

ISSN 0015-3222

АКАДЕМИЯ
НАУК
СССР

Физика и Техника Полупроводников

66670

Я Н В А Р Ь
1 9 8 1

ТОМ 15
ВЫП. 1



НАУКА
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ

ПЕРЕВІРЕНО
2015 P

ПЕРГІРЕНО
2008 P

УДК 621.315.592

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ДИФОСФИДА КАДМИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

И. С. Горбань, Н. С. Корец, М. Теннакун,
И. И. Тычина, М. В. Чукичев

В области 2.024—2.140 эВ наблюдается структурный спектр излучения, который связан с излучением свободных экситонов и экситонов, локализованных на изоэлектронных примесях, обусловленных, по всем данным, азотом, атомы которого замещают фосфор в узлах кристаллической решетки.

Две линии при энергиях 2.093 и 2.096 эВ наблюдаются в кристаллах *p*-типа и связаны с излучением экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах, а линия 2.095 эВ наблюдается в кристаллах *n*-типа и может быть отнесена к излучению экситонов, локализованных на нейтральных донорах.

Исследовано излучение кристаллов, которые подвергались отжигу в насыщенных парах кадмия. Обнаружена полоса излучения с максимумом при 1.72 эВ, которую можно связать с кадмием, внедренным в междоузлия кристаллической решетки.

Спектры излучательной рекомбинации монокристаллов CdP_2 изучались в ряде работ [1-6]. Оказалось, что при 4.2 К краевая люминесценция имеет выраженную тонкую структуру в области 2.08—2.14 эВ. Эта структура, по мнению авторов [1], обусловлена излучательной рекомбинацией на экситонно-примесных комплексах и донорно-акцепторных парах. Исследование коротковолновых полос излучения 2.00—2.08 эВ при электронном возбуждении в области температур 63—300 К позволило установить, что излучательные переходы связаны с рекомбинацией свободных и связанных экситонов, а также свободных электронно-дырочных пар [2]. При возбуждении электронным пучком в [3] наблюдали две новые полосы излучения 2.141 и 2.150 эВ, которые не наблюдались в спектрах фотолюминесценции при тех же температурах. Их присутствие объясняют излучением свободных экситонов и электронно-дырочных пар [2]. Кроме того, в спектре фотолюминесценции [1] в области 1.82 эВ обнаружена широкая бесструктурная полоса, поведение которой при электронном возбуждении было изучено в [4]. Авторы предполагают, что эта полоса обусловлена центрами, представляющими собой ассоциацию дважды ионизированной вакансии кадмия и однократно ионизированного донора, находящегося в соседних узлах решетки. Считается, что комплекс ведет себя как компенсированный однократно ионизированный акцептор, находящийся вблизи валентной зоны.

Исследование кристаллов ZnP_2 [7] показало, что информативность исследуемых спектров излучения значительно выше, чем это имелось в предпринявшихся ранее исследованиях. Поэтому цель настоящей работы заключалась в детализированном исследовании энергетического спектра и природы центров излучательной рекомбинации в специально нелегированных кристаллах CdP_2 . Использовались монокристаллы, полученные из паровой фазы и стехиометрического расплава, имеющих только неконтролируемые примеси. Отжиг кристаллов в вакууме и парах компонентов проводился при 700—730 К в течение 50 ч. Все исследованные кристаллы, кроме отожженных в насыщенных парах кадмия, имели дырочную прово-

