

Малушин Н. В.<sup>1</sup>, Скобеева В. М.<sup>1</sup>, Смынтына В. А.<sup>2</sup>, Дали А. К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики при ОГУ

<sup>2</sup> Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

## РОЛЬ ПРИМЕСИ ЛИТИЯ В ФОРМИРОВАНИИ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕЛЛУРИДА ЦИНКА

Исследовался механизм формирования собственных дефектов в пленках ZnTe, легированных литием. Показано, что образование акцепторных дефектов при введении лития —  $Li_{Zn}$  способствует разрушению центров самоактивированной люминесценции и образованию собственного дефекта — вакансии теллура, которая является глубоким донором. Излучательная рекомбинация, обуславливающая длинноволновую люминесценцию при  $\lambda_{\text{макс}} = 0,75$  мкм, осуществляется по схеме: глубокий донор — мелкий акцептор.

Существующие к настоящему времени литературные данные о люминесценции теллурида цинка свидетельствуют о наличии большого набора полос свечения в длинноволновой области спектра [1—3]. При этом, в одном и том же спектральном диапазоне (0,6—0,8 мкм) наблюдаются полосы как активаторной, так и самоактивированной люминесценции (САЛ). Полосы люминесценции, которые обнаруживаются в специально нелегированном теллуриде цинка, также попадают в этот интервал длин волн. Это приводит к неоднозначности в определении положения максимумов полос, усложняет исследование природы центров свечения и механизмов излучения, а также, что особенно важно, к неконтролируемости излучательных характеристик материала.

Ранее было показано, что атомы металла лития, введенные в теллурид цинка, образуют мелкие примесные состояния с энергией активации ( $E_a = 30—70$  мэВ) [4, 5]. С практической точки зрения является ценным то, что эти примесные состояния обуславливают эффективную фотолюминесценцию ZnTe в зеленой области спектра. Кроме того, как показали наши исследования [4], в пленках ZnTe:Li обнаружена длинноволновая люминесценция с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,75$  мкм, которая ранее никогда не наблюдалась ни в “чистом”, ни в легированном теллуриде цинка. Результаты исследования этой люминесценции и представлены в данной работе.

Изучалась люминесценция пленок теллурида цинка, полученных двумя методами: методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) и методом вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме (ВН). Чтобы результаты исследования люминесценции пленок ZnTe:Li не зависели от технологии, мы использовали различные способы легирования, а именно, в методе ЖФЭ в раствор-расплав добав-

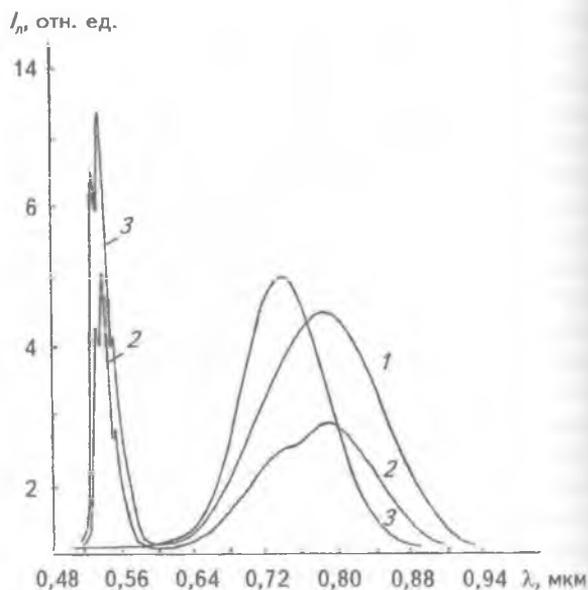


Рис. 1. Спектральное распределение фотолюминесценции пленок ZnTe, измеренное при 77 К: нелегированных (1) и легированных литием (2, 3). Концентрация лития в шихте:  $10^{-4}$  (2) и  $5 \cdot 10^{-3}$  (3), вес. %

лялся металлический литий, а в методе ВН в состав шихты вводили различные соли лития ( $LiNO_3$ ,  $LiJO_3$ ,  $LiCl$ ). В обоих методах изменяли весовой процент добавки.

