

## Рекомбинация донорных экситонов никеля в твердых растворах $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y:\text{Ni}$

© В.И. Соколов, О.В. Долженков

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

(Получена 14 июля 1997 г. Принята к печати 26 октября 1997 г.)

Обнаружена сильная зависимость бесфононной линии донорного экситона  $\text{Ni } [d^7e]$  и ее колебательных повторений в спектре электропоглощения от состава твердого раствора  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y:\text{Ni}$  ( $y \leq 20\%$ ). Это трактуется в рамках модели адиабатического потенциала как взаимодействие  $d^7$ -конфигурации с ближайшим окружением и "туннельной" безызлучательной рекомбинацией  $[d^7e] \rightarrow (d^8)^*$  с использованием представления о промежуточном виртуальном  $\{d^8\}^*$ -состоянии.

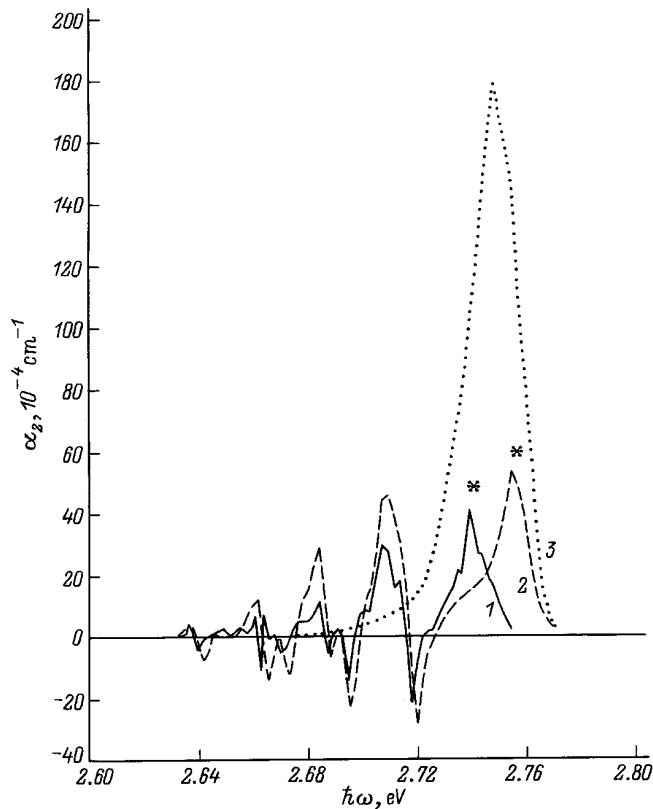
В соединениях II–VI атомы Ni изовалентно замещают атомы II группы и имеют  $d^8$ -конфигурацию. Переходы между многоэлектронными энергетическими состояниями в этой конфигурации проявляются в спектрах поглощения и фотолюминесценции. Для  $\text{ZnSe}:\text{Ni}$  также наблюдаются водородоподобные состояния Ni на крае полосы фотоионизации Ni  $d^8 \rightarrow [d^9h]$  (акцепторный экситон — АЭ) и в глубине полосы фотоионизации Ni  $d^8 \rightarrow [d^7e]$  (донорный экситон — ДЭ) [1]. Бесфононные переходы, связанные с АЭ и ДЭ Ni в соединениях II–VI, очень сильно зависят от температуры, что отмечалось многими авторами и исследовано более детально в спектрах электропоглощения (ЭП) для  $\text{CdS}:\text{Ni}$  [2] и в спектрах возбуждения внутрицентральной фотолюминесценции  $\text{ZnS}:\text{Ni}$  [3]. В данной работе сообщается о сильном влиянии разупорядочения твердого раствора  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y:\text{Ni}$  на бесфононные переходы, связанные с ДЭ Ni.