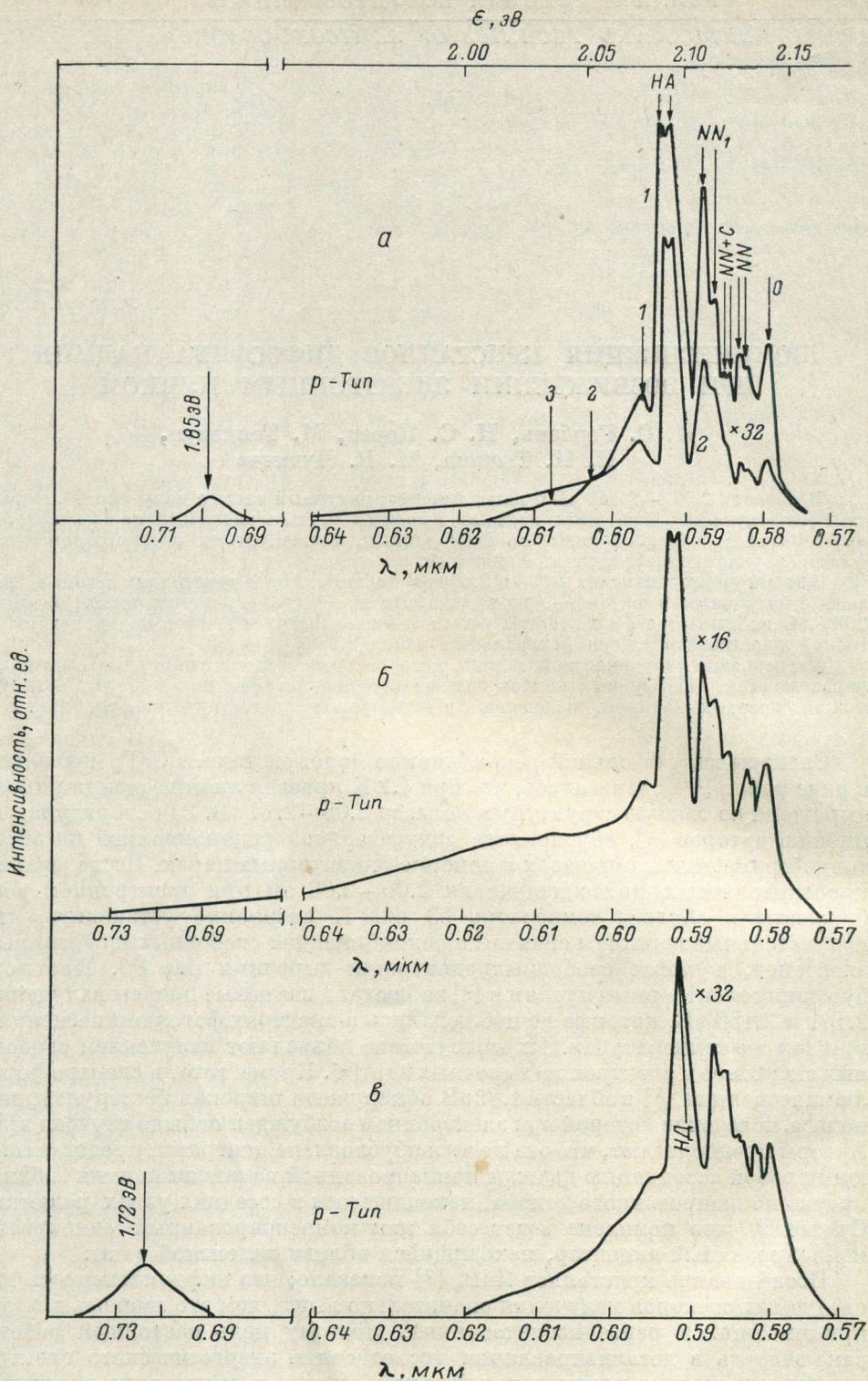


Рис. 1. Спектры излучения монокристаллов дифторида кадмия.

$J=0.1 \cdot 10^4$ А/м²; $T=6$ К. *a* — исходные кристаллы, полученные из фосфора В5, кадмия КД 000 (1) и фосфора В4, кадмия КД 00 (2); *б* — отжиг в вакууме; *в* — отжиг в насыщенных парах кадмия. Знак умножения и число соответствуют кратности увеличения данного спектра, необходимого для приведения всех спектров к одному масштабу по интенсивности.

димостью с удельным сопротивлением 10^4 — 10^{10} Ом·см. Измерения проводились на электронно-лучевой установке, описанной в [2]. Плотность тока в возбуждающем пучке была порядка $(0.1—1.0) \cdot 10^4$ А/м², длительность импульса составляла $3 \cdot 10^{-7}$ с, а энергия электронов была равна 40 кэВ.

На рис. 1 приведены спектры катодолюминесценции (КЛ) исходных и термообработанных образцов при 6 К. В таблицу сведены данные о структурных полосах всех спектров КЛ. Следует отметить, что спектры кристаллов из одной серии по характеру и интенсивности полос излучения заметно не отличались друг от друга. Оказывается, что термообработка образцов и частота исходных компонентов заметно влияют на интенсивность полос. На рис. 1, а приводятся спектры излучательной рекомбинации для двух серий кристаллов. Первые из них получены при использовании фосфора марки В5 и кадмия марки КД000 с применением двойной пересублимации. Спектр 2 измерен на кристаллах, выращенных из фосфора В4 и кадмия КД00. Падение интенсивности свечения образцов последней серии может быть объяснено увеличением концентрации центров безызлучательной рекомбинации, которые образуются за счет внедрения неконтролируемых примесей. Уменьшение квантового выхода для термообработанных кристаллов в первую очередь вызвано изменением концентрации дефектов структуры в виде межузельных атомов и вакансий. В соответствии с [6] вероятность безызлучательных переходов для кристаллов CdP₂ увеличивается с повышением концентрации примесей и структурных дефектов.

