

ФОРМИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭКСИТОННОГО ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА КРИСТАЛЛОВ CdSe, ПОДВЕРГНУТЫХ ОБЛУЧЕНИЮ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

А.С.Батырев, Б.В.Новиков*, А.В.Селькин[□]

*Калмыцкий государственный университет
358000 Элиста, Калмыкия, Россия*

** Научно-исследовательский институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет¹⁾
198904 Санкт-Петербург, Россия*

[□] *Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 31 марта 1995 г.

Детально исследована эволюция спектров экситонного отражения света кристаллов CdSe ($T = 4,2\text{ К}$) при облучении образцов "медленными" (2 кэВ) электронами. Установлен механизм формирования приповерхностного экситонного потенциала, обусловленный универсальной функцией энергетических потерь электронов.

Приповерхностная область полупроводника оказывает существенное влияние на формирование экситонных оптических спектров, что обусловлено сильным возмущением экситонных состояний в этой области [1]. Такое возмущение присутствует как в силу чисто пространственного ограничения движения электронно-дырочной пары поверхностью, так и за счет, как правило, всегда существующей неоднородности физических свойств материала на некотором расстоянии от поверхности. В результате создается специфический экситонный приповерхностный переходный слой (ППС), свойства которого можно эффективно изучать методами экситонной спектроскопии, в частности, спектроскопии отражения света. Воздействуя на поверхность полупроводника различными способами, можно изменять характеристики ППС, а следовательно, и экситонные оптические спектры, используя последние как чувствительный инструмент исследования механизмов формирования ППС.

В настоящей работе выполнены тщательные измерения экситонных спектров зеркального отражения света кристаллов CdSe, подвергнутых разным дозам электронной бомбардировки. Обнаружены яркие изменения спектров под действием электронной бомбардировки, анализ которых позволил установить непосредственную связь между структурой формируемого ППС и универсальной функцией энергетических потерь электронов в конденсированной среде [2].

Измерения проводились при температуре образцов $T = 4,2\text{ К}$ в спектральной области экситонного резонанса $A_{n=1}$ в поляризации света $E \perp C$ (C – гексагональная ось кристалла). Использовался специальный криостат, в котором образцы облучались электронами при $T = 4,2\text{ К}$ непосредственно перед записью *in situ* спектра отражения. На рис.1а кривыми 1–9 представлены экспериментальные спектры отражения образцов CdSe, подвергнутых увеличивающейся (увеличение номера кривой) дозе облучения электронами с энергией

¹⁾ e-mail: apver@onti.phys.lgu.spb.su

$E = 2 \text{ кэВ}$ и плотностью потока $7 \cdot 10^{15} \text{ эл/см}^2 \cdot \text{с}$. Как видно из этого рисунка, ЭБ приводит к принципиальным качественным и количественным изменениям спектров.

