

## ВНУТРИЦЕНТРОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА ЦИНКА

В. В. Сердюк], В. М. Скобеева, Абдул Кадер Дали, Али Нажи Дарвишо, Н. В. Малушин

*Одесский госуниверситет им. И. И. Мечникова, НИИ физики*

Проведены исследования самоактивированной люминесценции эпитаксиальных пленок теллурида цинка, полученных методом жидкофазной эпитаксии. В качестве наиболее вероятного механизма излучательной рекомбинации, обуславливающей длинноволновую люминесценцию с  $\lambda_{\text{max}} = 0,76$  мкм, предлагается внутрицентральной механизм, описываемый моделью конфигурационных координат. На основании расчетных и экспериментальных данных получены параметры, необходимые для построения энергетической схемы люминесцентного центра.

Теллурид цинка — один из немногих полупроводниковых соединений  $A_2B_6$ , который имеет большую ширину запрещенной зоны (2,3 эВ при 80 К) и р-тип проводимости. Благодаря этим свойствам ZnTe представляет интерес как один из компонентов гетеропереходов, создаваемых на основе других полупроводников этой группы соединений (ZnSe, ZnS, CdS), которые обычно имеют п-тип проводимости. При разработке светоизлучающих приборов целесообразным является изучение излучательных характеристик обоих полупроводников, составляющих гетеропереход. Теллурид цинка имеет большой набор люминесцентных полос от зеленой до ИК-области спектра. Наибольшее количество исследований было посвящено изучению коротковолновой (краевой) люминесценции ZnTe, в то время как длинноволновая люминесценция недостаточно изучена.

В исследованиях, посвященных этому вопросу, отсутствует однозначная идентификация наблюдаемых полос. Одни и те же полосы свечения регистрируются как в чистых, так и в легированных образцах. Особенно это касается самоактивированного свечения, которое в теллуриде цинка локализовано в области 0,70 — 0,89 мкм. Так, например, в работе [9] наблюдалось самоактивированное свечение локализованное у  $\lambda_{\text{max}} = 0,75$  мкм, причем интенсивность люминесценции коррелировала с концентрацией вводимой примеси индия. В другой работе [1] сообщалось что легирование монокристаллов ZnTe атомами индия сопровождалось изменением положения максимума самоактивированной люминесценции и соответствовало  $\lambda_{\text{max}} = 0,84$  мкм. Излучение с  $\lambda_{\text{max}} = 0,76$  мкм наблюдалось и на образцах ZnTe:Al, отожженных в парах цинка [11]. В то же время люминесценция в области 0,75 — 0,78 мкм наблюдалась на нелегированных монокристаллах теллурида цинка [6; 10]. Необходимо отметить, что наряду с вышеуказан-

ной неоднозначностью в определении положения максимума свечения отвечает и единая точка зрения относительно механизма излучательной рекомбинации. Одни авторы, например, [9; 11] предлагают донорно-акцепторный механизм рекомбинации, другие [10] предполагают внутрицентральной механизм.

Предлагаемые исследования были проведены на эпитаксиальных пленках теллурида цинка, выращенных из раствор-расплава в  $Bi$ . Известно, что атомы этого металла не образуют в ZnTe центры излучательной рекомбинации [4]. Кроме того, в процессе роста из-за того, что многие примеси имеют коэффициент распределения меньше единицы, выращенные пленки должны содержать низкую концентрацию фоновых примесей.

Исследование люминесцентных свойств эпитаксиальных пленок теллурида цинка показали, что в спектрах свечения всегда присутствует полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 0,76$  мкм.

Рассмотрим характерные признаки этого свечения. Во-первых, полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 0,76$  мкм испытывает очень слабое температурное тушение в области температур от 80 до 350 К и, как видно из рис. 1, процесс температурного тушения не имеет определенной энергии активации. Приближенные значения этой величины, как правило, не превышают 0.1 -г 0,15 эВ. В то же время разность между шириной запрещенной зоны ZnTe и энергией максимума полосы составляет значительно большую величину порядка 0,75 эВ. Вышеприведенные факты свидетельствуют о том, что в рекомбинации участвует уровень, который при указанных температурах слабо взаимодействует с зонами разрешенных энергии. Следующим признаком исследуемой полосы является независимость положения ее максимума от интенсивности возбуждающего света (см. вставка (а) на рис. 1). Отметим, что указанные признаки не являются характерными для механизма рекомби-

