

СТАЦИОНАРНАЯ И РАЗРЕШЕННАЯ ВО ВРЕМЕНИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФОСФИДА КАДМИЯ

Арушанов Э. К., Кулюк Л. Л., Натепров А. Н.,
Радауцан С. И., Шемякова Т. Д., Штанов А. А.

Исследованы температурные зависимости ($T=40\div 300$ К) спектров стационарной фотолюминесценции монокристаллов фосфида кадмия с концентрацией электронов $N_e=(1\div 20)\times 10^{17}$ см⁻³. С помощью нелинейно-оптического метода параметрического преобразования частоты ИК излучения в видимый диапазон измерены временные характеристики люминесценции Cd_3P_2 ($\lambda=1.9\div 2.3$ мкм) при импульсном возбуждении ($T\approx 100$ К). Показано, что форма спектров излучения фосфида кадмия определяется двумя рекомбинационными каналами, характерными для сильно легированных вырожденных полупроводников: прямой межзонной рекомбинацией свободных электронов и дырок с постоянной времени спада $\tau_1\approx 3\cdot 10^{-8}$ с (В—В канал) и рекомбинацией с участием дырок, локализованных на состояниях «хвоста» валентной зоны (В—Т канал, $\tau_2\approx 1\cdot 10^{-7}$ с). В образцах, подвергнутых дополнительной термообработке, повышающей на порядок концентрацию N_e , обнаружено значительное увеличение яркости люминесценции, вызванное возгоранием излучения за счет В—Т канала рекомбинации. Обсуждаются зависимости пороговой интенсивности возбуждения и интервала температур, при которых в фосфиде кадмия наблюдалась лазерная генерация, от концентрации ионизированных центров в монокристаллах.

Введение. Первые работы по исследованию люминесценции и лазерной генерации в монокристаллах Cd_3P_2 при возбуждении оптическим излучением [1, 2] и электронным пучком [3] показали, что фосфид кадмия является весьма перспективным полупроводниковым материалом для создания источников когерентного ИК излучения с длиной волны $\lambda\approx 2.1$ мкм. В [4] была установлена корреляция между длиной волны генерации ($\lambda_T=2.11\div 2.17$ мкм, $T=135$ К) и концентрацией свободных носителей заряда N_e в нелегированных кристаллах Cd_3P_2 . Сдвиг λ_T в область больших длин волн до $\lambda_T=2.45$ мкм осуществлен в твердых растворах $Cd_3(As_xP_{1-x})_2$, по составу близких к фосфиду кадмия ($x\leq 0.1$) [5].

Основной целью перечисленных работ являлось получение лазерной генерации, при этом накачка осуществлялась в импульсном режиме, обеспечивающем высокие уровни возбуждения, но затрудняющем изучение формы спектров стационарной люминесценции, наиболее удобных с точки зрения их теоретического описания.

Не проводились также исследования кинетики рекомбинационного излучения в фосфиде кадмия.

В настоящей работе приводятся результаты исследования стационарной фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов Cd_3P_2 в интервале температур 40—300 К при низких уровнях возбуждающего излучения. Изучены временные характеристики ФЛ фосфида кадмия при $T=100$ К. Интерпретация экспериментальных результатов дана в рамках модели излучательной рекомбинации в сильно легированных полупроводниках, предложенной авторами [6].

Образцы и техника эксперимента. Исследовались монокристаллы Cd_3P_2 n -типа проводимости с концентрацией электронов $N_e\approx(1\div 20)\cdot 10^{17}$ см⁻³ и подвижностью $\mu_e\approx 2\cdot 10^4$ см²/В·с (77 К), выращенные по сублимационной методике из паровой фазы [7]. В процессе роста дополнительного легирования монокри-

сталлов не проводилось, различная концентрация N_e достигалась изменением температуры в зоне осаждения. Ряд образцов был подвергнут отжигу при температуре 400°C в течение нескольких часов с последующей закалкой в жидком азоте, что приводило к росту N_e примерно на порядок.

Монокристаллы Cd_3P_2 , имеющие форму призм квадратного сечения с типичными размерами $1 \times 1 \times 5$ мм и зеркальные естественные грани, устанавливались в терморегулируемый оптический криостат.

