные расчеты с использованием формул (1), (7), (9) при  $N_{LO}^h = 5.8$  показывают, что полоса излучения в качественном соответствии с экспериментальными данными уширяется и смещается в длинноволновую сторону при увеличении  $t_0$ , однако количественно теоретические сдвиг и уширение оказываются гораздо меньше экспериментальных. Еще более существенное различие между теорией и экспериментом получается при анализе температурной эволюции спектра излучения, представленной на рис. 2. Как видно из рис. 2, желто-зеленая полоса с ростом температуры в интервале 6–120 К сдвигается в коротковолновую область от 2.243 до 2.254 eV и уширяется от 174 до 224 meV. В интервале температур 120–355 К максимум полосы

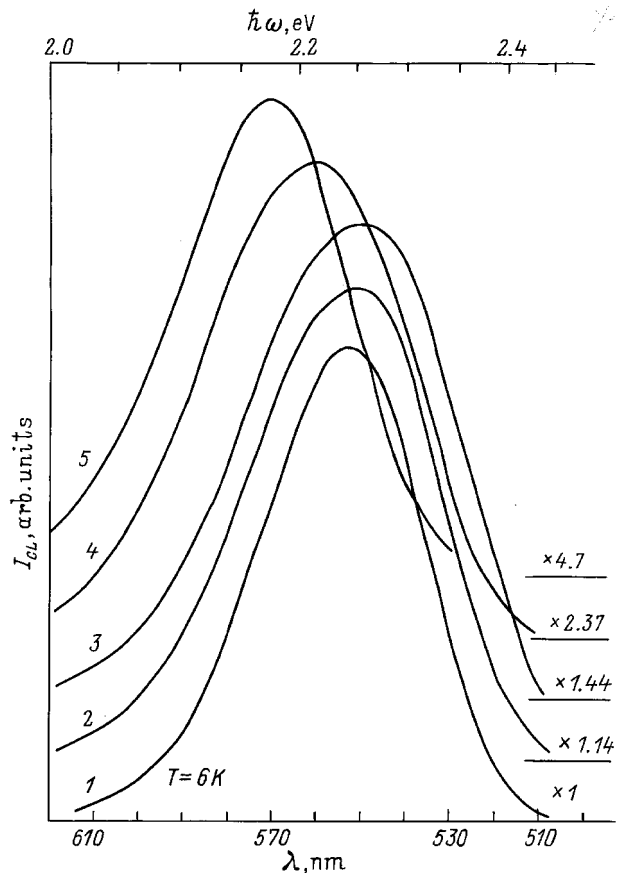


Рис. 2. Температурная эволюция спектров излучения кристаллов ZnSe:Al при  $J = 0.025$  A/cm<sup>2</sup>,  $E = 40$  keV.  $T$  (K): 1 — 6, 2 — 75, 3 — 120, 4 — 200, 5 — 318.

смещается в длинноволновую сторону ( $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$  (2.254 eV) при  $T = 120 \text{ K}$  и  $\lambda_{\max} = 573 \text{ nm}$  (2.164 eV) при  $T = 355 \text{ K}$ ). Полуширина полосы при этом уменьшается от 224 meV при  $T = 120 \text{ K}$  до 168 meV при  $T = 318 \text{ K}$ . Полагая  $N_{LO}^h = 5.8$ , согласовать теорию с экспериментом при  $T > 300 \text{ K}$  невозможно. Действительно, считая, что в области высоких температур  $T \approx 300 \text{ K}$  мелкие донорные центры ионизованы и КЛ обусловлена рекомбинацией свободных электронов с дырками, локализованными на глубоких акцепторных центрах, для формфункции спектра излучения получим выражение [6,7]

$$R_\lambda = R_0(1 + by)^3 \sum_{n=-\infty}^{\infty} I_n(z) e^{n\frac{\beta}{2}} \times \left[ \varphi(y + n) + N_+ \varphi\left(y + n + \frac{\omega_+}{\omega_0}\right) \right]. \quad (10)$$

Здесь  $z = N_{LO}/\text{sh}\frac{\beta}{2}$ ,  $\beta = \frac{\hbar\omega_0}{k_0T}$ ,  $y = \frac{\hbar\omega - E_0}{\hbar\omega_0}$ ,  $b = \hbar\omega_0/E_0$ ,  $R_0$  — константа,  $n$  определяет число испущенных ( $n > 0$ ) или поглощенных ( $n < 0$ ) LO-фононов в процессе рекомбинации,  $I_n(z)$  — функция Бесселя мнимого аргумента, константа  $E_0$  определяет положение полосы в спектре. Функция  $\varphi(y)$  для свободносвязанных переходов имеет вид

$$\varphi(y) = \int_0^{\infty} x^{1/2} f_e(x) \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma_2}(y-x)^2\right\} dx, \quad E_A \gg \hbar\omega_0, \\ f_e(x) = \{\exp(\beta x - \zeta/k_0T) + 1\}^{-1}. \quad (11)$$

