

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДИ ОРАНЖЕВОЇ СМУГИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КРИСТАЛІВ ZnSe<Te>

Запропонована модель формування оранжевої смуги люмінесценції у кристалах селеніду цинку, легованих ізовалентною домішкою телуру.

The formation model of luminescence orange strip at zinc selenide crystals doped by isovalent impurity of tellure is offered.

Селенід цинку за сукупністю фізико-технічних параметрів – один з найбільш перспективних матеріалів напівпровідникової оптоелектроніки. Основним способом отримання масивних об'ємних кристалів ZnSe на даний час є вирощування з розплаву під тиском інертного газу [1]. Спектр люмінесценції таких зразків складається з двох смуг (оранжевої – О та блакитної – Б), співвідношення між якими визначаються багатьма факторами – ансамблем власних та домішкових дефектів, умовами синтезу матеріалу та проведення досліду тощо. Відзначимо, що головна увага дослідників привернута до пошуку умов підвищення ефективності короткохвильової смуги з метою створення блакитно-синіх світлодіодів [2]. Зайва з цієї точки зору О-смуга може виявитись корисною при використанні селеніду цинку як сцинтиляційного матеріалу. Як показали автори [1,3], легування ZnSe ізовалентною домішкою (ІВД) Те приводить не тільки до значного зростання інтенсивності О-смуги, але й до підвищення її температурної та радіаційної стійкості. Разом з тим, на даний час відсутня однозначна інтерпретація механізмів формування О-смуги [4], що потребує подальшого розгляду цього питання із залученням інших методів досліджень. Дана робота присвячена вивченню структури оранжевого випромінювання селеніду цинку методами модуляційної спектроскопії.

### Зразки і методики досліджень

Монокристали ZnSe вирощені з розплаву під тиском інертного газу і містили біля 0,1 мольн. проц. Те. Вони мали низьку електронну провідність  $\sigma_n$ , яка суттєво зростає після короткочасного відпалу зразків у парі Zn. Як показали дослідження, саме таким кристалом притаманна найбільш ефективна оранжева люмінесценція [4], що власне і складає головний предмет досліджень

у даній праці. Зауважимо також, що О-смуга має надзвичайно велику напівширину  $\hbar\omega_{1/2} \approx 0,3$  eВ. Це свідчить, насамперед, про її складну структуру, яку, однак, важко виявити звичайно використовуваним для даних цілей методом Аленцева-Фока [5]. У зв'язку з цим для розв'язку даної задачі нами використано методи  $\lambda$ - та електро модуляції, які детально розглянуто у роботі [6]. Дослідження проводились на зразках двох типів: монокристалічні підкладинки та контакти метал-напівпровідник на їх базі. Напівпрозорий золотий контакт (випрямляючий бар'єр) мав однорідне пропускання у досліджуваному спектральному діапазоні і, отже, не спотворював форму О-смуги. Електро модуляція здійснювалась подачею на діод постійного чи імпульсного зміщення різної полярності. Фотолюмінесценція (ФЛ) збуджувалась  $N_2$ -лазером із довжиною хвилі  $\lambda_m \approx 0,337$  мкм, а його інтенсивність змінювалась за допомогою набору каліброваних світлофільтрів. Вимірювання спектральних характеристик здійснювались на установці, яка містила стандартну схему синхродетектування і дозволяла реєструвати сигнал на основній та подвійній частоті модуляції. Наведені у роботі спектри випромінювання побудовані у координатах: спектральна густина фотонів  $N_\omega$  – енергія фотона  $\hbar\omega$ .