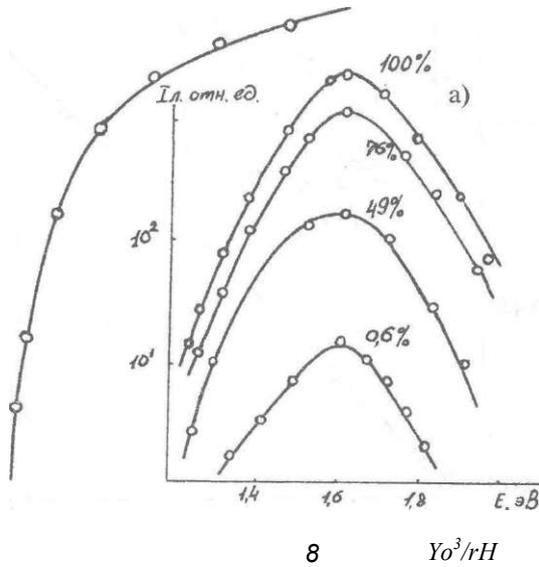


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности люминесценции при  $X_{\text{шк}} = 0,76 \text{ мкм}$  эпитаксиальной пленки ZnTe. На вставке (а) показано спектральное распределение люминесценции при  $Y = 0,76 \text{ мкм}$  при различных интенсивностях возбуждающего света (указано в процентах), измеренное при 77К.

нции с участием донорно-акцепторных пар. Кроме того, как показали исследования, люкс-яркостные характеристики полосы  $\lambda = 0,76 \text{ мкм}$  при температуре гашения люминесценции оказались линейными, что является характерным признаком мономолекулярной или внутрицентральной излучательной рекомбинации [7; 5]. В последнем случае для описания закономерностей широких самоактивированной люминесценции пользуются моделью конфигурационных координат. Согласно этой модели форма и полуширина полос, а также различие между энергиями поглощения и излучения света, зависят от взаимодействия центра люминесценции с его ближайшим окружением. В этом случае глубокие центры люминесценции могут взаимодействовать с несколькими колебаниями, некоторые из которых обладают частотами, близкими к частотам колебаний решетки, в то время как у других частоты резко отличаются.

Традиционным методом анализа этого взаимодействия является сравнение экспериментально измеренной зависимости полуширины полосы люминесценции (H) от температуры (T) с теоретическим, полученной в работах [3; 12].

$$H = \frac{\Gamma}{2kT} \coth \frac{\Gamma}{2kT} \quad (1)$$

где

$H_{\Gamma}$  — полуширина полосы при  $\Gamma = 0 \text{ К}$ ,

$h\nu_e$  — энергия колебательного кванта, с которым взаимодействует центр люминесценции, находящийся в возбужденном состоянии.

Положение максимумов спектров излучения и поглощения определяется следующими соотношениями:

$$Av_{\dots} = E_0 - S_e h\nu_g = E_0 - X - K_s X^2 \quad (2)$$

$$Av_{\dots} = E_0 + S_a h\nu_e = E_0 + \sim K_e X^2_0 \quad (3)$$

где  $E_0$  — разность энергий, соответствующих минимумам конфигурационных кривых, для основного и возбужденного состояний центра люминесценции;

$h\nu_g$  — энергия колебательных квантов, посредством которых центр люминесценции, находящийся в основном состоянии, взаимодействует с решеткой;

$SJSJ$  — среднее число фононов, испущенных после поглощения (излучения) фотона;

$X_a$  — конфигурационная координата, которая соответствует смещению положения равновесия ионов в возбужденном состоянии  $E_e$  по отношению к положению равновесия в основном состоянии  $E_g$ ;

$K$  (KJ — силовая постоянная для основного (возбужденного) состояния. Силовые постоянные связаны с частотами колебаний в основном ( $\nu_{\dots}$  и возбужденном ( $\nu$ ) состояниях:

$$K_{\dots} = K = 4\pi^2 M \nu_{\dots}^2 \quad (4)$$

Здесь M — масса центра.

