

ЭФФЕКТЫ ДЕФОРМАЦИИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО КРАЯ ДЕФЕКТАМИ В ДВУХФОТОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

*Р. Балтрамеюнас, В. Гаврюшин, Г. Рачюкайтис, А. Казлаускас,
В. Д. Рыжиков, Е. В. Марков, В. А. Теплицкий,
М. А. Каменский, В. В. Смирнов*

Прикраевая область зонных состояний кристаллов имеет исключительное влияние на формирование их утилитарных оптоэлектронных свойств, одновременно являясь наиболее чувствительной к наличию нарушений кристаллической структуры. Поэтому актуален поиск методов выявления искажений вида функций плотности зонных состояний вблизи края межзонного поглощения реальных кристаллов, например, в связи с изучением проблемы локализации экситонов флуктуационным потенциалом в твердых растворах [1], влияния реабсорбции на формирование спектров излучения полупроводниковых лазеров и т. п. Ниже показаны перспективы и специфика применения для таких целей «дефектоскопии края зон» методов спектроскопии двухфотонного поглощения (ДФП) [2-4]. Этот аспект ДФП до сих пор оставался вне внимания.

Спектроскопия ДФП реализуется в области прозрачности кристаллов, двухфотонные потери крайне малы ($< 1 \text{ см}^{-1}$) вплоть до оптического пробы, имеют сугубо объемный характер. Это определяет специфику ДФП, обсуждавшуюся в [3, 4]: исключение влияния эффектов поверхности и ее дефектов, а также отсутствие влияния ДФП в мелкие состояния дефектов и примесей и экспоненциальных «хвостов Урбаха». В ДФП, как правило, запрещены по симметрии [2] основные $1s$ -состояния экситонов, в фоне которых «тонут» межзонные однофотонные переходы. Таким образом, двухфотонную спектроскопию объемных кристаллов можно рассматривать как альтернативный аналог однофотонной для тонких образцов [5, 6], однако вне влияния $1s$ -экситонов и с «запрещенным» характером переходов.

Ниже предлагается другой важный для обсуждаемой проблемы аспект: запрещенный характер ДФП позволяет не только вплотную приблизиться к фундаментальному краю в объемных кристаллах, но и способствует выявлению именно возмущенных дефектами зонных состояний, для которых запрет по симметрии и четности снимается, так же как и по квазиимпульсу. Перечисленное способствует новому применению спектроскопии ДФП для прямого изучения эффектов деформации края зон дефектами.

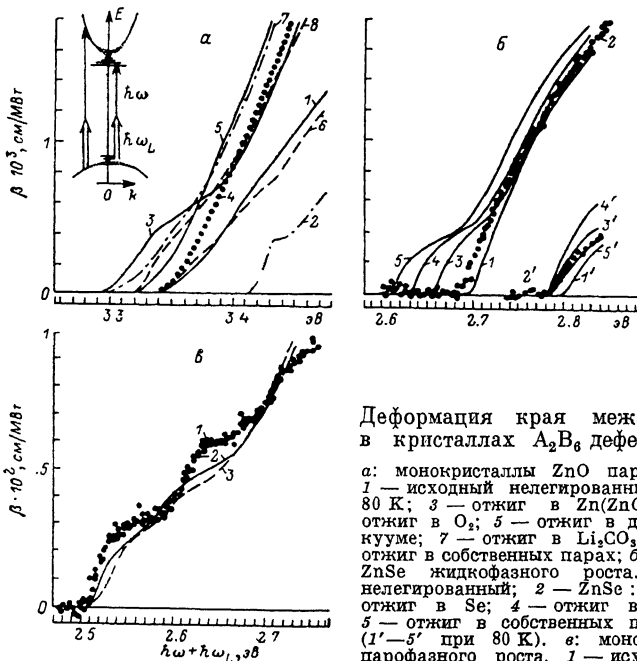
Исследовалось фотоиндуцированное поглощение [2, 7-9] в широкозонных полупроводниках A_2B_6 , подверженных различной термообработке, влияющей на стехиометрию и содержание точечных дефектов. Методом анализа спектров и световосприимчивостных зависимостей, измеряемых при разных задержках относительно модулирующего лазерного импульса ($\hbar\omega = 1.17 \text{ эВ}$, $\Delta t_L = 40 \text{ нс}$, $I_L = 30 \text{ МВт/см}^2$), производилось разделение вкладов безынерционного ДФП и примесно-дефектных компонент лазерной модуляции двухступенчатого поглощения (ЛМ ДСП) [7-9]. Из анализа последних определялись параметры и концентрация оптически активных дефектов [7].