Спектры ЭП регистрировались обычно [1] на образцах твердых растворов  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y:\text{Ni}$ , полученных из расплава, в области составов, соответствующих  $0.01 \leq y \leq 20\%$ , при температурах 4.2 и 77 К, в диапазоне электрических полей  $5 \div 20$  кВ/см. Концентрация Ni составляла ориентировочно  $(1 \div 3) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. На рис. 1, 2 представлены спектры ЭП для трех образцов из указанного диапазона составов. Спектры ЭП для этих образцов обусловлены влиянием электрического поля на бесфононную линию ДЭ Ni (2.64 эВ), ее колебательные повторения и линию свободного экситона, что следует из определенной трансформации этих спектров с ростом содержания серы в твердом растворе, температуры и амплитуды переменного электрического поля  $E_M$ . Спектр ЭП для образца с  $y = 0.05\%$  при 4.2 К очень похож на спектр ЭП  $\text{ZnSe}:\text{Ni}$ , но пики уменьшены и слегка размыты. Спектр состоит из бесфононной линии ДЭ Ni (2.64 эВ), ее колебательных повторений и большого положительного пика за счет влияния электрического поля на линию свободного экситона. Для образца с  $y \simeq 1\%$  при 4.2 К пики размыты еще больше и слегка смещены в сторону больших энергий. При 77 К регистрируется только большой положительный пик, обусловленный влиянием электрического поля на линию свободного экситона. Весьма радикально изменяется спектр ЭП для

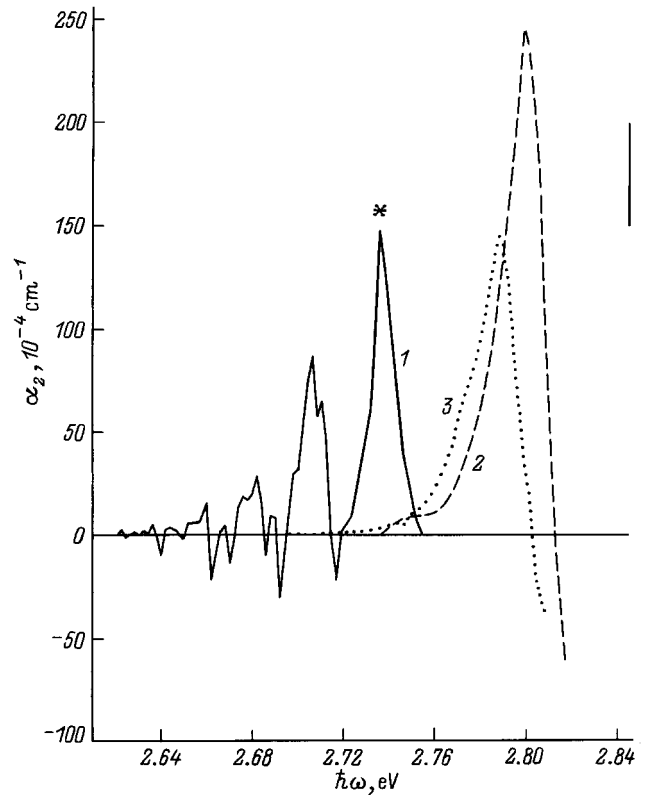
образца с  $y \simeq 12\%$  при 4.2 К. Наблюдается только большой положительный пик, смещенный в сторону больших энергий в соответствии с ростом ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Уменьшение амплитуды этого пика свидетельствует о некотором уширении линии свободного экситона для этого состава твердого раствора. Бесфононная линия ДЭ Ni, ее первые колебательные повторения не наблюдаются. Слабая особенность на низкоэнергетичной стороне большого пика может быть объяснена как проявление наиболее интенсивных повторений бесфононной линии ДЭ Ni, так как она исчезает при 77 К. Линия свободного экситона для этого образца хорошо наблюдается в спектре отражения при 77 К. Ее положение ( $\hbar\omega = 2.845$  эВ) позволяет достаточно надежно оценить состав твердого раствора. Спектр ЭП для образца с  $y = 20\%$  состоит из положительного пика с энергией максимума, обусловленной влиянием поля на линию свободного экситона, положение которой определено по характерному спаду в спектре отражения при 77 К.

