

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЕЛЕНИДА ЦИНКА В ЖЕЛТО-ЗЕЛЕННОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Ю. Ф. Ваксман, А. Н. Краснов

Одесский госуниверситет им. И. И. Мечникова

В спектре люминесценции монокристаллов селенида цинка, содержащих $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ индия (алюминия), наблюдались две полосы свечения с $\lambda_{\text{ш}} = 560$ и 620 нм при 77 К . Установлено, что относительная интенсивность люминесценции в указанных областях спектра зависит от концентрации соактиваторов, интенсивности возбуждающего света и температуры кристаллов. Исследованы спектры возбуждения люминесценции и фотопроводимости монокристаллов ZnSe:In .

Установлено, что центрами, ответственными за излучение в области 560 нм , являются нейтральные донорно-акцепторные пары, в состав которых входят однозарядные вакансии цинка и ионы соактиваторов. Излучение в рассматриваемых областях спектра происходит в результате рекомбинации свободных электронов с дырками, локализованными на ассоциативных центрах свечения.

Возбуждение люминесценции в областях 560 и 620 нм осуществляется светом из области собственного поглощения полупроводника, а также более длинноволновым излучением, вызывающим прямую ионизацию центров.

Селенид цинка (ZnSe) — перспективный полупроводниковый материал для создания электролюминесцентных структур, излучающих в видимой области спектра. В этой связи особое значение приобретают люминесцентные исследования указанного полупроводника, направленные на выяснение природы центров свечения и механизмов излучательной рекомбинации. Наличие в кристаллах собственных дефектов, а также преднамеренно введенных донорных примесей (соактиваторов) приводит к разгоранию люминесценции в длинноволновой области спектра ($\lambda > 500 \text{ нм}$). Хорошо изучено самоактивированное излучение селенида цинка, характеризующееся полосой свечения с максимумом в области $605 — 635 \text{ нм}$ [5]. Вместе с тем, как сообщалось в [6], при определенных условиях легирования кристаллов алюминием, индием, галием в спектре их длинноволновой люминесценции помимо упомянутой выше наблюдается полоса желто-зеленого излучения в максимум в области 560 нм . В настоящее время имеются противоречивые сведения относительно природы соответствующих центров люминесценции. Например, в [7] предполагается возможность встраивания соактиваторов в анионные узлы кристаллической решетки селенида цинка, что приводит к образованию акцепторных центров желто-зеленого свечения. Для объяснения компенсации проводимости в ZnSe:In авторы [1] учитывают возможность образования ассоциативных дефектов акцепторной природы, в состав которых входят ионы соактиваторов.

Целью данной работы является выяснение природы центров, ответственных за свечение ZnSe в области 560 нм , механизмов возбуждения люминесценции и излучательной рекомбинации

В качестве исходных для исследования использовались кристаллы селенида цинка, выращенные из расплава и образцы, отожженные в жидком цинке (ZnSe:In). Введение соактиваторов осуществлялось путем отжига кристаллов в расплавах индия, а также цинка и $0,1 \text{ мол.}\%$ индия (алюминия) в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1120 К в течение 10 ч . Концентрация индия (алюминия) в исследуемых кристаллах не превышала 10^{17} см^{-3} . Содержание указанных примесей определялось посредством измерения спектров оптического поглощения образцов и сравнения их с соответствующими данными [8].

Характеристики фотолюминесценции (ФЛ) измерялись на спектральном вычислительном комплексе КСВУ-12. Полосы излучения представлены с учетом спектральной чувствительности измерительной установки. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался лазер ЛГ-70, работающий на длине волны $441,6 \text{ нм}$.