Нелегированные пленки ZnTe характеризовались длинноволновой люминесценцией с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,78—0,85$  мкм (рис. 1, кривая 1). По литературным данным эта люминесценция является самоактивированной и обусловлена дефектом типа ( $V_{Zn} — D$ ), где роль донора выполняет неконтролируемая примесь (элементы III и V групп таблицы Менделеева). По мере увеличения концентрации лития наблюдается изменение спектра свече-

ния. В коротковолновой области формируется полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,529$  мкм и структурная полоса с максимумом линии нулевого фона  $\lambda_{\text{макс}} = 0,538$  мкм (так называемая “краевая” люминесценция), а в длинноволновой — полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,75$  мкм (рис. 1, кривые 2, 3). Характерно, что спектральное распределение люминесценции пленок ZnTe:Li не зависело ни от метода получения, ни от способа легирования теллурида цинка.

Дефектом, ответственным за коротковолновое свечение с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,529$  мкм, является литий, находящийся на месте цинка —  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  [4] и ему соответствует акцепторный уровень с энергией ионизации 0,05 эВ. Это значение было получено, как из анализа температурной зависимости полосы люминесценции  $\lambda_{\text{макс}} = 0,529$  мкм, (рис. 2, кривая 1), так и из измерений электропроводности (рис. 2, кривая 2). Полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,538$  мкм обусловлена излучательной рекомбинацией донорно-акцепторной пары, где донором является междоузельный литий —  $\text{Li}_i$ , а акцептором —  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  [4]. Таким образом, дефект  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  является центром свечения, обуславливающим наблюдение полос, как с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,529$ , так и с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,539$  мкм. Здесь, существенным является то, что атомы металла лития, размещаясь на местах вакансий цинка, во-первых, уменьшают концентрацию последних в исходном материале, и, во-вторых, заполняют вакансии цинка, которые входили в состав центра САЛ. Это, в свою очередь, приводит к двум следствиям: разрушению центра САЛ и образованию, согласно уравнению [6]

$$[V_{\text{Zn}} V_{\text{Te}}] = \text{const},$$

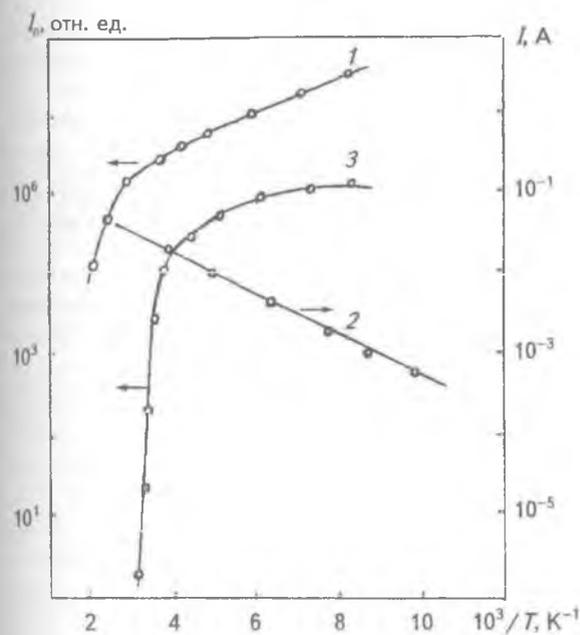


Рис. 2. Температурные зависимости максимума интенсивности полос фотолюминесценции  $\lambda_{\text{макс}} = 0,529$  мкм (1),  $\lambda_{\text{макс}} = 0,75$  мкм (3) и темного тока (2) пленок ZnTe:Li