### Результати та їх обговорення

Використання першої гармоніки диференціального сигналу люмінесценції  $N'_\omega$  дозволяє виявити такі особливості. Як видно з рис. 1, положення максимуму  $\hbar\omega_m$  О-смуги зміщується в сторону менших енергій фотонів при збільшенні рівня збудження  $L$ . (Зауважимо, що максимуму на кривій  $N_\omega$  у спектрі похідної  $N'_\omega$  відповідає точка перетину з віссю абсцис, що дає більш надій-

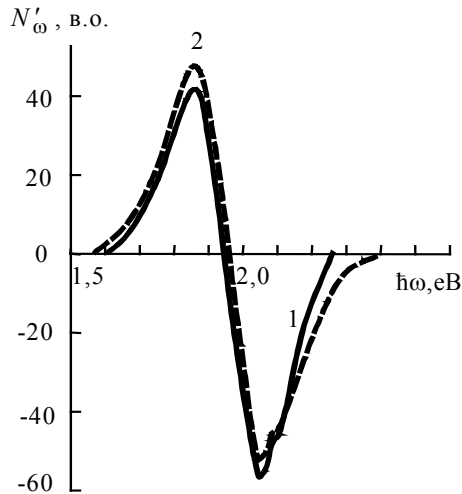


Рис.1.  $\lambda$ -модульовані спектри випромінювання О-смуги кристалів ZnSe<Te> при різних рівнях збудження:  $10^{18}$  (1) і  $10^{17}$  квант/с (2).  $T=300$  К.

ний результат реєстрації зсуву  $\hbar\omega_m$ ). Така поведінка  $\hbar\omega_m$  з  $L$  не узгоджується з теорією донорно-акцепторних пар (ДАП), при якій повинна спостерігатись діаметрально протилежна залежність  $\hbar\omega_m(L)$  [7]. Отже, висновки авторів робіт [1, 4, 7, 8], які залучають різного роду комплекси, суперечать експериментальним даним рис.1. Штучною здається також інтерпретація О-смуги за участю центрів заміщення  $Cu_{Zn}$ , оскільки її інтенсивність суттєво залежить від концентрації Zn і Te без присутності міді [1, 4].

Ми пропонуємо зовсім іншу модель формування О-смуги в кристалах ZnSe<Te>. Відомо [3], що ІВД приводить до значної перебудови ансамблю власних точкових дефектів (ВТД) напівпровідника. Тип ВТД визначається співвідношенням ефективних зарядів ізовалентної домішки  $Q_C$  і атома  $Q_{A,B}$ , який вона заміщує у сполуці АВ. Зрозуміло, що у нашому випадку телур заміщує селен, а оскільки його електронегативність менша, то  $Q_{Te} < Q_{Se}$ . При цьому телур повинен стимулювати генерацію вакансій цинку  $V_{Zn}$  та міжвузловинного селену  $Se_i$  [3]. Оскільки кристали ZnSe<Te> мають електронну провідність, то рівень Фермі знаходиться у верхній половині забороненої зони матеріалу. В результаті у селеніді цинку мають існувати одно- та двократно негативно заряджені вакансії цинку, тобто  $V'_{Zn}$  та  $V''_{Zn}$ . Вони мають акцепторну природу, а глибини залягання  $E_a$  їх рівнів складають відповідно 0,15-0,20 та 1,1-1,2 eВ [2]. Міжвузловинний селен не може забезпечити компенсацію негативного заряду, оскільки він утворює мілкі (~0,03 eВ [2, 8]) акцепторні рівні. У цьому процесі не бе-

руть також участі мілкі донорні рівні однозарядних додатних вакансій селену  $V_{Se}^{\bullet}$  ( $E_a \approx 0,03$  eВ [8]), оскільки вони зайняті телуром. Зауважимо, що центр  $V_{Se}^{\bullet\bullet}$  є квазіакцептором і повинен знаходитись на відстані ~0,6 eВ від краю валентної зони. Однак такі рівні у досліджуваних кристалах відсутні, оскільки вони мають електронну провідність, тобто рівень Фермі  $F$  знаходиться у верхній половині забороненої зони. Отже, єдино можливим ВТД донорного типу, який здатний компенсувати від'ємний заряд вакансій цинку, є міжвузловинний цинк  $Zn_i$ . Виходячи з викладеного вище його концентрація повинна зростати зі збільшенням  $V_{Zn}$ , кількість яких у свою чергу залежить від концентрації Te.