На рисунке приведены длинноволновые части спектров ДФП в кристаллах ZnO (а), $ZnSe$ (б) и CdS (в) — исходных, отожженных в парах компонент и диффузионно легированных. Край ДФП локализуется в существенно более коротковолновой области (более чем на 150 мэВ за краем Урбаха), согласуясь с энергией запрещенной зоны E_g (300 К) из спектров отражения [10]. Вид спектров зависит от технологической предыстории кристаллов.

В цинксодержащих соединениях (а и б), «насыщенных» межузельными дефектами типа собственных Zn_i ($ZnO : Zn$, $ZnSe : Zn$) и примесных

$\text{Li}_i(\text{ZnO})$, наблюдаясь искажения спектров ДФП в виде длинноволновых сдвигов («полочек») до 50 мэВ в ZnO и 90 мэВ в ZnSe , однако охватывающих лишь прикраевую область. Степень деформации края ДФП коррелирует с проявлением сравнительно мелких доноров Zn_i и Li_i в спектроскопии ЛМ ДСП и люминесценции экситон-примесных комплексов (4.2 К).

Кристаллы ZnO характеризуются сверхстехиометрическим избытком цинка в межузельной форме Zn_i [11], которому препятствует восстановительный отжиг в кислороде, поэтому степень дефектности после такой термообработки практически не меняется (кривые 4 и 6 на рисунке, а). Отжиг в Zn способствует ухудшению стехиометрии и дефектности ZnO (кривая 3), а легирование литием — росту содержания межузельных центров Li_i (кривая 7), так как их вхождению в форме замещения Li_{Zn} (глубокие акцепторы) препятствует тот же избыток цинка [11].



Деформация края межзонного ДФП в кристаллах A_2B_6 дефектами решетки

а: монокристаллы ZnO парофазного роста. 1 — исходный нелегированный, 300 К; 2 — 80 К; 3 — отжиг в $\text{Zn}(\text{ZnO}:\text{Zn})$; 4, 6 — отжиг в O_2 ; 5 — отжиг в динамическом вакууме; 7 — отжиг в $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{ZnO}:\text{Li})$; 8 — отжиг в собственных парах; б: монокристаллы ZnSe жидкофазного роста. 1 — исходный нелегированный; 2 — $\text{ZnSe}:\text{Te}$ (1 %); 3 — отжиг в Se ; 4 — отжиг в $\text{Zn}(\text{ZnSe}:\text{Zn})$; 5 — отжиг в собственных парах. $T=300$ К (1'—5' при 80 К). в: монокристаллы CdS парофазного роста. 1 — исходный, 2 — $\text{CdS}:\text{S}$, 3 — $\text{CdS}:\text{Cd}$. $T=300$ К.

В ZnSe (б) деформация края ДФП еще более явно выявляется при термообработке, причем также преимущественно в обогащенных цинком кристаллах: после отжигов в парах Zn (кривая 4) и в вакуумированной запаянной ампуле (5), приводящих к удалению Se [12]. Изовалентно легированный $\text{ZnSe}:\text{Te}$ ($\text{Te}\approx 1\%$; кривая 2) слабо отличается от исходного (1) по спектрам ДФП, что согласуется с фактом вхождения Te лишь в форме замещения Se [9]. Полагаем, что в халькогенидах цинка избыток Zn хорошо растворим и входит в виде неассоциированного межузельного Zn_i вплоть до концентраций 10^{18} см^{-3} , образуя сравнительно мелкие доноры (0.1—0.2 эВ).

Термообработка чистых парофазных образцов CdS приводила к существенным отклонениям стехиометрии согласно видоизменениям спектров люминесценции экситон-примесных комплексов. Однако это не проявлялось в спектрах ДФП (см. рисунок, в),¹ как и в исходно нестехиометрических $\text{CdS}:\text{Cd}$, так и в сильно легированных донорной примесью замещения $\text{CdS}:\text{Ga}$. По-видимому, это определяется слабой растворимостью Cd в CdS , а рост сверхстехиометрического избытка Cd приводит к насыщению концентрации Cd , (на уровне 10^{15} — 10^{16} см^{-3} , согласно данным ЛМ

¹ Некая плавная структура на спектрах рисунок а, в определяется расщеплением валентной зоны.