В спектре ФЛ исследуемых образцов при 77 К наблюдаются две полосы в области 560 и 620 нм (рис. 1). Характерно, что в кристаллах ZnSe:Al обычно преобладает красно-оранжевое излучение ($\lambda_{\text{т}} = 620 \text{ нм}$). Если же концентрация алюминия в кристаллах составляет 10^{17} см^{-3} и более, то желто-зеленое свечение не наблюдается. Следует отметить, что относительно слабое излучение в области 560 нм проявлялось также в кристаллах ZnSe:Zn , отожженных в расплаве индия. Вместе с тем, в спектре ФЛ кристаллов ZnSe:Zn , отожженных в расплаве цинка и алюминия, а также образцов ZnSe , отожженных в расплаве цинк-индий, указанное свечение обнаружено не было. Эти резуль-

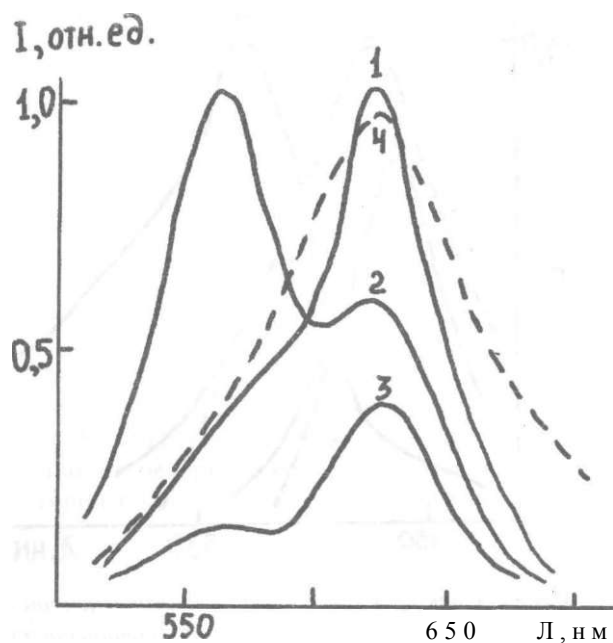


Рис. 1. Спектры излучения монокристаллов селенида цинка, отожженных в расплаве цинка и алюминия (1), индия (2), галлия (3) [2], цинка и галлия (4) [2].

таты свидетельствуют о том, что наиболее благоприятные условия для формирования центров желто-зеленого излучения складываются при наличии в кристаллах вакансий цинка.

Спектры ФЛ, состоящие из отмеченных выше полос, наблюдались [6] в кристаллах ZnSe, отожженных в расплаве цинка и галлия. В то же время, кристаллы, отожженные в расплаве галлия, характеризовались широкой полосой свечения с максимумом в области 620 нм, в которой относительная интенсивность излучения $\lambda_T = 560$ нм несколько выше по сравнению с кристаллами ZnSe:Al.

В дополнение к приведенным данным отметим, что излучение в области 560 нм отсутствует в спектре ФЛ свежеразращенных, а также отожженных в расплаве цинка образцов ZnSe. Для этих кристаллов характерна широкая полоса свечения с $\lambda_m = 620$ нм. Таким образом, люминесценция в желто-зеленой области спектра обусловлена самоактивацией кристаллов при их легировании донорами.

Установлено, что спектральный состав излучения ZnSe:In зависит от интенсивности возбуждающего света, температуры образца и концентрации индия. Повышение температуры кристаллов от 77 до 260 К приводит к увеличению относительной интенсивности красно-оранжевого свечения ZnSe:In (рис. 2, а). Такой характер влияния температуры на спектральный состав излучения свидетельствует о механизме токового переноса энергии между центрами свечения, характерного для рекомбинационной люминесценции [8]. По мере уменьшения интенсивности возбуждающего света доминирующей в спектре люминесценции становится полоса в области 620 нм (рис. 2, б).