Глибина залягання рівнів  $Zn_i$  складає  $E_d \approx 0,6$  eВ від дна зони провідності [7], а його зарядовий стан залежить від положення рівня Фермі. Якщо  $F > E_d$ , то рівень міжвузловинного цинку іонізований, тобто додатно заряджений  $Zn_i^{\bullet}$ . У цьому випадку він може бути ефективним центром рекомбінації для електронів зони провідності, а максимум відповідної смуги знаходиться біля 0,6 eВ. При зміні знака нерівності на протилежний ( $F < E_d$ ) рівень  $Zn_i$  стає нейтральним і може захоплювати електрон, який потім рекомбінує з вільною діркою. При цьому енергія кванта у першому наближенні складає  $\hbar\omega_m \approx E_g - E_d \approx 2,7 - 0,6 = 2,1$  eВ, що близько до максимуму О-смуги кристалів ZnSe<Te> (рис.1 і 2). Відзначимо, що збільшенню концентрації  $Zn_i$  сприяє легування селеніду цинку Zn або Te, та обома цими елементами одночасно. Це підтверджується даними табл. 1, яка запозичена з роботи [4]. Найбільша інтенсивність  $I$  О-смуги притаманна кристалам, які легуються при вирощуванні ІВД телуру і потім відпалюються у насиченій парі цинку, тобто зразкам ZnSe<Te>:Zn. Найнижчу  $I$  мають кристали ZnSe<Se>, що не суперечить викладеним вище міркуванням. Дійсно, легування Se повинно приводити до зміщення рівня Фермі до середини  $E_g$ . Це переводить рівні міжвузловинного цинку у заряджений стан  $Zn_i^{\bullet}$  і вони не беруть участі у формуванні О-смуги. Збільшення концентрації  $Zn_i$  викликає також легування кристалів ZnSe цинку без ІВД телуру, що також не суперечить даним табл. 1. Отже, запропонована модель адекватно пояснює поведінку О-смуги всіх зразків, які досліджували автори [1, 3, 4].

Перейдемо тепер до обговорення механізмів формування О-смуги, яке проведемо на якісному

Таблиця 1. Інтенсивність О-смуги кристалів ZnSe, активованих різними елементами  $T=300\text{K}$ .

Кристал	$I$ , в.о.	Кристал	$I$ , в.о.
ZnSe	1	ZnSe<Te>:Zn	$10^4$
ZnSe<Zn>	$10^2$	ZnSe<Te>:Se	10
ZnSe<Se>	$10^{-1}$	ZnSe<Te>:Te	10
ZnSe<Te>	$10^3$		

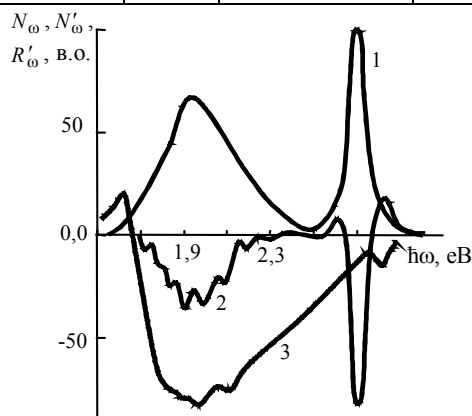


Рис. 2. Звичайні (1) та  $\lambda$ -модульовані (2) спектри люмінесценції, а також електровідбивання (3) кристалів ZnSe<Te> при 300 К.

