

ПРИРОДА ЗЕЛЕННОЙ ПОЛОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

© 2007 г. **В. П. Махний**, доктор физ.-мат. наук; **М. М. Слетов**, канд. физ.-мат. наук;
И. В. Ткаченко, канд. физ.-мат. наук

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, г. Черновцы, Украина

E-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua

Анализируются особенности поведения зеленой полосы люминесценции диффузионных слоев ZnSe:Te, в которых она является доминирующей. В результате детального изучения излучения, пропускания и отражения установлено, что в ее формировании принимают участие уровни с глубиной залегания 0,2 эВ. Она коррелирует с энергией ионизации акцепторных центров однозарядных вакансий цинка, концентрация которых в объектах исследования может достигать 10^{21} см^{-3} . На основе экспериментальных данных рассчитана величина сдвига Франка–Кондона, которая для указанных центров равна 0,08 эВ.

Коды OCIS: 1000.10000.

Поступила в редакцию 01.08.2006.

Важнейшим элементом современных полупроводниковых устройств визуального отображения информации является кристаллофосфор с шириной запрещенной зоны E_g не менее красной границы видимого диапазона. Для воспроизведения же всей цветовой гаммы необходим более широкозонный материал, допускающий формирование трех основных полос люминесценции в красной (R), зеленой (G) и синей (B) областях спектра [1]. Этим требованиям, в частности, отвечает селенид цинка ($E_g \approx 2,7$ эВ при 300 К), прямозонность которого обеспечивает высокую эффективность излучательной рекомбинации [2]. Однако существующие технологии позволяют получать образцы с доминирующей люминесценцией только в красно-оранжевой и синей областях [2–4]. G -полоса обычно является сопутствующей и присутствует в кристаллах, легированных Al [2], Cd [5], Cu и O [6], щелочными металлами [7], а также подвергнутых отжигу в вакууме, Ne или Se [8].

Большое разнообразие примесных и собственных дефектов, а также методов их создания – главные причины отсутствия единой точки зрения на механизм формирования зеленого излучения. Из изложенного следует, что для успешного решения этой задачи в первую очередь необходимо создать условия, при которых данное излучение будет доминирующим. Недавно диффузией Te в беспримесные кристаллы ZnSe получены слои, видимая люминесценция которых при 300 К представлена единственной зеленой полосой [9, 10]. Поэтому именно такие образцы в настоящей работе использованы в качестве объекта исследований.

Оптические спектры (излучения N_{ω} , пропускания T_{ω} и отражения R_{ω}) образцов измерялись на универсальной установке, допускающей два режима

работы – обычный и λ -модуляции [11]. Комплекс содержал дифракционный монохроматор МДР-23 и стандартную систему синхродетектирования с автоматической записью спектров на самописце. Фотoluminesценция (ФЛ) возбуждалась азотным лазером с $\lambda_m \approx 0,337$ мкм, а изменение уровня возбуждения L в пределах трех порядков осуществлялось с помощью набора нейтральных светофильтров. При измерении спектров пропускания и отражения источником излучения служила ксеноновая лампа мощностью 100 Вт. Все оптические спектры скорректированы с учетом нелинейностей элементов измерительной системы.

Как уже отмечалось ранее, наиболее характерной особенностью объектов исследований является наличие интенсивного зеленого излучения, эффективность которого при 300 К составляет $\approx 30\%$. Обратим внимание на отсутствие каких-либо других полос люминесценции в диапазоне энергий 1,0–2,7 эВ при любом уровне возбуждения (рис. 1). Напомним, что спектр ФЛ базовых кристаллов содержит R - и B -полосы с максимумами при 1,95 и 2,68 эВ соответственно [10]. Такие существенные отличия спектров излучения исходных и легированных Te образцов вызывают естественный вопрос о возможности образования на поверхности подложки соединения иного химического состава. Вместе с тем сравнение спектров оптического пропускания и отражения этих двух типов образцов свидетельствует о неизменности величины E_g (рис. 2). Появление сингулярностей в области энергий $\sim 2,5$ эВ связано с изменением соотношения концентраций точечных дефектов отожженных кристаллов по сравнению с исходными, что будет обсуждаться в дальнейшем.