Возбуждение стационарной ФЛ производилось гелий-неоновым лазером ЛГ-126 ($\lambda_{\text{В1}} = 1.15$ мкм). Плотность мощности сфокусированного на образец возбуждающего излучения не превышала $P_{\text{В1}} \approx 2$ Вт/см².

Регистрация спектрального состава исследуемого излучения осуществлялась монохроматором SPM-2 с дифракционной решеткой, охлаждаемым фото-сопротивлением на основе PbS, и стандартной системой синхронного детектирования.

Для получения разрешенных во времени спектров ИК люминесценции полупроводников в области спектра $1.5\text{--}2.6$ мкм нами использован метод параметрического преобразования частоты ИК излучения $\omega_{\text{ФЛ}}$ в сигнал видимого диапазона $\omega_{\text{с}}$ при взаимодействии с мощной волной накачки $\omega_{\text{Н}}$ в нелинейной среде [8, 9]. Подробное описание экспериментальной установки приводится в работе [10].

Источником излучения накачки служил АИГ: Nd⁺³-лазер с удвоением частоты, работающий в режиме модуляции добротности резонатора ($\lambda_{\text{Н}} = 0.532$ мкм, $\tau_{\text{Н}} \approx 15$ нс). Люминесценция образцов возбуждалась излучением основной частоты второго аналогичного лазера ($\lambda_{\text{В2}} = 1.064$ мкм, $\tau_{\text{В2}} \approx 20$ нс). Излучение ФЛ фокусировалось в объем нелинейного кристалла (LiIIO_3) коллинеарно с лучом накачки. Ориентация нелинейного кристалла обеспечивала выполнение условий синхронного взаимодействия падающих волн, при которых генерируется волна суммарной частоты ($\omega_{\text{с}} = \omega_{\text{ФЛ}} + \omega_{\text{Н}}$), лежащая в области максимальной чувствительности ФЭУ с сурьмяно-цезиевым фотокатодом ($\lambda_{\text{с}} \approx 0.42\text{--}0.44$ мкм). Излучение суммарной частоты отрезалось от мощной накачки стеклянными фильтрами и дисперсионными элементами и регистрировалось с помощью ФЭУ-79 и импульсной системы детектирования с применением бокскаринтегратора ВСІ-280 (ГДР).

Сканирование спектра излучения ФЛ осуществлялось перестройкой частоты синхронизма пошаговым поворотом нелинейного кристалла. Спектральное разрешение определялось расходимостью луча накачки и составляло около 40 \AA . Чувствительность системы позволяла уверенно регистрировать сигналы мощностью 10^{-9} Вт.

Для получения разрешенных во времени спектров была введена регулируемая электронная задержка импульса излучения накачки ($\lambda_{\text{Н}}$) по отношению к импульсу с $\lambda_{\text{В2}}$, возбуждающему ФЛ. Интервал между лазерными импульсами контролировался с точностью ~ 2 нс с помощью широкополосного осциллографа С9-4А. При этом временное разрешение системы определялось длительностью импульсов $\tau_{\text{Н}}$ и $\tau_{\text{В2}}$ и составляло $\sim 10^{-8}$ с.

Все полученные экспериментально спектры корректировались с учетом спектральных зависимостей пропускания оптических систем и чувствительности фотоприемника.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены спектры ФЛ образца с концентрацией носителей $N_e = 2.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в интервале температур $40\text{--}300$ К. Как видно из рис. 1, при низкой температуре форма спектра определяется одной элементарной полосой А. С ростом температуры интегральная интенсивность люминесценции падает, в спектре появляется вторая, более коротковолновая полоса В.

Зависимость интенсивности полос А и В от температуры показана на вставке к рис. 1. Погрешность определения интенсивности и положения максимума полосы В возрастает при низких температурах, поскольку ее относительная интенсивность уменьшается. То же относится и к полосе А при высоких температурах. Интенсивность излучения обеих полос убывает с температурой, причем спад коротковолновой полосы слабее, чем длинноволновой. Для данного

образца интенсивность спектральных компонент A и B примерно равна при температуре 130—140 К.