Здесь  $\zeta$  — химический потенциал,  $x = \hbar k^2/2m_e\omega_0$ . При низких концентрациях  $n$  зонных электронов  $\omega_- = \omega_p = (4\pi n e^2/\varepsilon_0 m_e)^{1/2}$ , а взаимодействие рекомбинирующих носителей заряда с плазмой приводит к дополнительному уширению полос [6,7], которое определяется величиной второго момента  $\sigma_2$

$$\sigma_2 = N_p \left(\frac{\omega_p}{\omega_0}\right)^2 \text{cth}\left(\frac{\hbar\omega_p}{2k_0T}\right), \quad N_p = \frac{2}{\pi} \frac{e^2}{\varepsilon_0 \hbar\omega_p} \kappa_c. \quad (12)$$

Предельное значение волнового числа плазмонов  $\kappa_c \sim \lambda_0^{-1}$ , где  $\lambda_0$  — радиус экранирования Дебая для невырожденной плазмы при высоких температурах. Полоса (10), рассчитанная с использованием численного значения  $N_{LO} = 5.8$ , оказывается в 1.5 раза шире экспериментальной.

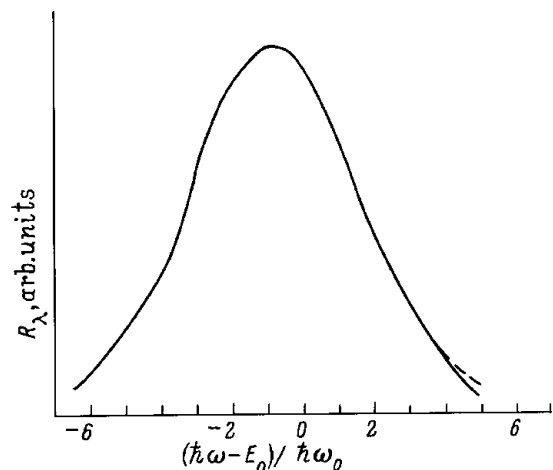
На рис. 3 приведена форма полосы излучения, рассчитанная по формулам (10)–(12) при  $N_{LO} = 2.62$ ,  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 318 \text{ K}$  и  $\lambda_0 = 1.18 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ , хорошо согласующаяся с экспериментом, если положить  $E_0 = 2.193 \text{ eV}$ . Теоретическое выражение для энергии  $E_0$ , которая определяет длинноволновый порог излучения бесфононной полосы с учетом поляронного эффекта и

взаимодействия с плазмонами, имеет вид

$$E_0 = E_g - E_A - \frac{e^2}{\varepsilon_0 \lambda_0} \left(\frac{3^{1/2}}{\pi} - \frac{1}{2}\right) - \alpha \hbar\omega_0 [n(\omega_0) + 1], \\ N_{LO} = N_{LO}^h + \frac{\alpha}{2}, \quad \kappa_c = 1/3^{1/2} \lambda_0, \quad (13)$$

где  $\alpha$  — фрелиховская константа связи для электронов. Используя параметры кристалла ZnSe ( $m_e = 0.17m_0$ ,  $\varepsilon_0 = 9.2$ ,  $\varepsilon_\infty = 5.8$ ), находим глубину залегания акцептора  $E_A = 492 \text{ meV}$ .

Концентрация неравновесных электронов и дырок неизвестна, что приводит к неоднозначности в определении параметров полосы. С увеличением  $n$  возрастает ширина полосы за счет теплового разброса электронов по энергиям в зоне проводимости, и для согласования расчетных и экспериментальных полос по полуширине и положению в спектре величины  $N_{LO}$  и  $E_0$  необходимо уменьшить, а величина  $E_A$  при этом остается в пределах 485–495 meV. Тем не менее эти изменения не столь велики, чтобы повлиять на вывод о недостаточности одного механизма рекомбинации через ДАП при низких температурах, так как  $N_{LO}$  не может иметь значение 5–6. Покажем, что в качестве второго механизма может выступать только рекомбинация зонных электронов с локализованными на тех же акцепторах дырками. Вычислим для этого механизма  $E_0$ . При низких температурах с использованием численного значения  $E_A = 492 \text{ meV}$  длинноволновый порог бесфононной полосы для свободносвязанных переходов  $E_0$  можно варьировать только за счет его зависимости от концентрации электронов в зоне проводимости. В пределе  $\omega_p \gg \omega_0$  величина  $E_0$  определяется формулой (13), а при высоких концентрациях с