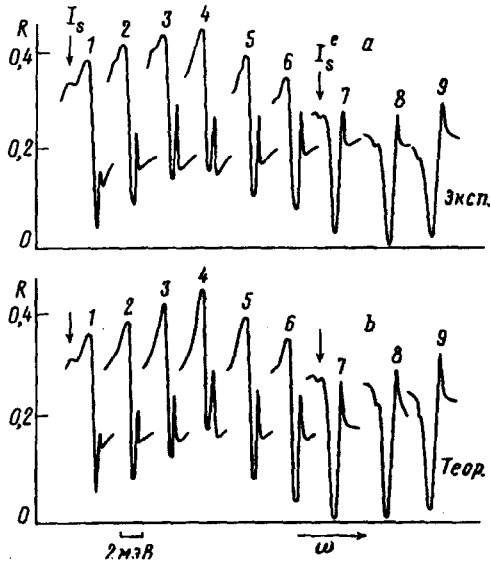


Рис.1

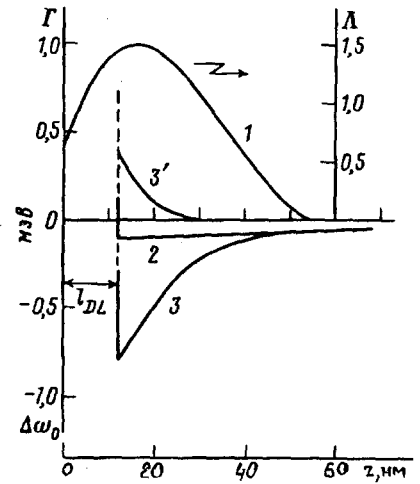


Рис.2

Рис.1. Спектры отражения света кристалла CdSe в области экситонного состояния A_{n-1} : а - экспериментальные спектры при $T = 4,2 \text{ К}$, $E \perp C$: 1 - исходный спектр; 2-9 - по мере увеличения дозы облучения электронами (см. текст); б - расчетные спектры для различных значений поля F_0 (1-4) и параметра затухания Γ_0 [мэВ] (5-9) на поверхности полупроводника: 1 - 0,08; 2 - 0,15; 3 - 0,20; 4 - 0,24; 5 - 0,09; 6 - 0,18; 7 - 0,66; 8 - 1,5; 9 - 3,0. Для кривых 8, 9 значения мнимой части ϵ'' отличны от нуля и равны, соответственно, 0,7 и 1,4

Рис.2. Универсальная функция энергетических потерь электронов Λ для энергии электронов $E = 2 \text{ кэВ}$ (1) и зависимости сдвига резонансной частоты $\Delta\omega_0$ (2, 3) и затухания Γ (3') экситона A_{n-1} от координаты z в приповерхностном электрическом поле. Кривая 2 рассчитана для поля, определяемого параметрами $F_0 = 0,08$, $N^+(z) = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, кривые 3 и 3' - для поля, формируемого действием электронной бомбардировки и определяемого параметрами $F_0 = 0,24$, $N^+ = 3,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$

На первом этапе облучения (1 - 0с, 2 - 5с, 3 - 20с, 4 - 65с) наблюдается заметное увеличение коэффициента отражения R в спектральной области основного минимума, сопровождаемое возгоранием резкой особенности в виде пика (спайка - spike) в районе этого минимума. При этом симметрия спайка, определяемая соотношением минимумов R в его окрестности, меняется, в основном, за счет движения вверх его длинноволнового основания. Одновременно на этапе 1-4 происходит рост R в основном максимуме и постепенное исчезновение особенности I , в виде небольшого максимума на его длинноволновом крыле.

Следующий этап облучения (5 - 135с, 6 - 225с, 7 - 405с) сопровождается заметным уменьшением R как в области основного максимума, так и в точке основного минимума отражения. При этом существенно увеличивается асимметрия спайка за счет заметного движения вниз его длинноволнового основания,

в то же время значение R в вершине спайка практически не меняется. Происходит трансформация спектра от дисперсионной формы к антидисперсионной (эффект "вращения" спектрального контура отражения). Постепенно на длинноволновом крыле спектра появляется дополнительная особенность I_2^e в виде локального минимума, который несколько сдвинут в коротковолновую сторону относительно спектрального положения максимума I_1 , наблюдаемого на начальной стадии облучения.

При дальнейшем увеличении дозы облучения ($8 - 645$ с, $9 - 1245$ с) антидисперсионная форма спектра отражения становится все более выраженной: длинноволновое плечо спектра опускается, основной минимум R начинает постепенно возрастать, значение R в вершине спайка несколько увеличивается. На всех стадиях облучения спектральное положение спайка, наблюдаемого на частоте $\omega_L = 1,82608$ эВ, сохраняется.

Таким образом, в результате электронного облучения поверхности кристалла экситонные спектры отражения света испытывают нетривиальную структурную перестройку, которая указывает на существенные изменения свойств ППС под действием электронной бомбардировки.

Основные качественные черты эволюции ППС под влиянием электронной бомбардировки отмечались в [1, 3-5]. При этом предполагалось, что процессами, ответственными за изменение свойств ППС в кристаллах CdSe при электронной бомбардировке, являются процессы радиационного дефектообразования, а также преобразования и перезарядки поверхностных состояний (центров). Поэтому можно думать, что ППС, формируемый электронной бомбардировкой в кристаллах CdSe, представляет собой приповерхностную область с существенно иным, по сравнению с объемом кристалла, дефектным составом ("дефектный" слой) и зарядовым состоянием (слой пространственного заряда).