Из разнообразных изменений спектра ЭП с ростом  $y$  только отметим очевидное ослабление бесфононной линии ДЭ Ni. Оно обусловлено уширением бесфононной линии ДЭ Ni, в результате чего линия и ее первые колебательные повторения для образцов с  $y$  в области 10% становятся ненаблюдаемыми. Такая резкая зависимость интенсивности линии от состава твердого раствора контрастирует со слабой зависимостью линии свободного экситона от состава твердого раствора  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y:\text{Ni}$  в наших спектрах электропоглощения и отражения, а также в спектрах фотолюминесценции [4], и линии АЭ N (А-линия) в твердых растворах  $\text{GaP}_{1-y}\text{As}_y:\text{N}$  [5]. Таким образом, мы можем констатировать, что водородоподобные возбужденные состояния Ni в твердых растворах II–VI значительно сильнее зависят от состава твердого раствора по сравнению с состояниями свободного экситона и водородоподобными возбужденными состояниями простых изоэлектронных примесей, что во многом похоже на резкое различие влияния температуры на бесфононную линию ДЭ Ni, с одной стороны и на линию свободного экситона и А-линию в  $\text{GaP}:\text{N}$ , с другой стороны.

Уширение бесфононной линии ДЭ Ni может быть обусловлено влиянием разупорядочения твердого раствора как на водородоподобные состояния, так и на  $d$ -оболочку. Флуктуационный рельеф дна зоны проводимости, на наш взгляд, не объясняет столь сильное влияние разупорядочения твердого раствора на водородоподобные возбужденные состояния примесного атома Ni. Линия свободного экситона, хорошо наблюдаемая для твердых растворов с  $y = 12$  и 20% в спектрах отражения и электропоглощения, должна испытывать уширение за счет флуктуаций как вершины валентной зоны ( $\Delta E_v$ ), так и дна зоны проводимости ( $\Delta E_c$ ). Линия ДЭ Ni уширяется только за счет флуктуации дна зоны проводимости, что значительно слабее, так как в твердом растворе  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y:\text{Ni}$  изменение  $\Delta E_c$  составляет 1/3 от изменения  $\Delta E_v$ , а масса электрона меньше массы тяжелой дырки ( $0.17m_0$  и  $0.70m_0$ ) [6]. Уширение уровня  $(0/+)$ , т. е. сдвиг состояний  $d^8$ - и  $d^7$ -конфигураций за счет крупномасштабных флуктуаций, маловероятно. Образование заметной доли кластеров  $\text{NiSe}_4\text{S}_1$  должно привести к появлению новой бесфононной линии ДЭ Ni аналогично появлению нескольких А-линий в соответствии с разным числом атомов As во второй координационной сфере



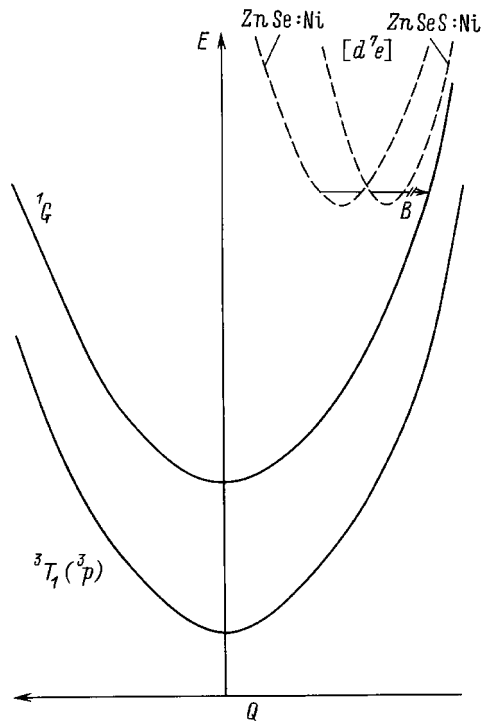
**Рис. 1.** Спектральная зависимость амплитуды второй гармоники  $\alpha_2$  электропоглощения для образцов с  $y = 0.05\%$  (1) и  $y \approx 1\%$  (2, 3). Режимы измерения: 1 —  $T = 4.2\text{ K}$ ,  $F_m = 10\text{ кВ/см}$ ; 2 —  $T = 4.2\text{ K}$ ,  $F_m = 14\text{ кВ/см}$ ; 3 —  $T = 77\text{ K}$ ,  $F_m = 16.1\text{ кВ/см}$ . Положительные пики, отмеченные звездочкой, уменьшены в 10 раз.