ДСП), за счет их ассоциации в кластеры $[Cd_i]_n$, как показано в [12, 13], вплоть до металлических вкраплений [14]. Ассоциаты $[Cd_i]_n$ образуют глубокие уровни безызлучательной рекомбинации [12, 13], ухудшающие фоточувствительность и излучательные свойства, что наблюдалось и нами, однако одновременно и ограничивают максимальную концентрацию неассоциированных центров Cd_i , наиболее влияющих на деформацию края зон. Кластеризация, таким образом, играет роль геттерирования Cd_i дефектов.

Локальные нарушения решетки с ростом концентрации приводят к взаимной нормировке энергетических и мелких дефектных состояний [1, 15, 16], приводящей к их энергетическому «смыканию» и взаимной неразличимости в макрообъемах. На основе представленного полагаем, что межузельные центры приводят к такого типа деформации зон при значительно меньших концентрациях, чем химические примеси замещения.

В заключение отметим, что симметрично-запрещенный характер межзонного двухфотонного поглощения и его нечувствительность к ряду прикраевых явлений (ДФП мелкими примесями, $1s$ -экситонами и в их «урбатовские хвосты»), во-первых, позволяют максимально приблизиться к краю фундаментальных переходов, во-вторых, способствуют выявлению возмущенных дефектами зонных состояний, для переходов в которые снимается запрет как по симметрии, так и по импульсу. Правила отбора нарушаются эффектами локализации, в частности квантовой неопределенностью импульса и электрон-фононным взаимодействием, усиливающимися с ростом локализации состояний, т. е. для наиболее возмущенных дефектами (см. вставку на рисунке, а). Данные эффекты непропорционально увеличивают вклад в ДФП-спектры тех их участков вблизи края, которые формируются возмущенными зонными состояниями. Таким образом, двухфотонная спектроскопия имеет преимущества для прямого изучения влияния дефектов на формирование зонных состояний, что важно для физики неупорядоченных кристаллов [15, 16].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Резницкий А. И., Пермогоров С. А., Наумов А. Ю. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1988. Т. 52. № 4. С. 691—696.
- [2] Балтрамеюнас Р., Вайткус Ю., Вицакас Ю., Гаврюшин В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1982. Т. 46. № 8. С. 1442—1451.
- [3] Шаблаев С. И., Данишевский А. М., Субашиев В. К., Бабашкин А. А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 4. С. 1140—1146.
- [4] Шаблаев С. И., Данишевский А. М., Субашиев В. К. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1981. Т. 45. № 8. С. 1490—1495.
- [5] Roth A. P., Webb J. B., Williams D. F. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 7836—7839.
- [6] Батыев Э. Г., Пусеп Ю. А., Синюков М. П. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1175—1179.
- [7] Балтрамеюнас Р., Гаврюшин В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1989, Т. 25. № 11. С. 1824—1831.
- [8] Балтрамеюнас Р., Баубинас Р., Вайткус Ю., Гаврюшин В., Рачюкайтис Г. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 371—378.
- [9] Балтрамеюнас Р., Гаврюшин В., Рачюкайтис Г., Рыжиков В. Д., Кубертавичюс В., Казлаускас А. // ФТП. 1988. Т. 22. № 7. С. 1163—1170.
- [10] Соболев В. В., Донецких В. И., Загайнов Е. Ф. // ФТП. 1978. Т. 12. № 6. С. 1089—1093.
- [11] Кузьмина И. П., Никитенко В. А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984.
- [12] Шейнкман М. К., Корсунская Н. Е. Физика соединений A_2B_6 . М.: Наука, 1986. С. 109—145.
- [13] Бурлак А., Игнатов А., Сердюк В., Фурлей А. // ФТП. 1986. Т. 20. № 9. С. 1713—1718.
- [14] Акимова Н. В., Козловский В. И. и др. // Тр. ФИАН. 1987. Т. 177. С. 142—171.
- [15] Шкловский Б. И., Эфрос А. П. // ФТП. 1970. Т. 4. № 2. С. 305—312.
- [16] Иванов М., Погорелов Ю. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 1010—1031; 1977. Т. 72. С. 2198—2200.

Вильнюсский университет
им. В. Капсукаса

Поступило в Редакцию
9 августа 1989 г.
В окончательной редакции
24 июля 1990 г.