Естественно считать, что механизм возмущения экситона в таком переходном слое определяется его взаимодействием с электрическим полем слоя пространственного заряда, а также с центрами приповерхностного дефектного слоя. Взаимодействие с приповерхностным электрическим полем приводит к сдвигу резонансной частоты ω_0 экситона за счет эффекта Штарка, а также к росту диссипативного затухания Γ экситона по направлению к поверхности за счет роста вероятности его полевой диссоциации с увеличением напряженности поля [1]. Влияние дефектного слоя на экситон заключается в увеличении Γ экситона в этом слое за счет рассеяния и уменьшения времени жизни экситонов вследствие их эффективного связывания на центрах ДС.

Таким образом, ППС, формируемый электронной бомбардировкой, описывается сложным комплексным приповерхностным экситонным потенциалом (ПЭП), вещественная часть которого определяется координатной зависимостью $\omega_0(z)$, а мнимая часть - координатной зависимостью $\Gamma(z)$ (ось z направлена в глубь кристалла по нормали к плоскости поверхности). Следовательно, конкретный вид ПЭП, формируемого электронной бомбардировкой, задается распределением концентрации радиационных дефектов и напряженности электрического поля вблизи поверхности полупроводника. Логично предположить, что профиль концентрации радиационных дефектов повторяет координатную зависимость энергетических потерь электронов в облучаемом кристалле. Этой зависимостью определяется также ход электрического поля у поверхности CdSe, подвергнутого электронной бомбардировке, так как в кристаллах CdSe и других соединениях A_2B_6 собственные дефекты играют роль элек-

трически активных мелких центров, формирующих обычно приповерхностный слой пространственного заряда [6, 7]. Для низкоэнергетических электронов пространственное распределение их энергетических потерь аппроксимируется универсальной функцией – кубичным полиномом от приведенной к пробегу электронов координаты y :

$$\Lambda(y) = 0,6 + 6,21y - 12,4y^2 + 5,69y^3,$$

где $y = z/w$, w – эффективный пробег электронов, определяемый из условия $\rho(\text{г/см}^3)w(\text{см}) = 10^{-5}E^{1,5}$ (кэВ) [8], в котором ρ – плотность вещества. График функции $\Lambda(z/w)$ для $E = 2$ кэВ представлен на рис.2 (кривая 1).

Используя функцию $\Lambda(y)$, мы провели количественные расчеты спектров экситонного отражения света в модели многослойной среды с различными экситонными параметрами слоев, соответствующими ступенчатой аппроксимации реального экситонного потенциала²⁾. В модели учитывается также приповерхностный "мертвый" (безэкситонный) слой (DL) собственной природы толщиной порядка двух радиусов экситона ($l_{DL} = 12$ нм) [9]³⁾.

Согласно предлагаемой модели в исходном (до электронной бомбардировки) состоянии и на начальных этапах воздействия электронной бомбардировки (дозы облучения $\leq 5 \cdot 10^{17}$ эл/см²) структура и трансформация КЭОС (рис.1, кривые 1–4) определяются ПЭП, формируемым электрическим полем слоя пространственного заряда (рис.2, кривые 2, 3, 3'). При этом слой пространственного заряда в исходном состоянии характеризуется однородным распределением плотности положительного объемного заряда ($N^+(Z) = 6 \cdot 10^{14}$ см⁻³) и формирует ПЭП, представленный кривой 2 на рис.2 (в выбранном масштабе по оси Γ соответствующая исходному полю кривая затухания $\Gamma(z)$ сливается с осью z и поэтому на рисунке не приведена).

Воздействие электронной бомбардировки формирует на фоне исходного ступенчатого профиля $N^+(z)$ профиль положительного объемного заряда, совпадающий с профилем энергетических потерь электронов $\Lambda(y)$, что приводит к соответствующей модификации ППС⁴⁾. На рис.2 (кривые 3, 3') для иллюстрации эффекта модификации ППС под влиянием электронной бомбардировки приведен ПЭП, использованный в расчете спектра отражения 4 на рис.1б.