**Рис. 2.** Спектральная зависимость амплитуды второй гармоники  $\alpha_2$  электропоглощения для образцов с  $y = 0.05\%$  (1) и  $y \approx 12\%$  (2, 3). Режимы измерения: 1 —  $T = 4.2\text{ K}$ ,  $F_m = 15\text{ кВ/см}$ ; 2 —  $T = 4.2\text{ K}$ ,  $F_m = 21.4\text{ кВ/см}$ ; 3 —  $T = 77\text{ K}$ ,  $F_m = 21\text{ кВ/см}$ . Положительный пик, отмеченный звездочкой, уменьшен в 10 раз; вертикальная прямая справа показывает положение линии свободного экситона для образца с  $y \approx 12\%$  при 77 K.

для твердых растворов  $\text{GaP}_{1-y}\text{As}_y:\text{N}$  [5]. В твердых растворах  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y:\text{Ni}$  появление новых бесфононных линий ДЭ Ni не обнаружено.

Резкое уменьшение амплитуды пиков ДЭ Ni с ростом  $y$  в области малых значений  $y$  может быть понято как результат уменьшения времени жизни ДЭ Ni, что описывается в модели адиабатического потенциала, аналогично сильной температурной зависимости [1,2]. На рис. 3 представлены конфигурационные диаграммы для двух возбужденных состояний конфигурации  $d^8$  и для состояния ДЭ Ni [ $d^7e$ ]. Бесфононная линия ДЭ Ni обусловлена переходами под влиянием кванта света  $\hbar\omega_d$  в нулевое электронно-колебательное состояние на дне адиабатического потенциала для ДЭ Ni (переход  $d^8 + \hbar\omega_d \rightarrow [d^7e]$ ) [1]. В твердом растворе  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y:\text{Ni}$  для малых  $y$  в основном все атомы Ni находятся в окружении четырех атомов Se и доля кластеров  $\text{NiSe}_3\text{S}_1$  незначительна. С ростом  $y$  происходит систематическое уменьшение постоянной решетки  $a$  в соответствии с законом Vegarda  $a = a_0 - ky$ , что приводит к дополнительному изменению расстояния примесь-ближайшее окру-



**Рис. 3.** Конфигурационные кривые для  $d^8$ -состояний иона  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y : \text{Ni}$  и для состояний ДЭ Ni  $[d^7e]$  в  $\text{ZnSe} : \text{Ni}$  и  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y : \text{Ni}$ . Схематически показано смещение кривой для ДЭ Ni вправо с ростом  $y$ . Стрелка в точке  $B$  показывает туннельный переход из состояния ДЭ Ni в состояние  $d^8$ -конфигурации.