Обозначения на рис. 1	ϵ , эВ	Обозначения на рис. 1	ϵ , эВ
0	2.140	НА _a	2.096
NN _a	2.133	НА _b	2.093
NN _b	2.129	НД	2.095
NN _a + C	2.123	1	2.080
NN _b + C	2.119	2	2.050
N _a N ₁	2.116	3	2.036
N _b N ₁	1.110		

Рассмотрим спектр свечения в области 2.02—2.15 эВ. Характер распределения интенсивности линий значительно отличается от данных работы [3], энергетическое положение некоторых полос также имеет различия, что, как будет показано ниже, обусловлено более высокой концентрацией азота в ранее исследованных кристаллах. Природа полосы 2.141 эВ детально изучалась в [2-5], где предполагалось, что она соответствует излучению свободных экситонов.

Линия 2.134 эВ с ее фоновными повторениями изучалась в [3, 4]. В этих исследованиях она была более интенсивной, чем линия 2.128 эВ. Однако в исследованных нами спектрах эта линия слабее линии 2.129 эВ, и энергетическое положение ее равно 2.133 эВ. Более интенсивная полоса излучения не исчезает при повышении температуры вплоть до 100 К, поэтому нет оснований связывать ее с линией фоновного повторения.

Исследование свойств всех полос спектра позволило авторам [4] отметить, что соответствующие центры являются экситонно-примесными комплексами. По аналогии с GaP [8] и тетрагональным ZnP₂ [7], где азот является изовалентной примесью, можно предположить, что линии 2.133 и 2.128 эВ обусловлены азотом, изоэлектронно замещающим фосфор в узлах кристаллической решетки. Линию 2.133 эВ при температурах выше 50 К не удастся разделить, что вызвано возрастанием перекрытия полос за счет их температурного уширения. Полосы излучения 2.119 и 2.123 эВ находятся на расстоянии 10 мэВ соответственно от бесфононных азотных

полос. Тот факт, что интенсивность свечения этих полос изменялась одинаково на разных сериях кристаллов, позволяет их связать с излучательной рекомбинацией на одном и том же центре. Кроме того, падение интенсивности данных полос после отжига в вакууме свидетельствует в пользу этого предположения. Поэтому азотный спектр представляет собой совокупность четырех линий, которые можно разделить на две серии, отделенные на 4 мэВ одна от другой. Поскольку положение азотных уровней определяется в основном различным электронным сродством фосфора и азота, то, очевидно, и в CdP_2 азот является изоэлектронным акцептором вблизи зоны проводимости. Однако этот уровень является почти сравнимым с глубиной залегания для GaP и мельче, чем в ZnP_2 , поскольку энергия связи экситона для CdP_2 равна 13 мэВ, тогда как в GaP она равна 10 мэВ, а в ZnP_2 — 65 мэВ [8].

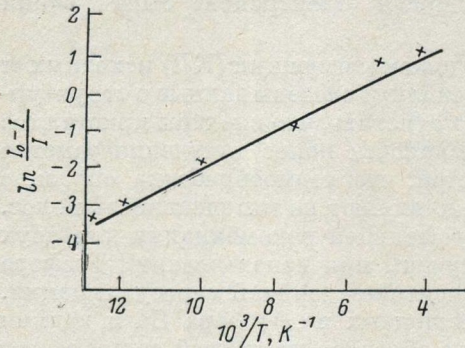


Рис. 2. Температурная зависимость свечения полосы с максимумом $\lambda=5911 \text{ \AA}$.

Наличие двух линий азота объяснимо наличием двух кристаллически неэквивалентных узлов фосфора, которые имеют место в CdP . Линии 2.116 и 2.110 эВ мы связываем с излучением экситонно-азотных комплексов, где они вместе с полосами длинноволнового крыла начиная с линии 2.08 эВ являются результатом образования парных азотных центров. Подобные центры исследованы в GaP, в котором каждому расстоянию между атомами азота соответствует линия поглощения и излучения на этой паре экситонов. Большая концентрация азота не позволяет полностью выявить структуру полос, соответствующую парным центрам. При отжиге кристаллов в вакууме наблюдается уменьшение интенсивности полос NN_1 , что, по-видимому, связано с уменьшением концентрации таких центров.