Положение максимумов обеих полос спектров ФЛ с ростом температуры смещается в сторону меньших энергий (рис. 2). При этом максимум полосы A смещается быстрее, чем коротковолновой полосы B , т. е. расстояние между максимумами в спектре увеличивается с температурой. С ростом концентрации N_e наклон зависимостей $\hbar\omega_{\max}^{A,B}(T)$ уменьшается, в то время как для полосы A такой закономерности не наблюдается.

Спектр ФЛ образца, подвергнутого отжигу в вакууме с последующей закалкой ($N_e^{\text{отж}} \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), по отношению к первоначальному (до термообработки $N_e \approx 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) сдвигается в область больших энергий на величину ≈ 30 мэВ.

При этом существенно возрастает интенсивность излучения в области длинноволновой полосы (в 5—6 раз по сравнению с интенсивностью полосы до отжига).

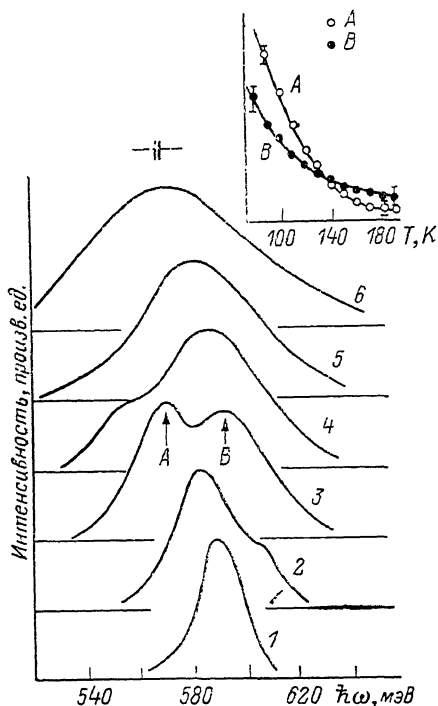


Рис. 1. Спектры стационарной фотолуминесценции монокристалла Cd_3P_2 с концентрацией свободных носителей $N_e = 2.8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при различных температурах.

$T, \text{ K}: 1 - 40, 2 - 80, 3 - 130, 4 - 175, 5 - 195, 6 - 300$. На вставке — температурная зависимость относительной интенсивности спектральных полос A и B .

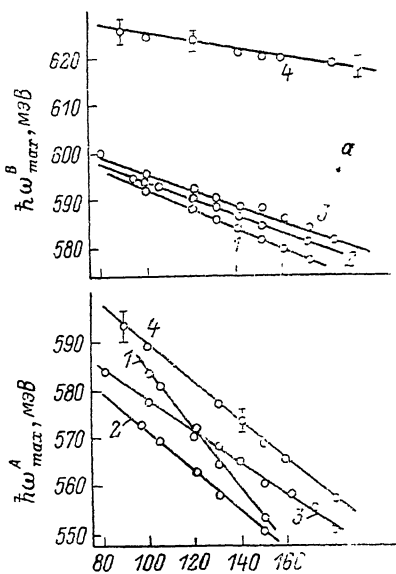


Рис. 2. Зависимость положения максимумов полос B (а) и A (б) от температуры для образцов Cd_3P_2 с различной концентрацией N_e .

$N_e \cdot 10^{-17}, \text{ см}^{-3}: 2 - 1.6, 1 - 2.0, 3 - 2.5, 4 - 10$.

Наряду с увеличением энергий $\hbar\omega_{\max}^A$ и $\hbar\omega_{\max}^B$ после отжига уменьшается наклон зависимостей $\hbar\omega_{\max}^{A,B}$ для полосы B до 0.08 мэВ/К, для полосы A до 0.3 мэВ/К (рис. 2, прямые 4). Из рис. 2 также следует, что относительная интенсивность элементарных полос A и B , формирующих спектр ФЛ фосфида кадмия, с концентрацией свободных электронов в образцах связана неоднозначно.