Детальный анализ поведения G -полосы показывает, что она характеризуется следующими свойст-

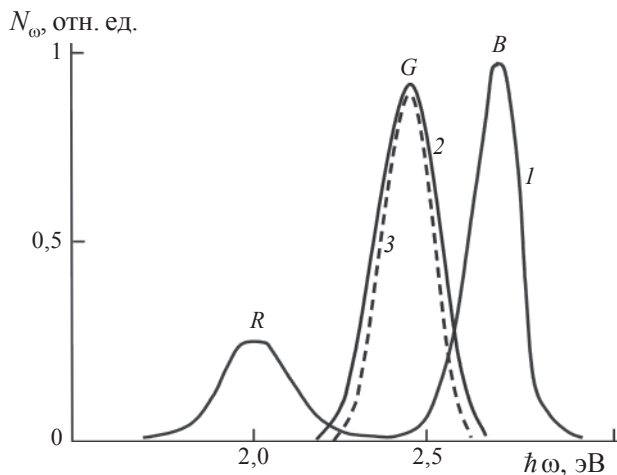


Рис. 1. Обычные спектры люминесценции базовых (1) и легированных Te (2, 3) кристаллов ZnSe при разных уровнях возбуждения. 1, 2 – 10^{18} , 3 – 10^{16} фот/с. $T = 300$ К.

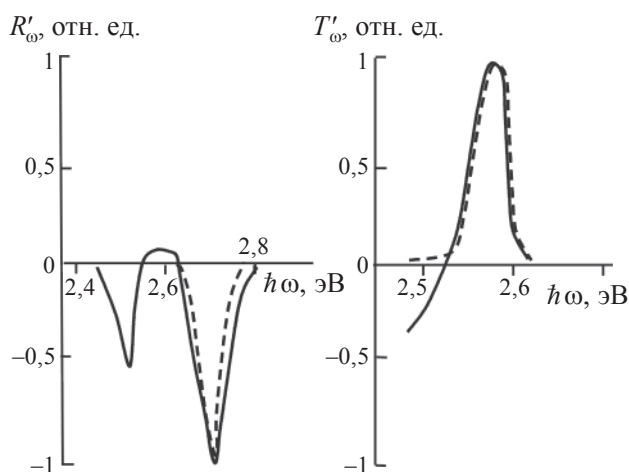


Рис. 2. λ -модулированные спектры отражения (а) и пропускания (б) исходных (штриховые линии) и легированных Te (сплошные линии) кристаллов ZnSe. $T = 300$ К.

вами: а) ярко выраженной асимметричностью с крутым высокоэнергетическим и пологим низкоэнергетическим спадами, б) линейной зависимостью интенсивности излучения I от уровня возбуждения вплоть до значений $L \approx 10^{19}$ фот/с (рис. 3), в) большой полушириной, которая несколько увеличивается с ростом L (рис. 1), г) независимостью положения максимума излучения от уровня возбуждения (рис. 1).

Перечисленные особенности обсуждаемой полосы люминесценции характерны для излучательных переходов с участием локального центра при взаимодействии с фононами [12]. Последнее подтверж-

дается дифференциальным спектром ФЛ, на низкоэнергетическом “крыле” которого наблюдаются эквидистантные перегибы с интервалом $\approx 0,03$ эВ. Это значение близко к энергии L_0 -фонона в ZnSe [2, 4]. Обратим внимание на то, что разность между E_g и максимумом $\hbar\omega_{m_0}$ бесфононной линии составляет 0,28 эВ и не согласуется ни с одной энергией активации E_a простых собственных и примесных дефектов в кристаллах ZnSe [4, 13, 14]. Вследствие этого рекомбинационный центр следует считать глубоким, а для нахождения его параметров использовать модель Копылова–Пихтина [15]. Согласно ей энергетическое расстояние глубокого центра до ближайшей зоны определяется выражением

$$E_a = E_g - \hbar\omega_{m_0} - \Delta, \quad (1)$$

где Δ – сдвиг Франка–Кондона. Последний в свою очередь зависит от безразмерной постоянной электрон-фононного взаимодействия a и частоты Ω локализованного на дефекте колебания:

$$\Delta = a^2 \hbar \Omega. \quad (2)$$

С другой стороны, константа a связана также с полушириной полосы излучения на уровне $1/e$ соотношением

$$\Delta \hbar\omega_{1/e} = 2a \hbar \Omega \text{cth}(\hbar \Omega / 2kT). \quad (3)$$