собственного дефекта — вакансии теллура ( $V_{\text{Te}}$ ). Заметим также, что, вследствие эффекта самокомпенсации, увеличение концентрации акцепторных дефектов  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  неизбежно будет сопровождаться увеличением концентрации доноров, которые в ZnTe *p*-типа являются глубокими центрами. Появление и участие в излучательной рекомбинации такого центра при легировании литием подтверждается следующим экспериментальным фактом. Было замечено, что увеличение концентрации акцепторов  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  приводит к увеличению сопротивления образцов и их фотопроводимости. Фишер [7] на кристаллах ZnTe:Li наблюдал фотопроводимость, обусловленную неравновесными электронами. Центром фоточувствительности являлся глубокий донор, природа которого не была установлена. Все это дает основание предположить, что в наблюдаемой нами люминесценции с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,75$  мкм принимает участие глубокий донор. Тот факт, что спектральное распределение люминесценции ZnTe:Li было одинаковым при использовании, как металла лития, так и солей лития, свидетельствует о том, что элементы Cl, J не участвуют в формировании глубокого донорного центра. Глубокий донорный центр может образоваться при изовалентном замещении теллура атомом кислорода ( $\text{O}_{\text{Te}}$ ) [8]. Такой дефект является центром свечения, так называемой “кислородной” люминесценции. Однако, эта люминесценция, локализованная у  $\lambda_{\text{макс}} = 0,65$  мкм, на исследуемых образцах ZnTe:Li не наблюдалась.

Учитывая вышеизложенное, природу глубокого донорного центра логично связать с собственным дефектом — вакансией теллура. Наши исследования [1], также как и результаты других авторов [9], показывают, что  $V_{\text{Te}}$  обуславливают свечение с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,7$  мкм. Излучательная рекомбинация происходит по схеме: глубокий донор — валентная зона. Энергия активации донора  $E_d = 0,45$  эВ. Значение, близкое к этому, было получено из температурной зависимости интенсивности люминесценции с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,75$  эВ и составляло 0,47 эВ (рис. 2, кривая 3).

Остановимся теперь на механизме рекомбинации, осуществляющейся с участием глубокого донора ( $V_{\text{Te}}$ ) и мелкого акцепторного центра ( $\text{Li}_{\text{Zn}}$ ). Известно [10], что характерными признаками САЛ являются зависимость формы контура полосы излучения от температуры и интенсивности возбуждающего света. Это связано с неэлементарностью полосы свечения вследствие участия в рекомбинации донорно-акцепторных пар с различными расстояниями между донорами и акцепторами. Однако наблюдаемые нами излучение ( $\lambda_{\text{макс}} = 0,75$  мкм) не обладает признаками, характерными для САЛ в соединениях  $\text{A}_2\text{B}_6$ . На рис. 3 приведены нормированные кривые спектрального распределения люминесценции с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,75$  мкм пленки ZnTe:Li, измеренные при 77 и 300 К. Видно, что положе-

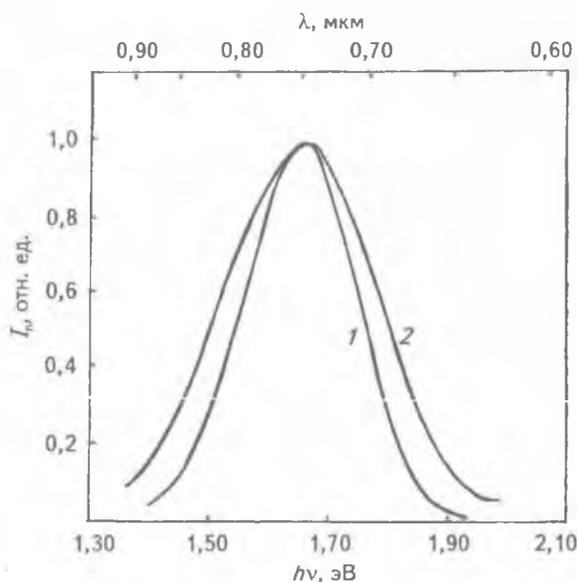


Рис. 3. Спектральное распределение люминесценции пленок ZnTe:Li в длинноволновой области спектра, измеренное при 77 (1) и 300 (2) К

ние максимума свечения не зависит от температур, а наблюдается только уширение полосы с температурой. Как показали наши исследования, положение максимума не зависит и от интенсивности возбуждения. Вышеприведенные факты свидетельствуют в пользу элементарности исследуемой полосы свечения.

