

УДК 535.37:621.375.8

*С.С. ВИЛЬЧИНСКАЯ, В.И. ОЛЕШКО, С.Г. ГОРИНА***НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА, ВЫРАЩЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

Исследована эволюция спектров импульсной катодолюминесценции кристаллов ZnSe, выращенных различными методами, во временном интервале 10^{-7} – 10^{-2} с при 15 К. Полученные результаты подтверждают донорно-акцепторный механизм краевой люминесценции. Появление полос в длинноволновой области 490 – 700 нм свидетельствует о присутствии в образцах ZnSe неконтролируемых примесей.

Ключевые слова: селенид цинка, низкотемпературная люминесценция.

Введение

Создание светодиодов для видимой области спектра является актуальной задачей полупроводниковой оптоэлектроники. Для этого нужен материал с эффективной краевой люминесценцией. Селенид цинка обладает необходимым набором физико-химических параметров для создания на его основе светодиодов синего-голубого излучения. Изучение люминесценции ZnSe позволяет не только получить информацию о механизмах люминесценции и параметрах рекомбинационных центров, но может также способствовать выявлению необходимых технологических условий для создания образцов с требуемыми свойствами.

Для селенида цинка наряду с экситонным спектром и спектром связанных экситонов характерно многополосное краевое свечение (область спектра 450–490 нм). При этом наблюдаются серии эквидистантных полос с шагом между компонентами, равным продольному оптическому фону (31–38 мэВ). Наиболее противоречивой является информация о механизме краевой люминесценции и природе соответствующих центров свечения ZnSe, обзор данных приведен в [1]. Согласно им, при 4 К можно выделить три серии краевого спектра ZnSe с головными полосами R_0 (457 нм), Q_0 (460,1 нм), P_0 (462,1 нм). Одни авторы считают более обоснованной модель донорно-акцепторных пар ДАП, R -серии приписывают рекомбинации свободных электронов с дырками, связанными на акцепторах, Q -серии – рекомбинации электронов, связанных на мелких донорах с дырками, связанными на акцепторах. Глубина уровней акцепторов, участвующих в донорно-акцепторной паре, согласно спектральному положению головной бесфонной линии краевого свечения, должна быть порядка 0,12 эВ. Авторы [2] связывают центры КИ с изолированными кислородными O_{Se} -центрами и дальними $O_{Se} - O_{Se}$ -парами. Интерпретация P_0 -полосы считается в литературе не столь достоверной, и при описании спектра ZnSe о ней умалчивается. Это связано, видимо, с тем, что часто наблюдается перекрытие полос ДАП. Развитие моделей центров люминесценции сдерживается недостаточной информацией (или полным ее отсутствием) о кинетических параметрах излучения наблюдаемых полос люминесценции и их зависимости от условий проведения экспериментов. Дополнительную информацию о природе центров дефектно-примесной люминесценции может внести исследование спектрально-кинетических характеристик люминесценции при облучении монокристаллов ZnSe, выращенных различными методами наносекундным импульсом ускоренных электронов.

Методика

Для исследования люминесценции использовалась методика импульсной спектроскопии с наносекундным временным разрешением [3]. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению со стационарными методами исследования. Одно из них – возможность получения дополнительной информации о центрах люминесценции из изменения кинетических характеристик затухания свечения. Вид спектра и его эволюция со временем после окончания возбуждения также зависят от предыстории материала.

Источником возбуждения служил импульсный ускоритель электронов с параметрами: средняя энергия электронов в пучке $\sim 0,25$ МэВ, длительность импульса на полувысоте ~ 15 нс. Импульсная катодолуминесценция (ИКЛ) кристаллов селенида цинка исследовались при температурах 15–80 К. Люминесценция образцов регистрировалась ФЭУ-84, через монохроматор МДР-204, запоминающим осциллографом Tektronix TDS 2022. Временное разрешение установки составляло ~ 15 нс, спектральное $\sim 0,01$ эВ. Спектры люминесценции нормировались с учетом спектральной чувствительности оптического тракта спектрометра. Измерение энергии электронного пучка проводилось радиационно-химическим методом. В работе использовались три образца, специально не легированных монокристаллов ZnSe: ZnSe № 1 и ZnSe № 2 были получены сублимацией из паровой фазы (методом Давыдова – Маркова), ZnSe № 3 выращен из расплава (методом Бриджмена).

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения исследуемых образцов были измерены на спектрофотометре СФ-256 при температуре 300 К. Из рис. 1 видно, что край поглощения исследуемых кристаллов ZnSe смещен в длинноволновую область по сравнению с краем фундаментального поглощения чистого ZnSe, положение которого определяет свободный экситон $\lambda_{\max} \sim 443$ нм. Спектры образцов ZnSe № 1 и 2 схожи, что может быть вызвано единой природой дефектов, присутствующих в этих кристаллах. Спектр образца ZnSe № 3, выращенного из расплава, сдвинут в длинноволновую область на 5–10 нм по сравнению со спектрами поглощения образцов ZnSe № 1 и ZnSe № 2 и не имеет четкого края, что свидетельствует о наличии глубоких дефектных уровней в запрещенной зоне данного кристалла.

На рис. 2 представлены спектры ИКЛ трех образцов ZnSe, измеренные в максимуме импульса возбуждения при $T = 15$ К. В спектрах импульсной катодолуминесценции кристаллов ZnSe № 1 и ZnSe № 2, измеренных в момент импульса возбуждения, наблюдаются интенсивные линии излучения связанных экситонов $\lambda_{\max} = 448$ нм с временем релаксации $\tau \leq 15$ нс и их фонные повторения. Интенсивность линий связанных экситонов, как показали исследования, зависит от предистории кристалла, т.е. от концентрации примесей и собственных дефектов. В образце ZnSe № 3 дополнительно к экситонным полосам, в длинноволновой области спектра (490–640 нм) наблюдается интенсивное дефектно-примесное свечение (рис. 2). Авторы работы [4] связывают свечение в области спектра (490–640 нм) с входением неконтролируемой примеси теллура и кислорода в кристаллическую решетку ZnSe.