Так как центр самоактивированной люминесценции в теллуриде цинка является глубоким, то волновая функция, описывающая состояние электрона, локализована в пределах его ближайшего окружения. Кроме того, поскольку известно, что в структуру центра входит вакансия цинка, то естественно предположить, что в нашем случае масса центра состоит из 4-х атомов теллура, находящихся в вершинах тетраэдра, в центре которых располагается вакансия цинка, а именно:

$$M = 4M_{Te} = 8.47 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$$

Для построения диаграммы конфигурационных координат необходимо знать следующие основные параметры, входящие в уравнение (1-4), то есть  $E_0$ ,  $X_0$ ,  $h\nu_e$ ,  $h\nu_g$ . Численное значение энергии фононов для возбужденного ( $\beta V$ ) и основного ( $h\nu_j$ ) состояний можно получить из экспериментально измеряемых спектров излучения (поглощения) при различных температурах. Действительно, поскольку температурная зависимость ширины полосы излучения описывается уравнением (1), то по наклону этой зависимости, построенной в координатах  $\text{Arctg}(H/\#J) \cdot 10^3$  можно определить численное значение  $h\nu$ . Для наблюдаемой нами полосы свечения  $X = 0,76 \text{ мкм}$  экспериментальные данные зависимости  $H = H(T)$  приведены на рис. 2 и величина  $h\nu$  оказалась равной  $0,012 \pm 0,003 \text{ эВ}$ . Обратим внимание на то, что это значение меньше величины энер-

гии  $Av_{LO} = 0,026$  эВ оптического фонона кристаллической решетки ZnTe [2]. Этот результат указывает на то, что взаимодействие центра люминесценции в возбужденном состоянии с кристаллической решеткой ZnTe осуществляется посредством фононов с энергией меньшей энергии фононов идеального кристалла. В этом случае полоса поглощения и полоса излучения имеют неодинаковую ширину.

Как показал опыт, полоса поглощения, обусловленная присутствием центров самоактивированной люминесценции эпитаксиальных пленок сливается с краем собственного поглощения и поэтому не представляется возможным измерить температурную зависимость полуширины полосы поглощения. Задача в определении  $hv_g$  намного упростилась бы в случае, когда  $hv_e = hv_{LO}$  и тогда  $\Delta y = \Delta y_0$ . Однако, в нашем случае это не выполняется и величина  $hv_g$  была получена нами численно. Запишем равенство, связывающее значение полуширины полосы при 0 К с числом фононов, испущенных после излучения  $S_e$  и с величиной  $Av_g$ [3]:

$$H_{oe} = 2j2n2-JS_e-hv \quad (5)$$

Кроме того известно [8], что отношение полуширины полосы излучения  $\Delta y$ , к полуширине полосы поглощения  $\Delta y_0$  определяется равенством:

$$\frac{H_{oe}}{H_{og}} = \frac{D_e}{D_g} \left( \frac{J}{AvJ^2} \right) \quad (6)$$

и это отношение при низких температурах равно четырем.

Таким образом, мы имеем систему четырех уравнений (2, 3, 5, 6) с четырьмя неизвестными  $E_0$ ,  $S$ ,  $J$ , решение которой приводит к следующему уравнению:

$$(S_0)^2 - 22(S_0) - 48 = 0$$

Решение последнего дает значение  $S_0 = 31$ . Эта величина представляет собой число фононов, испущенных после процесса поглощения светового кванта. Вычислив значение  $S_0 = 31$ , получим величину  $Av$  равную  $0,024 \pm 0,02$  эВ. Это значение близко к величине энергии продольного оптического фонона  $h\nu_{LO}$  в кристаллической решетке ZnTe и представляется разумным, так как удовлетворяет неравенству, которое получено из теории конфигурационных координат  $\Delta y < jv$ ,

Теперь из уравнений (4) зная величины  $u$ , и  $v$  определим силовые константы  $K$  и  $A'_k$ :

$$A'_k = 280 \text{ н/м} \text{ и } A'_g = 1138 \text{ н/м},$$

а из уравнения (2) определяем разность между энергиями, соответствующими минимумам конфигурационных кривых для основного и возбужденного электронных состояний  $E = 1,95$  эВ. Значение величины смещения минимума кривой  $\mathcal{E}(x)$  относительно минимума кривой  $EJ(x) - X$  определяется из выражения:

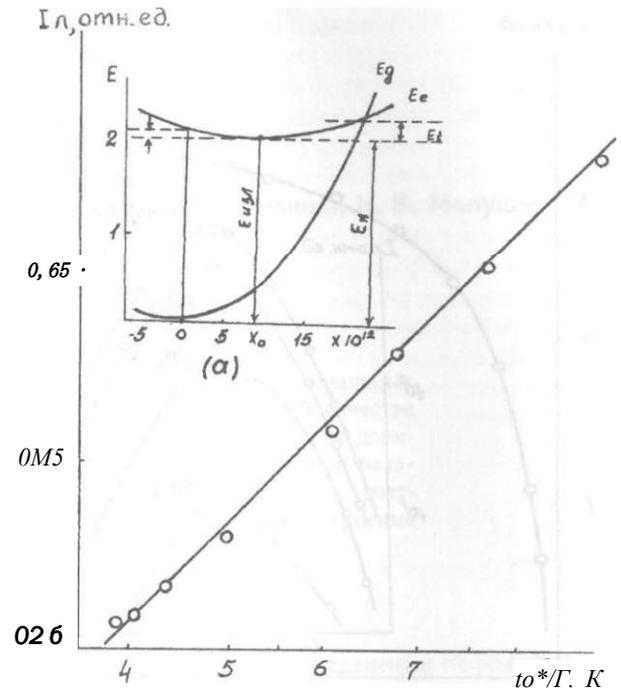


Рис. 2. Температурная зависимость полуширины самоактивированной полосы люминесценции пленки ZnTe. На вставке (а) изображены конфигурационные кривые для центра свечения, ответственного за полосу при  $X = 0,76$  мкм.

$$\mathcal{E}_{изл} = \mathcal{E}_g + K_e - X$$

и равно  $x_0$ , «1-Ю» М-

Таким образом, значения параметров используемых для построения конфигурационных кривых для центра, ответственного за полосу с  $X_{ка} = 0,76$  мкм оказались следующими:  $E = 2,00$  эВ;  $\Delta E_r = 1-10^{-2}$ ;  $A'_g = 0,011$  эВ;  $A'_e = 0,024$  эВ;  $\mathcal{E}_{им} = 1,63$  эВ;

$E_{нопл} = 2,1$  эВ (определялось по интерполяции края собственного поглощения);  $\Delta y = 0,20$  эВ. На основании этих данных построена модель центра свечения в конфигурационных координатах. Она изображена на рис. 2 (вставка а). Из этой схемы видно, что энергия температурного тушения люминесценции равна  $\Delta E_r = 0,12$  эВ и равна разности ординат точки пересечения двух потенциальных кривых и точки, соответствующей минимуму кривой возбужденного состояния центра свечения.

На основании проведенных исследований можно заключить, что наиболее вероятным механизмом излучательной рекомбинации, обуславливающим длинноволновую люминесценцию с  $X_{макс} = 0,76$  мкм, является внутрисетчатая, описываемая моделью конфигурационных координат.

#### Литература

1. Блашкиев В. С., Григорович Г. М., Жмурко И. С., Курик М. В. О природе люминесценции Zn Te в ближней ИК области спектра // Физ. и техн.

полупроводн. — 1974. — Т. 8, № 52. — С. 2251-2254.

2. Гавриленко В. И., Греков А. Н., Корбутяк Д. А., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. — Киев: Наукова думка, 1987.

3. Пекар С. И. О влиянии деформации решеток электронами на оптические и электрические свойства кристаллов. // УФН. — 1953. — Т. 50. — № 2. — С. 197-252

4. Скобеева В. М. Электрические и люминесцентные свойства гетеропереходов ZnTe — ZnSe, полученных методом жидкофазной эпитаксии. Автореф. канд. дисс. Одесса, 1988.

5. Фок М. В. Введение в кинетику фотолюминесценции кристаллофосфоров. — М.: Наука, 1966.

6. Яблонский Г. П., Грибковский В. П., Тупеневич Л. А. Фотолюминесценция теллурида цинка при 77 — 295 К. // Физ. и техн. полупровод. — 1973, — Т. 7, — № 2, — С. 314-318.

7. Ermolovich I. B. and Milenin V. V. Nature of Deep Luminescence Centers in CdSe Te, // Phys. Stat. Sol. b. — 1986. — V. 33, № 5, — P. 611-620.

8. Curie D. Luminescence Cristalline. — Dund. Paris, 1960.

9. Iida S. Luminescence due to oxygen and self-activated centers in zinc telluride // J. Phys. Soc. Japan. — 1972, — V 32, — № 1, — P. 142-151.

10. Morris C. B. Temperature, injection level and frequency depends of some extrinsic luminescence bands in ZnTe // Y. of Electronic Materials. — 1979. V. 8, № 6, — P. 733-748.

11. Larsen T. L., Varotto G. F., Stevenson D. A. Electrical transport and photoelectronic properties of ZnTe:Al Crystals // J. Appl. Phys. — 1972. — V 43. — № 1, — P. 171-182.

12. Russel G. A. and Klick C. C. Configuration-Coordinate Curvers for F-Centers in Alkaline Halide Crystals // Phys.Rev. — 195. — V 101, № 5. — P. 1473-1479.