По сравнению со стационарной люминесценцией временные характеристики рекомбинационного излучения исследовались при существенно больших интенсивностях возбуждения. Плотность мощности в импульсе поддерживалась на уровне 10^3 Вт/см^2 , при котором вынужденное излучение, как правило, не наблюдалось [5].

Типичные спектры рекомбинационного излучения фосфида кадмия в различные моменты времени Δt после окончания действия возбуждающего импульса ($\lambda_{B_2} = 1.064 \text{ мкм}$) представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что в момент действия возбуждающего импульса спектр излучения обладает коротковолновым крылом, медленно спадающим в области высоких энергий. С течением времени интенсивность коротковолнового крыла падает, полуширина спектра умень-

шается, его максимум сдвигается в область меньших энергий. Через время порядка 0.1 мкс положение максимума и полуширина спектра стабилизируются.

На рис. 4, а показана зависимость интенсивности рекомбинационного излучения от времени на частоте, соответствующей максимуму длинноволновой полосы. Видно, что спад интенсивности описывается по крайней мере двумя постоянными времени. При малых временах задержки между возбуждающим и стробирующим импульсами характерное время спада τ_1 составляет около 30 нс (по уровню ϵ) и примерно одинаково в образцах с различной концентрацией носителей. С течением времени спад замедляется, и через $\Delta t \approx 0.1$ мкс (т. е. когда спектр состоит уже из одной полосы) наклон кривых характеризуется существенно большим τ_2 , причем на этом участке кривых наклон зависит от N_e . Так, для образца с $N_e = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в этой области время $\tau_2 = 0.10$ мкс, а при $N_e = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ $\tau_2 = 0.13$ мкс.

Кинетика спада интенсивности рекомбинационного излучения при различных энергиях испускаемого фотона $\hbar\omega$ представлена на рис. 4, б. Отметим, что зависимости, подобные приведенным на рис. 4, наблюдались при исследовании кинетики рекомбинационного излучения в арсениде галлия [11] и обсуждались в обзоре [6].

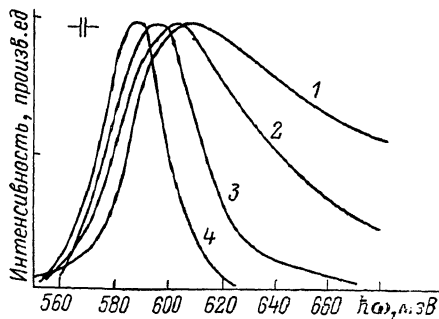


Рис. 3. Разрешенные во времени спектры рекомбинационного излучения в Cd_3P_2 ($N_e = 3.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при различных задержках.

Δt , нс: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 45, 4 — 145.
 $T = 100 \text{ К}$.

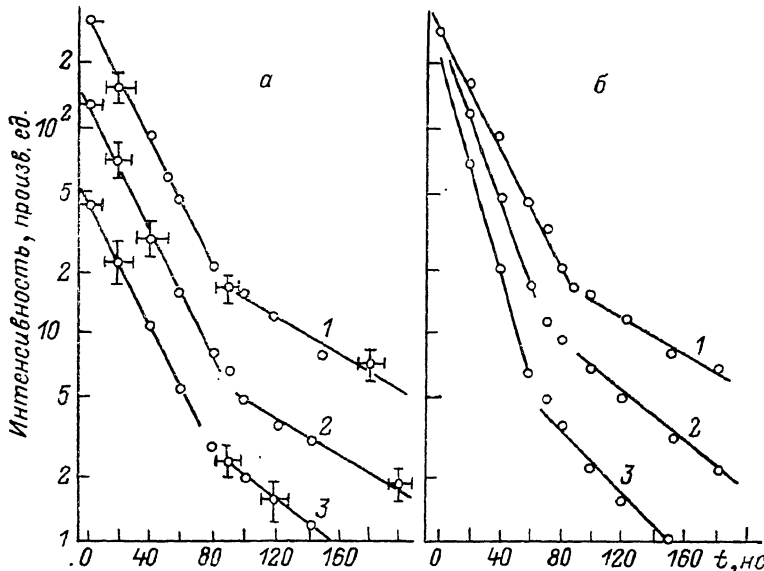


Рис. 4. Кинетика спада интенсивности люминесценции монокристаллов Cd_3P_2 с различной концентрацией N_e (а) и временная зависимость интенсивности излучения образца Cd_3P_2 с $N_e = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при различных энергиях испускаемых фотонов (б).