Таким образом, механизмом излучательной рекомбинации, обуславливающим длинноволновую люминесценцию пленок ZnTe:Li при 77 К, является излучательный переход электрона с глубокого донорного центра —  $V_{Te}$  на мелкий акцепторный центр —  $Li_{Zn}$ . При повышении температуры от 77 К до 200 К интенсивность полосы  $\lambda_{\max} = 0,75$  мкм практически не изменяется. Это объясняется тем, что концентрация дефектов  $Li_{Zn}$  достаточно высока, а центры  $V_{Te}$  еще термически не ионизированы. Термическое гашение длинноволновой полосы начинается при  $T > 200$  К и определяется термическим опустошением глубокого донора с энергией  $E_d = 0,47$  эВ (рис. 2, кривая 3). При этих температурах мелкие акцепторные центры  $Li_{Zn}$  заполнены из-за их высокой концентрации и хорошего теплового обмена с валентной зоной, вследствие чего коротковолновая полоса све-

чения  $\lambda_{\max} = 0,528$  мкм испытывает слабое температурное тушение, (рис. 2, кривая 1).

Таким образом, роль примеси лития в формировании длинноволновой люминесценции сводится к следующему. Атомы металла лития, обладая хорошей растворимостью в ZnTe, “залечивают” дефекты —  $V_{Zn}$ , образуя большую концентрацию центров свечения —  $Li_{Zn}$ . Следствием этого процесса является образование дефектов —  $V_{Te}$ , которые, являясь глубокими донорами, участвуют в излучательной рекомбинации по схеме: глубокий донор — мелкий акцептор.

### Литература

1. Дали А. К., Дарвишо А. Н., Малушин М. В., Сердюк В. В., Скобеева В. М. Внутрішньоцентрива люмінесценція епітаксійних плівок телуриду цинку // Укр. фізичний журнал. — 1995. — Т. 40, в. 10. — С. 1056—1058.
2. Дали А. К., Дарвишо А. Н., Малушин М. В., Сердюк В. В., Скобеева В. М. Механизм излучательной рекомбинации в эпитаксиальных пленках теллурида цинка, легированных алюминием // Фотоэлектроника. — 1996. — № 6. — С. 20—21.
3. Gebhart W. Preparation and optical properties of wide gap II—VI — compounds // Materials Science and Engineering. — 1992. — В. 11. — Р. 1—9.
4. Лисовой Б. В., Малушин Н. В., Семенюк Л. Н., Скобеева В. М., Сердюк В. В. Фотолюминесценция эпитаксиальных пленок теллурида цинка, легированного литием // Журн. прикл. спектроскопии. — 1989. — Т. 48, № 1. — С. 61—64.
5. Скобеева В. М., Дали А. К., Малушин Н. В., Римашевский А. А. Механизм деградации люминесцентных характеристик на основе теллурида цинка, легированного литием // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 1995. — № 2. — С. 64.
6. Физика и химия соединений  $A_2B_6$  / Под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкмана. — М.: Наука, 1986. — 320 с.
7. Физика и химия соединений  $A_2B_6$  / Под ред. С. А. Медведева. — М.: Мир, 1970. — 624 с.
8. Малушин Н. В., Скобеева В. М., Смынтина В. А., Дали А. К. Расчет параметров “кислородного” центра свечения в теллуриде цинка // Фотоэлектроника. — 1998. — № 7. — С. 44—46.
9. Иванов В. А. Дефектно-примесная структура монокристаллов теллурида цинка и создание излучающих диодов на их основе. Автореф. канд. дисс. — Минск, 1984.
10. Сердюк В. В., Ваксман Ю. Ф. Люминесценция полупроводников. — К.—Одесса: Вьцца школа, 1998. — 200 с.