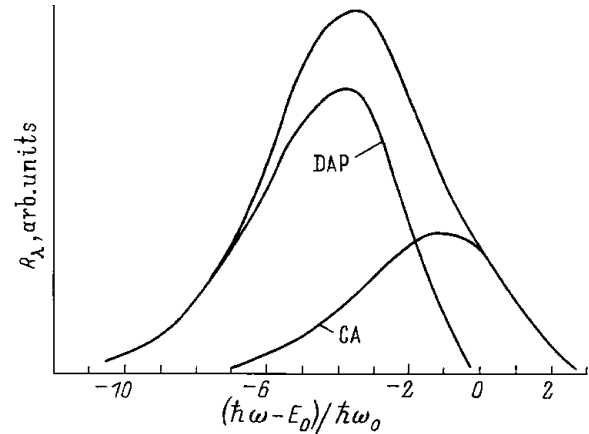


**Рис. 3.** Форма желто-зеленой полосы излучения при  $T = 318 \text{ K}$ . Теоретическая кривая (штриховая линия) рассчитана по формулам (10)–(12) с использованием численных значений параметров  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{LO} = 2.62$ ,  $E_0 = 2.193 \text{ eV}$ .

учетом смешивания  $LO$ -фононов и плазмонов имеет вид

$$E_0 = E_g - E_A + \frac{e^2}{\pi \varepsilon_0} \int_0^\infty \left[ 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon(x, 0)} \right] dx - \frac{e^2}{2\pi \varepsilon_\infty} \frac{m_e \omega_+}{\hbar k_F}. \quad (14)$$

При  $n = 5.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и  $T = 6 \text{ K}$  формула (14) дает  $E_0 = 2.344 \text{ eV}$  ( $E_g - E_A = 2.331 \text{ eV}$ ). Экспериментальная полоса с коротковолновой стороны простирается до  $\hbar\omega = 2.431 \text{ eV}$  и определяет тем самым концентрацию электронов, так как положение коротковолновой границы излучения зависит от уровня Ферми. Соотношение между концентрациями электронов при  $T = 6$  и  $318 \text{ K}$  остается неизменным. Какую бы концентрацию в пределах  $10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  мы не выбрали при  $T = 318 \text{ K}$ , величина  $n$  при  $T = 6 \text{ K}$  для согласования теории с экспериментом по положению полосы в спектре должна быть выше. Тем самым доказываются необходимость привлечения именно механизма рекомбинации свободных электронов с дырками, локализованными на одном и том же акцепторе, как при высоких, так и при низких температурах. Это обусловлено тем, что связанно-связанные переходы приводят к излучению с частотой  $\omega < E_0/\hbar$  (14), а на эксперименте коротковолновый край полосы лежит при  $\hbar\omega > E_0$ . На рис. 4 представлены результаты расчета для желто-зеленой полосы при  $T = 6 \text{ K}$  с привлечением двух рассмотренных механизмов рекомбинации по формулам (1), (7), (10). Отношение максимумов полос рекомбинации ДАП  $R_{\text{ДАП}}^m$  и зонных электронов с дырками на акцепторах  $R_{\text{СА}}^m$  выбрано равным  $2:1$ . Из сравнения теории с экспериментом при  $T = 318 \text{ K}$  были найдены параметры  $N_{LO}^h = 2.4$  и  $E_A = 492 \text{ meV}$ , которые использовались и при  $T = 6 \text{ K}$ . Концентрация свободных электронов  $n = 5.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  подробно для согласования теоретической полосы с экспериментальной на коротковолновом крыле, а величина  $E_D = 121 \text{ meV}$  — на длинноволновом. Это значение энергии ионизации донора, как видно из рис. 4, соответствует условию  $\hbar\omega < E_0$  ( $y < 0$ ) для рекомбинации ДАП. При высоких концентрациях зонных электронов  $E_F > \hbar\omega_0$  форма полосы (11) в пределе  $\sigma_2 \ll 1$  определяется выражением  $\varphi(y) = y^{1/2} f_e(y)$  ( $y > 0$ ) и имеет полуширину больше энергии  $\hbar\omega_0$ , а следовательно,  $LO$ -фононная структура не разрешается. При низких концентрациях  $n$  ( $\omega_p < \omega_0$ ) взаимодействие с низкочастотными плазмонами (12) служит в качестве механизма уширения [6,7]. Полоса излучения при связанно-связанных переходах и высокой концентрации  $n = 5.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $\omega_p > \omega_0$ ) уширяется, согласно (1), только за счет распределения по конфигурациям ДАП. Этот механизм, как показывают расчеты, оказывается недостаточным для сглаживания  $LO$ -фононной структуры. Поскольку на эксперименте она не разрешается, необходимо учесть дополнительные механизмы уширения. В качестве такового может выступать взаимодействие с акустическими колебаниями двух-