После подстановки в выражения (1)–(3) литературных и опытных значений параметров ($E_g \approx 2,7$ эВ,

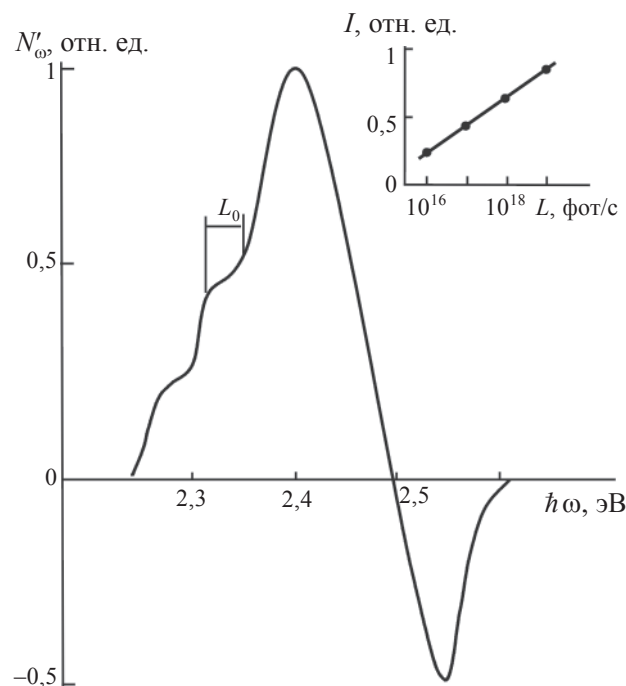


Рис. 3. λ -модулированный спектр люминесценции диффузионных слоев ZnSe:Te ($L = 10^{18}$ фот/с). На вставке – зависимость интенсивности G-полосы от уровня возбуждения. $T = 300$ К.

$\hbar\Omega \approx 0,031$ эВ [2, 4] и $\hbar\omega_{m_0} \approx 2,42$ эВ, $\Delta\hbar\omega_{1/e} \approx 0,25$ эВ) получим $\Delta \approx 0,08$ эВ и $E_a \approx 0,2$ эВ. Последняя величина хорошо согласуется с глубиной залегания акцепторного центра, обусловленного однозарядной отрицательной вакансией цинка V'_{Zn} [4].

Отметим, что концентрация этих центров в беспримесных расплавленных кристаллах ZnSe крайне низка ($[V'_{Zn}] \leq 10^{19}$ см⁻³ при 300 К [16]), вследствие чего G -полоса в них не наблюдается. В таких образцах доминируют другие типы собственных точечных дефектов (СТД): однозарядные положительные вакансии селена V'_{Se} и ассоциаты ($V'_{Se}V''_{Zn}$), в которые входят двухзарядные отрицательные вакансии цинка V''_{Zn} [16]. Первые из них отвечают за формирование B -полосы, а вторые – R -полосы, которая имеет донорно-акцепторную природу [5]. Легирование кристаллов изовалентной примесью Те приводит к “залечиванию” вакансий селена, а также стимулирует генерацию дополнительных вакансий цинка, число которых соразмерно с концентрацией вводимого Те. Учитывая высокую растворимость изовалентных примесей даже при низких температурах [17] следует допустить наличие в образцах ZnSe:Те большой концентрации V'_{Zn} . Как показали расчеты, при оптимальных условиях отжига ($T_a \approx 950$ К) концентрация V'_{Zn} достигает 10^{21} см⁻³ и намного превышает концентрации остальных СТД. Поскольку данные центры являются относительно глубокими акцепторами, то диффузионные слои ZnSe:Те демонстрируют слабую дырочную проводимость. При этом расчетная концентрация основных носителей составляет $\approx 10^7$ см⁻³ [16].