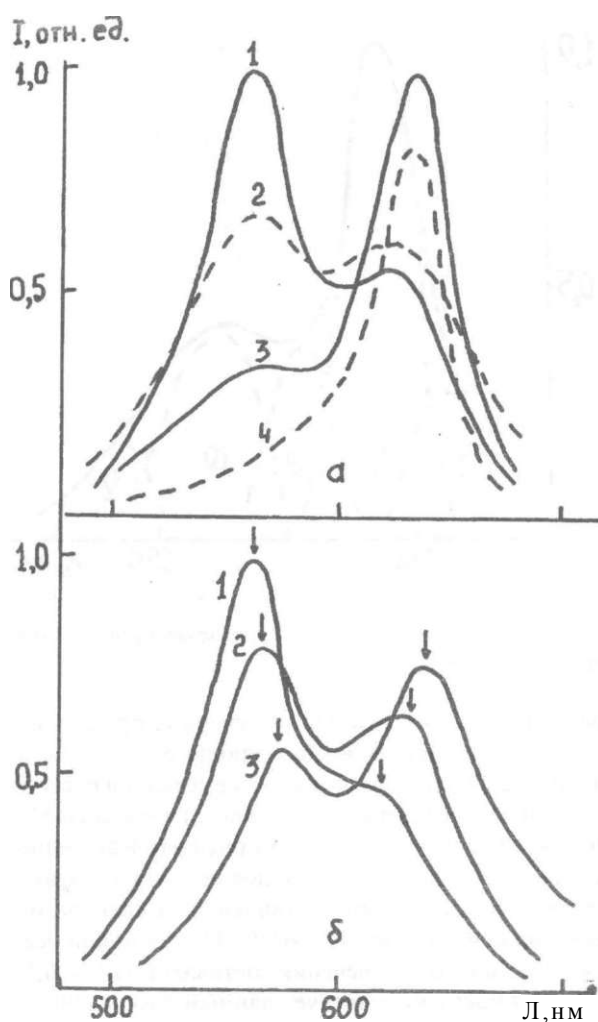


Рис. 2. Спектры излучения монокристаллов ZnSe:In:

а — при температуре 100 (1), 140 (2), 160 (3) и 260 К (4);

б — при относительной интенсивности возбуждающего света, равной 100 (1), 10 (2), 1% (3) и температуре 77 К.

Вместе с тем, наблюдается смещение положений максимумов полос свечения в длинноволновую область. Последнее свидетельствует о том, что измеренные экспериментально спектры ФЛ не являются элементарными. Действительно, в [9] показано, что широкая полоса красно-оранжевой люминесценции ZnSe:Al состоит из ряда компонентов, максимумы которых расположены в области 535, 580, 625, 675, 780 и 850 нм. При 77 К основными из них являются II, III и IV полосы свечения. Следует отметить, что концентрация алюминия в кристаллах, исследуемых в [9], составляла 10^{14} см⁻³, что исключало возможность наблюдения в них желто-зеленого свечения.

Для разложения на составляющие спектров излучения кристаллов, содержащих умеренное (10^{10} см⁻³) количество соактиваторов, использовалась методика Аленцева-Фока [3]. В качестве исходных

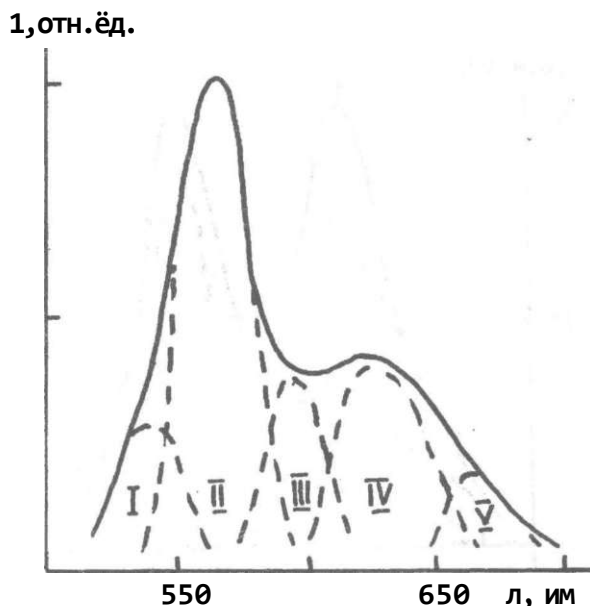


Рис. 3. Разложение на составляющие спектра люминесценции ZnSe:In .