рівні. Це пов'язано з тим, що для кількісного зіставлення необхідно знання низки параметрів, визначення яких виходить за рамки даної роботи. У першу чергу звернемо увагу на те, що для глибокого центра  $Zn_i$  можна використати модель Піхтіна-Копилова [7]. Згідно з останньою електрон у локалізованому стані взаємодіє з коливаннями дефектного комплексу, а при його знаходженні у дозволених зоні – взаємодією з локальними коливаннями глибокого центра нехтується. У цьому випадку смуга випромінювання є майже гаусовою з великою напівшириною  $\Delta h\omega_{1/2}$ , яка слабо залежить від температури. Величина  $\Delta h\omega_{1/2}$  визначається сильною електрон-фононою взаємодією і у нашому випадку складає  $\sim 0,3$  eV (крива 1 на рис.2). Використання другої гармоніки при вимірюванні  $\lambda$ -модульованих спектрів ФЛ дозволило виділити на кривій  $N''_{\omega}$  структуру, яка пов'язана саме з фононами (крива 2 на рис.2). Звернемо увагу на те, що рівень  $Zn_i$  проявляється також і у спектрах електровідбивання  $R'_{\omega}$  (крива 3 на рис.2). Відсутність на кривих  $R'_{\omega}$  "тонкої" фононої структури пояснюється кількома причинами. По-перше, перша похідна (основна частота) має меншу роздільну здатність, ніж друга (подвійна частота) [6]. По-друге, сильне електричне поле бар'єра приводить до руйнації фононних особливостей, що відзначається багатьма авторами і обговорюється в роботі [6].

Проведемо аналіз умов, при яких О-смуга може формуватись за рахунок складних комплексів, зокрема ДАП. Нагадаємо, що саме з ними переважна більшість дослідників пов'язує випромінювання в області 1,6-2,2 eV [1,3,4,7,8]. Згідно з цією моделлю до складу таких ДАП обов'язково входить двозарядна вакансія цинку  $V''_{Zn}$ . Другим партнером можуть бути неконтрольовані або спеціально введені домішкові мілкі донорні рівні (елементи III, IV, VII груп або  $V^{\bullet}_{Se}$ ). Зрозуміло, що інтенсивність О-смуги пропорційна концентрації відповідних комплексів  $V''_{Zn}-III^{\bullet}_{Zn}$ ,  $V''_{Zn}-IV^{\bullet}_{Zn}$ ,  $V''_{Zn}-VII^{\bullet}_{Se}$ ,  $V''_{Zn}-V^{\bullet}_{Se}$ . У випадку ZnSe<Te> ймовірність утворення таких ДАП низька внаслідок кількох причин. Перша з них полягає у використанні вихідних матеріалів достатнього ступеня чистоти, що виключає високу концентрацію у кристалах неконтрольованих домішок. По-друге, наявність телуру різко зменшує кількість  $V^{\bullet}_{Se}$  і ДАП відповідного типу. У зв'язку з цим у кристалах ZnSe<Te> оранжеве випромінювання за участю ДАП слабке на фоні потужної рекомбінації через глибокий рівень міжвузловинного цинку.

Отже, запропонована модель формування О-смуги адекватно описує її поведінку у всіх досліджуваних кристалах ZnSe, які містять ІВД телуру. Для проведення кількісних оцінок необхідно насамперед визначити величину зсуву Франка-Кондона, що потребує окремих досліджень.

Автори висловлюють щирі вдячність В.Д. Рижикову та Л.П. Гальчинецькому за люб'язно надані монокристалічні пластини ZnSe<Te>.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Рижиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений  $A^2B^6$ . - М.: НИИТЭХИМ. - 1989.
2. Физика соединений  $A^2B^6$  / Под. ред. Георгобини А.Н. и Шейнкмана М.К. - М.: Мир, 1986.
3. Дмитриев Ю.Н., Рижиков В.Д., Гальчинецкий Л.П. Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа  $A^2B^6$ . - Харьков, ВНИИ Монокристаллов. - 1990.
4. Рижиков В.Д., Старжинский Н.Г. О механизме красной люминесценции активированных кристаллов селенида цинка // УФЖ. - 1988. - **33**, №6. - С.818-823.
5. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева // Тр. ФИАН. - 1972. - **59**. - С. 3-24.
6. Махній В.П. Принципи та методи модуляційної спектроскопії. - Чернівці: Рута, 2001.
7. Сердюк В.В., Вакман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников. - Киев-Одесса.: Выща школа, 1988.
8. Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. - Кишинев: Штиинца, 1984.