**Рис. 4.** Структура желто-зеленой полосы в спектре КЛ ZnSe:Al при  $T = 6 \text{ K}$ . Расчет выполнен по формулам (1), (7), (10) при  $n = 5.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{LO}^h = 2.4$ ,  $E_A = 492 \text{ meV}$ ,  $E_D = 121 \text{ meV}$ ,  $\sigma_2 = 0.5$ ,  $R_{\text{ДАП}}^m : R_{\text{СА}}^m = 2:1$ . Результирующая теоретическая кривая совпадает с экспериментальной.

компонентной плазмы либо решетки. При этом функция  $I(t)$  (7) умножается на  $\exp(-0.5\sigma_2\omega_0^2 t^2)$ , где

$$\sigma_2 = E_1^2 / 3\pi^2 \hbar \omega \rho a_h^4 \omega_0^2. \quad (15)$$

Здесь  $E_1$  — деформационный потенциал,  $\rho$  — плотность,  $\omega$  — скорость звука. Из формулы (15) видно, что при малых радиусах локализации дырки величина  $\sigma_2$  может принимать большие значения за счет сильной зависимости от  $a_h$ . При численном расчете формфункции полосы значение  $\sigma_2 = 0.5$  было выбрано из условия сглаживания  $LO$ -фононной структуры. Теоретическая полоса (рис. 4) хорошо согласуется с экспериментальной при  $T = 6 \text{ K}$ . Отметим, что сглаживание  $LO$ -фононной структуры может быть обусловлено наличием нескольких близких акцепторных или донорных уровней.

Предлагаемый нами механизм рекомбинации позволяет объяснить имеющиеся экспериментальные результаты. С ростом температуры кристалла в интервале  $6-120 \text{ K}$  концентрация неравновесных электронов, как показывают расчеты, изменяется незначительно, а отношение  $R_{\text{ДАП}}^m : R_{\text{СА}}^m$  уменьшается от  $2:1$  при  $T = 6 \text{ K}$  до  $1:1$  при  $T = 120 \text{ K}$ . Результирующая полоса с ростом температуры уширяется, достигая максимальной полуширины при  $R_{\text{ДАП}}^m : R_{\text{СА}}^m = 1:1$ , а положение максимума смещается в коротковолновую область спектра. С дальнейшим увеличением температуры отношение  $R_{\text{ДАП}}^m : R_{\text{СА}}^m$  меняется на противоположное. Вклад свободносвязанных переходов оказывается преобладающим, и полоса сужается, а положение максимума смещается от  $E - (E_D + E_A)$  при низких температурах к  $E_g - E_A$  при высоких.

С ростом уровня возбуждения при постоянной температуре  $T = 6 \text{ K}$  увеличивается концентрация свободных электронов и возрастает вклад свободносвязанных переходов, что приводит к уширению полосы и сдвигу

в коротковолновую сторону. При увеличении степени легирования алюминием от  $10^{-2}$  до  $10^{-1}$  at.% возрастает относительная доля ДАП, а полоса сужается и смещается в сторону длинных волн. Акцептор с  $E_A = 492$  meV проявляется в рекомбинации ДАП и участвует, кроме того, в свободносвязанных переходах. Аналогично и связанные электроны могут рекомбинировать не только в составе ДАП, но и со свободными дырками. По нашему мнению, полоса в области  $\hbar\omega \simeq 2.7$  eV (рис. 1, *b, c*) обусловлена рекомбинацией связанного электрона с дыркой в валентной зоне. Положение этой полосы согласуется с энергией  $E_D = 121$  meV, а форма зависит от концентрации свободных электронов. С ростом степени легирования последняя возрастает. Если при низких концентрациях  $n$  величина  $N_{LO}$  удовлетворяет неравенству  $N_{LO} < 1$  и наблюдаются два  $LO$ -фононных повторения (рис. 1, *b*), то с ростом  $n$  происходит смешивание оптических фононов с плазмонами и смещение максимума полосы в длинноволновую область спектра аналогично тому, как это происходит с зеленой полосой в CdS [10].