рассматривались спектры, полученные при различных интенсивностях возбуждающего света. Установлено, что спектр излучения кристаллов состоит из пяти элементарных полос (рис. 3) в области 535, 560, 580, 625 и 675 нм (I-V компоненты). Как видно, максимумы I, III, IV и V полос свечения соответствуют элементарным составляющим спектра излучения кристаллов ZnSe:Al [9]. Полуширина всех выделенных полос свечения составляет 0,17 — 0,19 эВ, что также соответствует данным работы [9].

Установлено, что желто-зеленое излучение полностью гасится при температуре 250 К. Энергия термической активации (E_a) соответствующих центров, рассчитанная по температурной зависимости интенсивности люминесценции, составила 0,11 эВ.

Как видно из спектров возбуждения люминесценции (рис. 4), желто-зеленое свечение достаточно эффективно возбуждается светом из области собственного поглощения полупроводника $\lambda < 445$ нм). Это свидетельствует о наличии механизма межзонного возбуждения люминесценции в указанной области спектра. Вместе с тем, максимум широкой полосы спектра возбуждения смещен относительно края основного поглощения ZnSe , что указывает на возможность длинноволнового ($\lambda > 445$ нм) возбуждения желто-зеленого свечения. Энергия соответствующего оптического перехода, определенная путем экстраполяции длинноволнового крыла спектра возбуждения люминесценции до пересечения с осью длин волн, составляет - 2,58 эВ. Разность величин энергий излучения и оптического поглощения центров свечения в области 560 нм равна 0,37 эВ, что хорошо согласуется с величиной смещения Франка-Кондона, рассчитанной [4] для центров люминесценции в ZnSe:Al . Следовательно, возбуждение желто-зеленой люминесценции длинноволновым светом

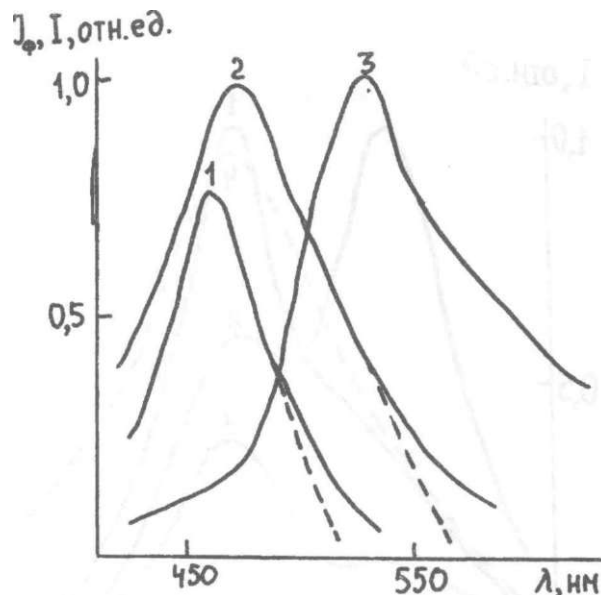


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции в области 560 (1), 620 нм (2) и фотопроводимости (3) монокристаллов ZnSe:In , измеренные при 77 К.

осуществляется в результате прямой ионизации центров свечения. Вместе с тем, рост фототока в этой же спектральной области (рис. 4) свидетельствует о том, что оптическая ионизация центров желто-зеленого свечения сопровождается образованием свободных электронов. Последнее свидетельствует об акцепторной природе соответствующих центров свечения. Смещение спектров фотопроводимости в длинноволновую область по отношению к спектру возбуждения люминесценции с $\lambda = 560$ нм связано с проявлением оптических переходов, осуществляющихся через глубокие центры рекомбинации, ответственные за возбуждение красно-оранжевого излучения исследуемых кристаллов (рис. 4, кривая 2).