Формирование G -полосы в объектах исследований осуществляется по следующей схеме. Возбуждающее излучение переводит электроны в зону проводимости не только из валентной зоны, но и с отрицательно заряженных центров V'_{Zn} . Превращаясь в нейтральные, они становятся эффективными центрами рекомбинации вследствие резкого увеличения сечения захвата для электронов.

Экспериментально также установлено, что дополнительный отжиг кристаллов ZnSe:Те в парах Zn при 950 К приводит к некоторому увеличению интенсивности G -полосы [9]. Это объясняется тем, что Zn в первую очередь “залечивает” двухзарядные вакансии цинка ($[V''_{Zn}] \approx 10^{14}$ см⁻³ [16]), которые в p -ZnSe являются конкурирующим каналом рекомбинации. Концентрация V'_{Zn} при этом также уменьшается, оставаясь вместе с тем достаточно высокой. На это, во-первых, указывает сингулярность на кривых T'_w и R'_w при $\hbar\omega \approx 2,5$ эВ (рис. 2), которая согласуется с энергией фотоионизации 2,5 эВ. Во-вторых, линейная зависимость $I(L)$ в первом приближении свидетельствует о том, что кон-

центрация V'_{Zn} не может быть меньше 10^{19} см⁻³. Это, в принципе, не противоречит расчетной величине однозарядных вакансий цинка [16].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об участии в формировании G -полосы простых собственных точечных дефектов. Параметры рекомбинационных центров соответствуют однозарядным вакансиям цинка, которые в диффузионных слоях ZnSe:Те являются доминирующими. Собственно-дефектная природа G -полосы устраняет также противоречия, связанные с наличием этого излучения в кристаллах ZnSe, содержащих различные легирующие примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берг А., Дин П. Светодиоды. М.: Наука. 1979. 686 с.
2. Недеогло Д.Д., Симашикевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства ZnSe. Кишинев: Штиинца, 1984. 150 с.
3. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^2B^6 . Получение, свойства, применение. М.: НИИТЭХИМ, 1999. 150 с.
4. Физика соединений A^2B^6 / Под ред. А.Н. Георгобиани и М.К. Шейнкмана. М.: Наука, 1986. 320 с.
5. Березовский М.М., Махний В.П., Слетов М.М. // ЖПС. 1995. Т. 62. № 6. С. 109–112.
6. Морозова Н.К., Каретников И.А., Блинов В.В. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. В. 1. С. 25–33.
7. Агельменев М.Е., Георгобиани А.Н., Илюхина З.П. и др. // Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 5. С. 731–735.
8. Ваксман Ю.Ф. Люминесценция монокристаллов селенида цинка и излучающих структур на их основе // Докт. дис. Одесса. 1993. 421 с.
9. Махний В.П., Слетов М.М., Ткаченко И.В. Спосіб отримання шарів селеніду цинку з зеленим світінням // Декл. пат., № 66046А, пр. від 15.07.2003.
10. Махний В.П., Слетов М.М., Ткаченко И.В. // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 6. С. 137–138.
11. Махний В.П. Принципи та методи модуляційноспектроскопії Чернівці: Рута, 2001. 101 с.
12. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск: Наука и техника, 1975. 464 с.
13. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наукова думка, 1987. 607 с.
14. Bhargava R.N. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. P. 15–26.
15. Копылов А.А., Пухтин А.Н. // ФТП. 1974. Т. 8. № 12. С. 2398–2403.
16. Makhniy V.P., Tkachenko I.V., Gorley P.M. et al. // Phys. Stat. Sol. (c). 2006. V. 3. № 4. P. 829–832.
17. Баженев В.К., Фистуль В.И. // ФТП. 1992. Т. 18. В. 8. С. 1345–1362.