На последующих этапах электронной бомбардировки (дозы облучения $\geq 10^{18}$ эл/см²) параметры слоя пространственного заряда остаются неизменными. Эволюция спектров отражения на этих этапах (рис.1б, кривые 5–9) происходит за счет изменения параметра $\Gamma(z)$, координатная зависимость которого также определяется функцией $\Lambda(y)$. Увеличение Γ , зависящего от координаты z , соответствует возникновению неоднородного дефектного слоя, формируемого в результате продолжительного воздействия электронной бомбардировки [3].

Варьируемыми параметрами модели, приводящими к трансформации спектров отражения, являются плотность объемного заряда N_v^+ и диссипативное

²⁾ Теоретические аспекты модели и использованный метод расчета спектров отражения будут изложены в отдельной статье.

³⁾ О необходимости учета такого слоя для корректного описания ППС см. [10].

⁴⁾ Следует отметить, что в кристаллах CdSe на начальном этапе воздействия электронной бомбардировки возможно также уменьшение электрического поля у поверхности за счет электронно-стимулированной десорбции с поверхности электроотрицательных газов [11].

затухание экситона Γ , на поверхности полупроводника⁵⁾. Значения этих параметров выбирались из условия наилучшего совпадения расчетных спектров отражения с экспериментальными спектрами. Исходя из этого же условия, в расчет спектров, соответствующих экстремально большим дозам электронной бомбардировки (рис.1б, кривые 8, 9), был дополнительно введен параметр, определяющий мнимую часть фоновой диэлектрической проницаемости ϵ_b . С физической точки зрения введение мнимой добавки к ϵ_b соответствует учету размытия края фундаментального поглощения при больших дозах электронной бомбардировки, наблюдаемому в эксперименте на тонких образцах CdSe после продолжительного облучения электронами.

Что касается особенностей I_s и I_s^c , наблюдаемых в экспериментальных спектрах, они воспроизводятся в расчете введением дополнительных осцилляторных членов в выражение для диэлектрической проницаемости. Это соответствует учету в модели наблюдаемых в эксперименте эффектов связывания экситонов поверхностными (I_s) [12] и приповерхностными (I_s^c) [3] центрами (дефектами).

Наблюдаемое хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими спектрами, малое число параметров теории, а также физически обоснованные предпосылки, лежащие в основе модели, свидетельствуют в пользу ее адекватности реальной физической картине. Развитый подход в описании ППС, формируемого действием электронной бомбардировки, демонстрирует большие возможности экситонной спектроскопии в изучении структуры и свойств приповерхностной области полупроводников.

Работа поддержана центром грантов фундаментального естествознания Госкомитета по высшему образованию РФ (грант 94-7.10-3112).

-
1. В.А.Киселев, Б.В.Новиков, А.Е.Чередниченко, *Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников*, Л.: Изд. Ленинградского у-та, 1987.
 2. T.E.Everhart and P.N.Hoff, *J. of Appl. Phys.* **42**, 5837 (1971).
 3. А.С.Батырев, А.Е.Чередниченко, В.А.Киселев, *ФТТ* **29**, 2126 (1987).
 4. А.С.Батырев, Б.В.Новиков, А.Е.Чередниченко, *ФТТ* **24**, 1770 (1992).
 5. А.С.Батырев, Н.В.Карасенко, А.В.Селькин, *ФТТ* **35**, 3099 (1993).
 6. H.I.Hoffmann and E.Huber, *Physica* **111B**, 249 (1981).
 7. J.A.Brazaqno, C.Wright, and K.W.Boer, *Phys. Stat. Sol. (a)* **24**, 147 (1974).
 8. В.Ф.Коваленко, *Электронная техника, Электроника СВЧ* **1**, 3 (1972).
 9. F.Evangelisti, A.Frova, and F.Patella, *Phys. Rev. B* **10**, 4253 (1974).
 10. Н.Н.Ахмедиев, М.И.Сажин, А.В.Селькин, *ЖЭТФ* **96**, 720 (1989).
 11. А.С.Батырев, Б.В.Новиков, А.Е.Чередниченко, *ФТТ* **23**, 2982 (1981).
 12. В.В.Травников, *Письма в ЖЭТФ* **42**, 357 (1985).

⁵⁾В качестве варьируемого параметра модели можно использовать также функционально связанное с N_s^+ поле на поверхности $F_s = E_s/E_i$, где E_s – напряженность поля на поверхности, E_i – напряженность критического поля ионизации экситона.