а) $N_e \cdot 10^{-17}, \text{ см}^{-3}$: 1 — 16, 2 — 5.2, 3 — 1.6. б) $\hbar\omega$, эВ: 1 — 580, 2 — 585, 3 — 590. $T = 110 \text{ К}$.

Фосфид кадмия — прямозонный полупроводник n -типа с концентрацией носителей заряда не ниже $N_e \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (в отсутствие специального легирования компенсирующей примесью меди [7]), причем определяющие величину N_e донорные состояния ионизированы уже при температуре жидкого гелия [12]. Ввиду малой эффективной массы электронов в Cd_3P_2 , составляющей на две зоны проводимости величину $m_e = 0.048 m_0$ [12, 13], условие сильного легирования $N_e a_e^3 > 1$ [14] ($N_e \approx N_e$ — концентрация доноров, $a_e = \pi \hbar^2 / m_e e^2$ —

боровский радиус донорного центра, κ — диэлектрическая проницаемость; в фосфиде кадмия $\kappa = 23$ [15]) выполняется для концентраций, близких к минимально достижимым $N_e \simeq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Уровень Ферми при этом лежит на 20 мэВ выше дна зоны проводимости [16].

В соответствии с теорией краевой люминесценции сильно легированных полупроводников [6, 17] в случае вырождения свободных электронов возможны два основных канала излучательной рекомбинации. Один из них — межзонная рекомбинация свободных электронов с неравновесными свободными дырками в валентной зоне — В—В канал (при слабом уровне возбуждения концентрация неравновесных электронов $n_e \ll N_e$). Относительный вклад этого канала в интегральную люминесценцию может быть преобладающим при высоких температурах. При низких температурах основной вклад в люминесценцию сильно легированного полупроводника n -типа вносит рекомбинация свободных электронов с дырками, локализованными во флуктуационных потенциальных ямах, формирующих «хвост» плотности состояний валентной зоны — канал В—Т. При этом распределение дырок по состояниям «хвоста» не является «квазиравновесным», поэтому в отличие от В—В рекомбинации описание В—Т излучательной рекомбинации в рамках модели «квазиуровней Ферми» неправомерно.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что ФЛ монокристаллов Cd_3P_2 обусловлена обоими вышеуказанными каналами излучательной рекомбинации.

Резкое уменьшение интенсивности A -полосы и увеличение энергетического интервала между максимумами $\hbar\omega_{\text{max}}^A$ и $\hbar\omega_{\text{max}}^B$ с ростом температуры, а также отсутствие корреляции между значением $\hbar\omega_{\text{max}}^A$ и концентрацией электронов N_e дают основания интерпретировать спектральную A -компоненту как результат излучательной рекомбинации с участием локализованных дырок. Экспоненциальный спад интенсивности люминесценции после окончания возбуждающего импульса, смещение максимума спектров в сторону меньших энергий с течением времени и слабая зависимость постоянной времени спада от частоты в длинноволновой области ($\tau_2 \simeq 0.1$ мкс) подтверждают неравновесный характер распределения дырок по локализованным состояниям «хвоста» валентной зоны.

Положение короткоживущей B -компоненты ($\tau_1 \simeq 30$ нс) однозначно зависит от концентрации N_e , как правило, определяет форму спектров люминесценции при высоких (близких к комнатной) температурах и может быть приписано каналу межзонной В—В рекомбинации. В случае наиболее чистых образцов с концентрацией $N_e < 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и высокой подвижностью носителей заряда (различающихся, по-видимому, весьма незначительной степенью компенсации) полоса B является доминирующей и в области низких температур ($T \leq 100$ К). При этом полуширина и форма коротковолнового спада спектров хорошо описываются моделью прямых межзонных переходов в приближении квазиуровней Ферми с учетом непараболичности зоны проводимости [18] и значений параметров энергетических зон, приведенных в [11]. Следует также отметить, что эта модель находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами работ [1, 19] как по форме спектра излучения, так и по относительному положению его максимума и края оптического пропускания при $T = 4.2\text{—}10$ К и $N_e \simeq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [20].