Таким образом, при рассмотрении вопроса о природе центров излучения в области 560 нм необходимо принять во внимание следующие результаты:

1. Центры желто-зеленого излучения образуются в кристаллах, содержащих вакансии цинка.
2. Полуширина полосы с $\lambda_m = 560$ нм совпадает со значением соответствующей величины для полос красно-оранжевой люминесценции ZnSe:Al .
3. Энергия термической активации центров желто-зеленого излучения 0,11 эВ существенно меньше соответствующих значений, определенных для центров красно-оранжевого свечения. Для сравнения укажем, что величина E_a , рассчитанная по температурной зависимости интенсивности излучения в области 585 нм, составляет 0,4 эВ [4].
4. Сравнение спектров возбуждения люминесценции в области 560 нм и фотопроводимости указывает на акцепторную природу соответствующих центров свечения.

5. Смещение положения максимума полосы желто-зеленой люминесценции при изменении интенсивности возбуждающего света свидетельствует о

возможности осуществления излучательной рекомбинации на донорно-акцепторных парах.

На основании этих результатов можно предположить, что желто-зеленое излучение обусловлено ассоциативными центрами (D^+U), в состав которых входят однозарядные вакансии цинка и ионы соактиваторов.

Согласно [10], энергия термической активации однозарядных вакансий цинка $E_a = 0,2$ эВ. Захват дырок на ассоциативные центры возможен при

условии $E_a > \frac{e^2}{4\pi\epsilon R}$, где R — расстояние между до-

нором и акцептором, ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества. Для указанного значения E_a и $\epsilon = 8,1$ получим, что захват дырок происходит лишь на центры, у которых $R > 8$ А. С другой стороны, максимальная величина R определяется

из условия $\frac{e^2}{4\pi\epsilon R} = kT$, где T — температура обра-

зования дефектов. При $T = 1120$ К величина R_m равна 16 А. Таким образом излучение в желто-зеленой области спектра может быть обусловлено донорно-акцепторными парами, расстояние между компонентами которых находится в интервале от 8 до 16 А. Энергия активации доноров-элементов III группы не превышает 40 мэВ. Следовательно, люминесценция рассматриваемых центров свечения обусловлена излучательной рекомбинацией свободных электронов с дырками, локализованными на ассоциативных центрах. В этом случае энергия излучаемого фотона рассчитывается из уравнения

$$h\nu = E_a - \frac{e^2}{4\pi\epsilon R}$$

где A — величина смещения Франка-Кондона, равная 0,186 эВ [9], E_a — энергия оптической активации однозарядной вакансии цинка, равная 0,5 эВ [5].

Поскольку донор и акцептор в рассматриваемых центрах свечения расположены в катионных узлах, то для кубической решетки ZnSe значение величин R можно рассчитать по формуле

$$R = \frac{a}{2} \sqrt{m^2 + n^2 + p^2}$$

где $a = 5,67$ А — постоянная кристаллической решетки, m — номер координационной сферы. Результаты расчета величин R , $e^2/4\pi\epsilon R$ и $h\nu$ представлены в таблице.

Поскольку в рассматриваемом случае излучательная рекомбинация осуществляется с участием свободных электронов, то интенсивность люминесценции на центрах ($\text{D}_n\text{D}_{2n}\text{V}$) будет, в основном, определяться их концентрацией. Последняя зависит от числа эквивалентных мест $N(R)$, которые могут занимать донорно-акцепторные пары с расстоянием R в данной координационной сфере. Для кубической решетки сульфида цинка Пренером [11] про-