В кристаллах *p*-типа систематически наблюдается дублет с компонентами 2.096 и 2.093 эВ. Мы считаем, что этот дублет обусловлен излучением экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах. Природу наблюдаемой дублетности необходимо установить. Не исключено, что она образуется за счет кристаллического расщепления акцепторных состояний. На рис. 2 изображена температурная зависимость свечения этой полосы при

отжига в вакууме свидетельствует в пользу этого предположения. Поэтому азотный спектр представляет собой совокупность четырех линий, которые можно разделить на две серии, отделенные на 4 мэВ одна от другой. Поскольку положение азотных уровней определяется в основном различным электронным сродством фосфора и азота, то, очевидно, и в CdP_2 азот является изоэлектронным акцептором вблизи зоны проводимости. Однако этот уровень является почти сравнимым с глубиной залегания для GaP и мельче, чем в ZnP_2 , поскольку энергия связи экситона для CdP_2 равна 13 мэВ, тогда как в GaP она равна 10 мэВ, а в ZnP_2 — 65 мэВ [8].

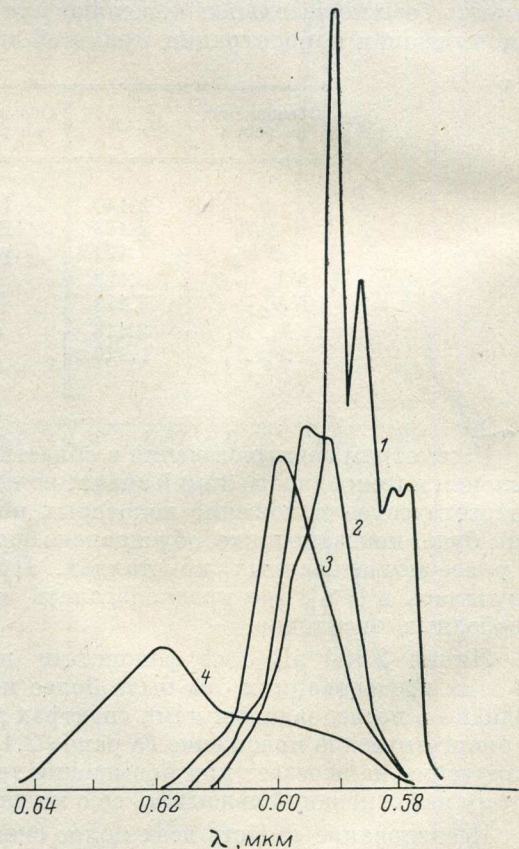


Рис. 3. Изменение спектрального распределения излучения в области 2.00—2.15 эВ с ростом температуры.

$J=0.1 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$; $T, \text{ K}$: 1 — 37, 2 — 113, 3 — 123, 4 — 225.

постоянном возбуждении. Зависимость имеет прямолинейный участок с энергией активизации 0.06 эВ.

На кристаллах, подверженных отжигу в насыщенных парах кадмия, происходит инверсия типа проводимости (n -тип). При этом в первую очередь значительно уменьшается концентрация вакансий кадмия, или они вообще исчезают, и часть атомов кадмия попадает в междоузлия. Поэтому можно предполагать, что полоса 2.095 эВ, появляющаяся в этих кристаллах, по аналогии с GaAs n -типа [8] обусловлена рекомбинацией экситонов на нейтральных донорах.

Четыре низкоэнергетические линии спектра с максимумом 2.079 эВ следует отнести к излучению экситонов в коллективе взаимодействующих центров азота, концентрация которых достаточно велика. Отжиг кристаллов в вакууме приводит к повышению интенсивности низкоэнергетического

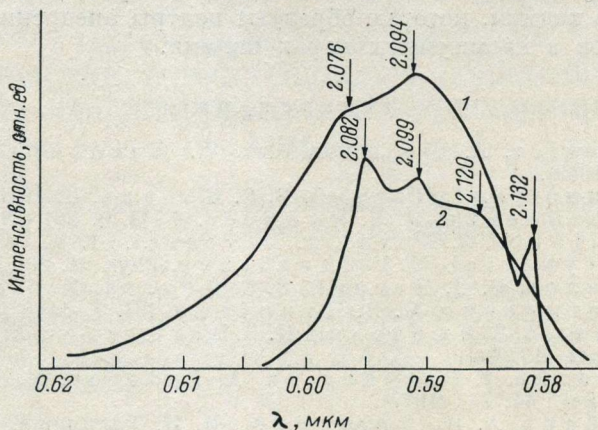


Рис. 4. Спектры КЛ кристаллов CdP_2 , легированных мышьяком.