Алюминий, замещающий цинк, является мелким донором с  $E_n = 26.3$  meV [11]. При высоком уровне легирования донором с  $E_D = 121$  meV может служить междоузельный  $Al_i$ , а акцептором —  $Cu_{Zn}$ . В нелегированных образцах нейтральный акцептор  $Cu_{Zn}$ , являющийся одной из основных неконтролируемых примесей в ZnSe [12], вызывает излучение с максимумом при  $\hbar\omega = 2.35$  eV в результате рекомбинации свободных электронов с дырками на акцепторе  $Cu_{Zn}$ . С ростом степени легирования алюминием в селениде цинка рядом с полосой 2.35 eV (с длинноволновой стороны) появляется полоса излучения ДАП. Мы считаем, что акцептором служит центр свечения на основе атомов Al, замещающих Se в решетке кристалла, а не  $Cu_{Zn}$ . Во-первых, это обусловлено ростом интенсивности излучения в области желто-зеленой полосы с ростом степени легирования ( $\approx$  в 6 раз). Кроме того, как было показано в работах [13,14], отжиг кристаллов ZnSe в расплаве Bi приводит к экстракции меди, а добавка Al в тот же расплав снижает удельное сопротивление образцов. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в образцах ZnSe коэффициент распределения Al между ZnSe и Bi больше единицы. Тогда эволюцию излучательных свойств кристаллов ZnSe:Al с ростом степени легирования можно представить следующим образом. В области слабого легирования и заполнения вакансий цинка происходит рост концентрации центров свечения  $Al_{Zn}$  [2],  $Al_{Zn}-V_{Zn}$  и  $Li_{Zn}-Al_{Zn}$  [11], ответственных за полосы 443.2, 460 и 630 nm. С ростом степени легирования увеличивается концентрация электронов в зоне проводимости и падает сопротивление. В результате экранировки плазмой зонных электронов разрушаются ЭПК и уменьшается их свечение. При высокой степени легирования в результате экранировки мелкие доноры  $Al_{Zn}$  оказываются в ионизованном состоянии, и излучение в области 2.78 eV пропадает. Кроме того, по мере увеличения степени легирования растут концентрации

$Al_i$  и  $Al_{Se}$ , образующие ДАП и ответственные за желто-зеленую полосу в ZnSe, а рекомбинация связанного на доноре  $Al_i$  электрона со свободной дыркой приводит к излучению в области 2.65 eV.

Таким образом, полученные результаты позволяют прийти к выводу о том, что в условиях сильного легирования алюминием последний образует в ZnSe акцепторные центры на основе  $Al_{Se}$  с энергией связи дырки  $E_A = 490 \pm 5$  meV и доноры  $Al_i$  с  $E_D = 120 \pm 5$  meV. Рекомбинация ДАП и свободных электронов с дырками на акцепторах ответственна за желто-зеленую полосу, а перераспределение интенсивности излучения между этими двумя процессами приводит к трансформации спектров в соответствии с экспериментальными данными.

## Список литературы

- [1] Оптические свойства полупроводников / В.И. Гавриленко, А.М. Греков, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Наук. думка, Киев (1987). 208 с.
- [2] I.S. Park, C.R. Geesner, B.K. Shin. Appl. Phys. Lett. **21**, 567 (1972).
- [3] I.C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, P. Ged, P. Henoc, I.P. Noblanc. J. Appl. Phys. **46**, 8, 3549 (1975).
- [4] В.С. Вавилов, Ву Зоан Мьен, Г.Н. Иванова, Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич, М.В. Чукичев. ФТТ **26**, 5, 1457 (1984).
- [5] А.В. Симашкевич, К.Д. Сушкевич. Изв. АН РМ. Физика и техника, 2(8), 28 (1992).
- [6] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, Э.А. Сенокосов, Л.Э. Чиботару, М.В. Чукичев. ФТТ **33**, 1, 63 (1991).
- [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] F.E. Williams. J. Phys. Chem. Sol. **12**, 1, 265 (1960).
- [9] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak, Phys. Rev. **140**, 1A, A202 (1965).
- [10] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, М.В. Чукичев, О.М. Шаповал, А.З. Ававдех, Р.Р. Резванов. ФТП **28**, 12, 2134 (1994).
- [11] I.L. Merz, K. Nassau, I.W. Shiever. Phys. Rev. **B8**, 1, 211 (1975).
- [12] I.L. Patel, I.I. Davis, I.E. Nigholls. J. Phys. **C14**, 5545 (1981).
- [13] К.Д. Сушкевич, А.В. Симашкевич, А.В. Коваль. ФТП **23**, 4, 737 (1989).
- [14] А.В. Симашкевич, К.Д. Сушкевич, А.С. Король, Р.Р. Резванов, М.В. Чукичев. Изв. АН РМ. Физика и техника, 2(14), 21 (1994).