жение для всех кластеров  $\text{NiSe}_4$ . Конфигурационная кривая для состояния  $[d^7e]$  будет смещаться относительно кривых для возбужденных состояний  $d^8$ -конфигурации (рис. 3), так как  $d^7$ -конфигурация, соответствующая иону  $\text{Ni}^{3+}$ , более чувствительна к смещению ионов ближайшего окружения. Мы считаем, что со сдвигом усиливается процесс, который мы называем "туннельной" аннигиляцией ДЭ Ni. В точке  $B$  происходит трансформация  $[d^7e] \rightarrow \{d^8\}^*$  в одно из возбужденных состояний  $d^8$ -конфигурации без изменения координаты  $Q$ . Эта трансформация может быть вызвана членами неадиабатичности, содержащими производные от электронной волновой функции по нормальной координате. С ростом  $y$  крутизна кривой для  $[d^7e]$  нарастает и соответствующие производные увеличиваются тоже. После трансформации происходит перестройка ближайшего окружения и промежуточное виртуальное состояние  $\{d^8\}^*$  превращается в нормальное возбужденное состояние  $(d^8)^*$  конфигурации  $d^8$ . Результирующий переход изображен стрелкой на рис. 3, после чего начинается колебательная релаксация по конфигурационной кривой для  $(d^8)^*$ -состояния. Промежуточное виртуальное состояние  $\{d^8\}^*$  можно рассматривать аналогично промежуточному состоянию в зоне проводимости для описания непрямых переходов в Ge, Si.

Таким образом, в работе показано сильное влияние разупорядочения твердого раствора  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y : \text{Ni}$  на бесфонную линию ДЭ Ni  $[d^7e]$ , которое реализуется через  $d^7$ -конфигурацию при изменении постоянной решетки с ростом  $y$  твердого раствора, а не через электрон на водородоподобной орбите, что соответствует идеям работ [7,8]. Это влияние вызывает туннельный переход  $[d^7e] \rightarrow (d^8)$  в модели конфигурационных кривых. Новое по сравнению с [2] состоит в использовании представления о промежуточном виртуальном состоянии  $\{d^8\}^*$ . Очень сильная зависимость  $d^7$ -конфигурации от ближайшего окружения может быть потенциально полезна для исследования локальных неоднородностей твердых растворов соединений II-VI, легированных Ni [1].

Авторы выражают благодарность А. Цунгеру за полезное обсуждение проблемы  $3d$ -примесей в твердых растворах полупроводников.

## Список литературы

- [1] В.И. Соколов. ФТП, **28**, 545 (1994).
- [2] В.И. Соколов, А.Н. Мамедов. Письма ЖЭТФ, **43**, 187 (1986).
- [3] R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser. Phys. Rev., **48**, 8672 (1993).
- [4] P.N. Newbury, K. Shahzad, J. Petruzzello, D.A. Cammack. J. Appl. Phys., **66**, 4950 (1989).
- [5] Г.Ф. Глинский, М.В. Лупал, И.И. Парфенов, А.Н. Пихтин. ФТП, **26**, 644 (1992).
- [6] Н.Н. Аблязов, М.Е. Райх, А.Л. Эфрос. ФТТ, **25**, 353 (1983).
- [7] К.А. Кикоин, В.И. Соколов, В.Н. Флеров, В.В. Черняев. ЖЭТФ, **83**, 2335 (1992).
- [8] В.И. Соколов, Т.П. Суркова. ФТТ, **29**, 2938 (1987).

Редактор Л.В. Шаронова

## Recombination of Ni donor excitons in $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y : \text{Ni}$ solid solutions

V.I. Sokolov, O.V. Dolzhenkov

Institute of Metal Physics,  
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
620219 Ekaterinburg, Russia

**Abstract** Strong dependence of Ni donor exciton line and its vibration replicas on the composition of  $\text{ZnSe}_{1-y}\text{S}_y : \text{Ni}$  solid solutions has been discovered. Experimental results have been interpreted in the framework of the adiabatic potential model as a result of interaction of a  $d^7$  configuration with the nearest environment and the "tunnel" nonradiative  $[d^7e] \rightarrow (d^8)$  recombination with using an idea of an intermediate virtual state  $\{d^8\}^*$ .

Fax: (3432) 745-244 (V.L.Sokolov)

E-mail: Optics@ifm.e-burg.su (V.L.Sokolov)