веден расчет функции $N(R)$. Значения этой функции, представленные в таблице для ассоциативных центров, в которых донор и акцептор расположены в одноименных узлах кристаллической решетки, могут быть использованы для оценки вклада различных центров в интегральный спектр люминесценции кубического селенида цинка. Видно, что в рассматриваемом интервале значений R , удельный вес пар с расстоянием между донорами и акцепторами равным 14,46 А оказывается максимальным. Энергия излучения этих пар, рассчитанная согласно приведенному уравнению, равна 2,204 эВ, что находится в согласии со значением энергии излучения в максимуме полосы желто-зеленого свечения, равной 2,21 эВ. Вместе с тем, это не исключает возможности проявления в спектре желто-зеленого свечения ассоциативных центров с другими значениями величины R , например, пар с $R = 12,03$ А, так как различие в энергиях излучения соответствующих центров составляет малую величину (-0,02 эВ). Таким образом, в отличие от спектра излучения в красно-оранжевой области длин волн, полосы желто-зеленой люминесценции отдельных донорно-акцепторных пар практически не разрешимы. В дополнение к этому, смещение максимума полосы желто-зеленого свечения при изменении интенсивности возбуждающего света также свидетельствуют об участии в процессах излучательной рекомбинации центров типа $(\text{K}_{2n}\text{D}_{2n})^x$ с различными расстояниями между донором и акцептором.

Таким образом, рассмотренные выше экспериментальные данные и результаты расчета энергий излучения донорно-акцепторных центров свечения показывают, что люминесценция самоактивированных кристаллов селенида цинка в области 560 нм обусловлена присутствием ассоциативных пар, состоящих из однозарядных вакансий цинка и соактиваторов. Свечение в указанной области спектра обусловлено излучательной рекомбинацией свободных электронов с дырками, локализованными на ассоциативных центрах.

Исследованы стационарные характеристики люминесценции монокристаллов селенида цинка в видимой области спектра. При концентрации доноров 10^{17} см⁻³ при 77 К наблюдались две полосы, локализованные в области 560 и 620 нм.

Показано, что ассоциативные дефекты, содержащие V_{Zn} и ионы соактиваторов, являются центрами желто-зеленого излучения. Люминесценция обусловлена излучательной рекомбинацией свободного электрона и дырки, локализованной на ассоциативном центре свечения.

Таблица. Параметры ассоциативных центров ($\text{D}_n\text{D}_{2n}\text{V}$) в самоактивированном селениде цинка.

m	R , А	$N(R)$ [11]	$eVcR$, эВ	$h\nu$, эВ
1	2	3	4	5
4	8,02	12	0,198	2.292

1	2	3	4	5
5	8,97	24	0,177	2,271
6	9,82	6	0,11	2,255
7	10,61	48	0,149	2,243
8	11,34	6	0,140	2,234
9	12,03	3	0,132	2,226
10	12,68	24	0,125	2,219
11	13,30	24	0,119	2,213
12	13,89	24	0,114	2,208
13	14,46	72	0,110	2,204
14	15,00	0	0,106	2,200
15	15,53	48	0,102	2,196

Литература

1. Jones G., Woods J. // J. Luminescence. 1974. V. 9. P. 389-405.
2. Yamaguchi M., Yamamoto A., Kondo M. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48, № 12. P. 5237-5244.
3. Ray A. K., Kroger F. A. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 25, №8. P. 1355-1361.
4. Болбошенко В. 3., Недеогло Д. Д. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 7. С. 1247-1252.
5. Bjerkeland H., Holwech J. // Physica Norv. 1972. V. 6, №. 3-4. P. 139-145.
6. Сердюк В. В., Ваксман Ю. Ф. Люминесценция полупроводников. Киев-Одесса: Высшая школа 1988, 200 с.
7. Serdyuk V. V., Korneva N.N., Vaksman Yu. F. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 91. P. 173-183.
8. Фок М. В. // Труды ФИАН СССР. 1972. Т. 59. С. 3-24.
9. Ваксман Ю. Ф., Малушин Н. В., Сердюк В. В. Форма элементарных полос самоактивированной фотолюминесценции монокристаллов ZnSe. Одесса. 1976. Деп. в ВИНТИ 23.04.76, № 2568.
10. Jakobs J., Arnold H. // Kristall und Technik. 1975. V. 10. №7. P. 71-75.
11. Prener J. S. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 1294-1296.