Заключение. При высоких уровнях возбуждения $P_{\text{вз}} \geq 10^4 \text{ Вт/см}^2$ и $T \simeq 100$ К спектральный контур вынужденного излучения в монокристаллах Cd_3P_2 с $N_e \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ также определяется В—Т рекомбинацией. При этом порог лазерной генерации на 1—2 порядка ниже, чем в случае «чистых» образцов с $N_e \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [21]. По-видимому, вследствие того что в работе [2] исследовались именно «чистые» кристаллы, в которых В—В канал преобладал и при низких температурах, лазерное излучение в Cd_3P_2 наблюдалось авторами [2] только при 4.2 К. Лазерная генерация при температурах вплоть до 150 К была получена в результате специального легирования теллуrom [3] или оптимизации условий роста и дополнительной термообработки образцов, обеспечивающих значительное повышение концентрации ионизированных центров в монокристаллах Cd_3P_2 .

Авторы признательны В. П. Грибковскому за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

- [1] Bishop S. G., Moore W. J., Swiggard E. M. // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 15. N 1. P. 12—16.
- [2] Bishop S. G., Moore W. J., Swiggard E. M. // Appl. Phys. Lett. 1970. V. 16. N 11. P. 459—461.
- [3] Курбатов Л. Н., Дирочка А. И., Сяицын Е. В., Шевченко В. Я., Лазарев В. Б., Козлов С. Е. // Квант. электрон. 1976. Т. 3. В. 2. С. 316—320.
- [4] Арушанов Э. К., Кулюк Л. Л., Натепров А. Н., Радауцан С. И., Штанов А. А. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 3. С. 585—588.
- [5] Арушанов Э. К., Кулюк Л. Л., Лукьянова Л. Н., Натепров А. Н., Радауцан С. И., Штанов А. А. // Квант. электрон. 1982. Т. 9. В. 9. С. 1926—1928.
- [6] Леванюк А. П., Осипов В. В. // УФН. 1981. Т. 133. В. 3. С. 427—477.
- [7] Arushanov E. K. // Prog. Cryst. Growth Charact. 1980. V. 3. N 2. P. 211—255.
- [8] Воронин Э. С., Стрижевский В. Л. // УФН. 1979. Т. 127. В. 1. С. 99—133.
- [9] Цернике Ф., Мидвинтер Д. Прикладная нелинейная оптика. М., 1976. 261 с.
- [10] Кулюк Л. Л., Штанов А. А. // Многокомпонентные полупроводники. Кишинев, 1985. С. 130—135.
- [11] Алфёров Ж. И., Андреев В. М., Гарбузов Д. З., Трукан М. К. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 10. С. 2015—2026.
- [12] Jay-Gerin J. P., Aubin M. J., Garon L.-G. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 10. P. 5675—5684.
- [13] Radautsan S. I., Arushanov E. K., Nateprov A. N. // Phys. St. Sol. (a). 1976. V. 35. P. K53—K56.
- [14] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [15] Gelten M. J., van Es C. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1984. V. 17. N 21. P. 3721—3728.
- [16] Gelten M. J., van Lieshout A., van Es C., Blom F. A. P. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1978. V. 11. P. 227—237.
- [17] Леванюк А. П., Осипов В. В. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 6. С. 1058—1068.
- [18] Вилькоцкий В. А., Доманевский Д. С., Каканаков Р. Д., Красовский В. В. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 5. С. 945—954.
- [19] Bishop S. G., Radoff P. L. // Sol. St. Commun. 1971. V. 9. P. 133—136.
- [20] Arushanov E. K., Kulyuk L. L., Lukyanova L. N., Nateprov A. N., Radautsan S. I., Shtanov A. A. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 128. P. 583—589.
- [21] Штанов А. А. // Автореф. канд. дис. Кишинев, 1986.

Институт прикладной физики
АН МССР
Кишинев

Получена 11.03.1988
Принята к печати 26.07.1988