$J=0.1 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$; $T, \text{ K}$: 1 — 6, 2 — 77.

крыла спектра начиная с линии 2.079 эВ, что, возможно, вызвано ассоциацией азотных центров.

При повышении температуры свыше 120 К полностью исчезает тонкая структура спектра и доминирует лишь одна полоса с коротковолновым крылом, спектрально совпадающим с положением экситонно-примесных комплексов (рис. 3). Этот результат свидетельствует о наложении спектров свечения различного происхождения.

Представляет интерес в качестве изоэлектронной примеси использовать мышьяк, атомы которого в состоянии заменить фосфор вследствие близости их по кристаллохимическим свойствам к фосфору. Введение As в исходную навеску около 1 вес. % приводит к исчезновению тонкой структуры спектра, связанного с азотом, к повышению интенсивности в более длинноволновой области и к появлению линии, смещенной от линии свободного экситона на 0.08 эВ (рис. 4). Исчезновение азотных полос можно объяснить понижением концентрации азота в кристалле за счет сильного легирования As, который конкурирует с азотом при изоэлектронном замещении фосфора и концентрация которого гораздо выше, чем азота.

Красная полоса с энергией 1.82 эВ, детально изученная в [4], нами обнаружена только на серии кристаллов, которые были получены из более низкосортных компонентов. Причем, как уже отмечалось, эти кристаллы имеют более низкий квантовый выход краевой люминесценции и удельная проводимость их составляла $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что на 6 порядков выше, чем у других кристаллов. Все это свидетельствует о низком совершенстве данных монокристаллов, обладающих большой концентрацией содержащихся в них примесей и структурных дефектов.

Новая широкая, бесструктурная полоса свечения 1.72 эВ появляется при отжиге кристаллов в насыщенных парах кадмия. В зависимости от

степени насыщения парами кадмия интенсивность полосы изменялась. Мы считаем, что эта полоса обусловлена присутствием междоузельных атомов кадмия, образующих донорные уровни, отстоящие от зоны проводимости приблизительно на 0.40—0.45 эВ. Судя по температурной зависимости интенсивности излучения и ширине линии, можно предположить, что в этом случае происходит излучательная рекомбинация примесь—зона.

Таким образом, в монокристаллах CdP_2 изучен азотный спектр, состоящий из нескольких полос, интенсивность которых изменяется при переходе от кристалла к кристаллу в зависимости от концентрации азота. Установлено наличие спектров излучения экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах и нейтральных донорах, которые наблюдаются соответственно в кристаллах *p*- и *n*-типа и обусловлены собственными дефектами.

Обнаружены излучательные переходы на центрах, обусловленных избытком атомов кадмия, которые образуют центры внедрения при отжиге монокристаллов в насыщенных парах кадмия.

Л и т е р а т у р а

- [1] W. Zdanowicz, A. Wojakowski, W. Wardzunski. Phys. Lett., 29A, 47 (1969).
- [2] В. С. Вавилов, В. Д. Негрий, В. С. Коваль, И. В. Потыкевич, Ю. В. Потыкевич, М. В. Чукичев. ФТП, 6, 281 (1972).
- [3] V. S. Vavilov, V. S. Koval, A. D. Negrei, I. V. Potykevich, Y. V. Potykevich, M. V. Chukichev. Phys. St. Sol., 49, K107 (1972).
- [4] В. С. Вавилов, В. Д. Негрий, В. С. Коваль, И. В. Потыкевич, Ю. В. Потыкевич, М. В. Чукичев. ФТП, 7, 1148 (1973).
- [5] В. С. Коваль, А. В. Любченко, И. В. Потыкевич, А. И. Федоров. ФТП, 10, 41 (1976).
- [6] A. Lubchenko, I. Potykevich, A. Fedorov, M. Sheinkman. Phys. St. Sol., 44, 747 (1977).
- [7] И. С. Горбань, А. К. Ткаченко, И. И. Тычина, М. В. Чукичев. ФТП, 12, 1901 (1978).
- [8] А. Берг, П. Дин. Светодиоды. «Мир», М. (1979).

Киевский государственный
педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступило в Редакцию
2 апреля 1980 г.