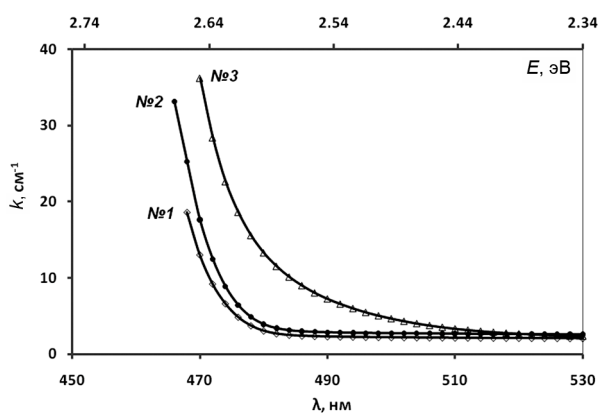


Рис.1. Спектры поглощения кристаллов ZnSe, измеренные при 300 К

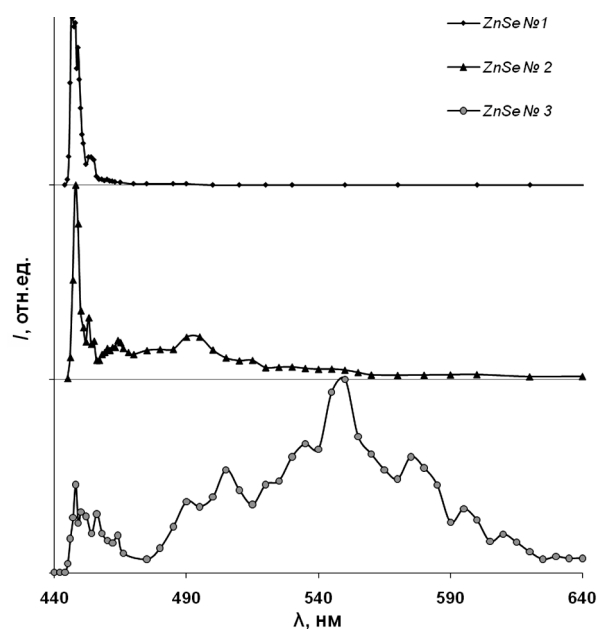


Рис. 2. Спектры импульсной катодолуминесценции кристаллов ZnSe, выращенных разными методами, измеренные в максимуме импульса возбуждения при 15 К

Для всех исследуемых образцов, наряду с экситонным спектром, характерно многополосное краевое свечение в области 460–490 нм. Было исследовано краевое излучение ZnSe, характеризующееся четко выраженными линиями фононных повторений.

Впервые исследована кинетика затухания краевого излучения ZnSe после возбуждения наносекундным импульсом сильнофонового электронного пучка (СЭП). На рис. 3 представлены спектры ИКЛ ZnSe № 2, измеренные в различ-

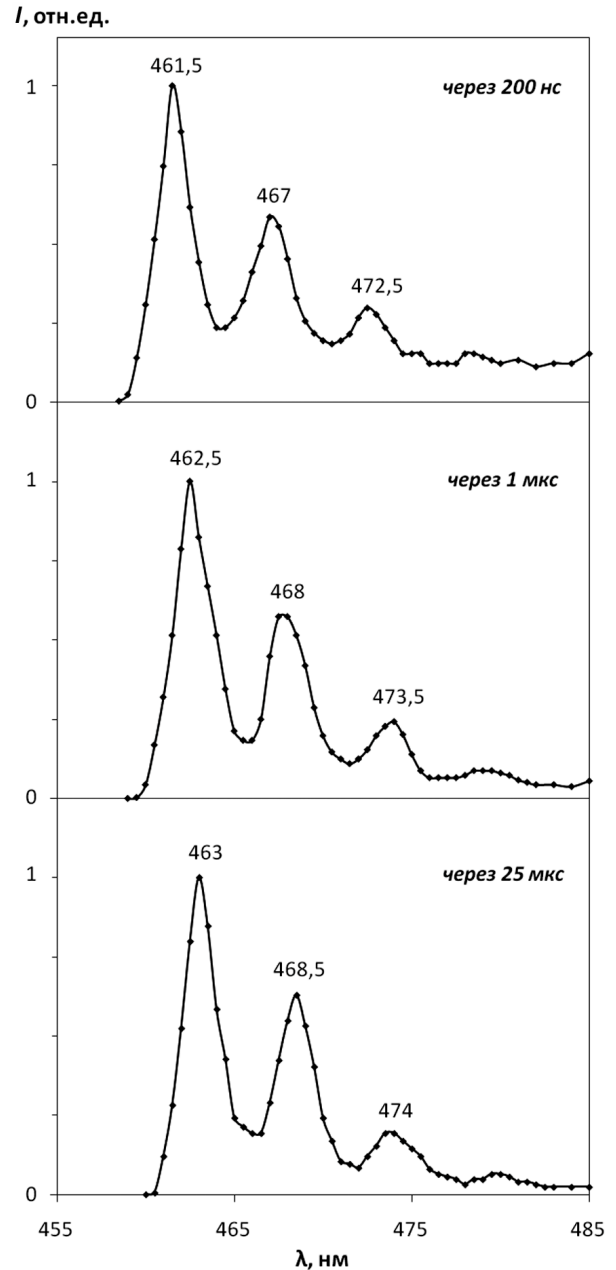
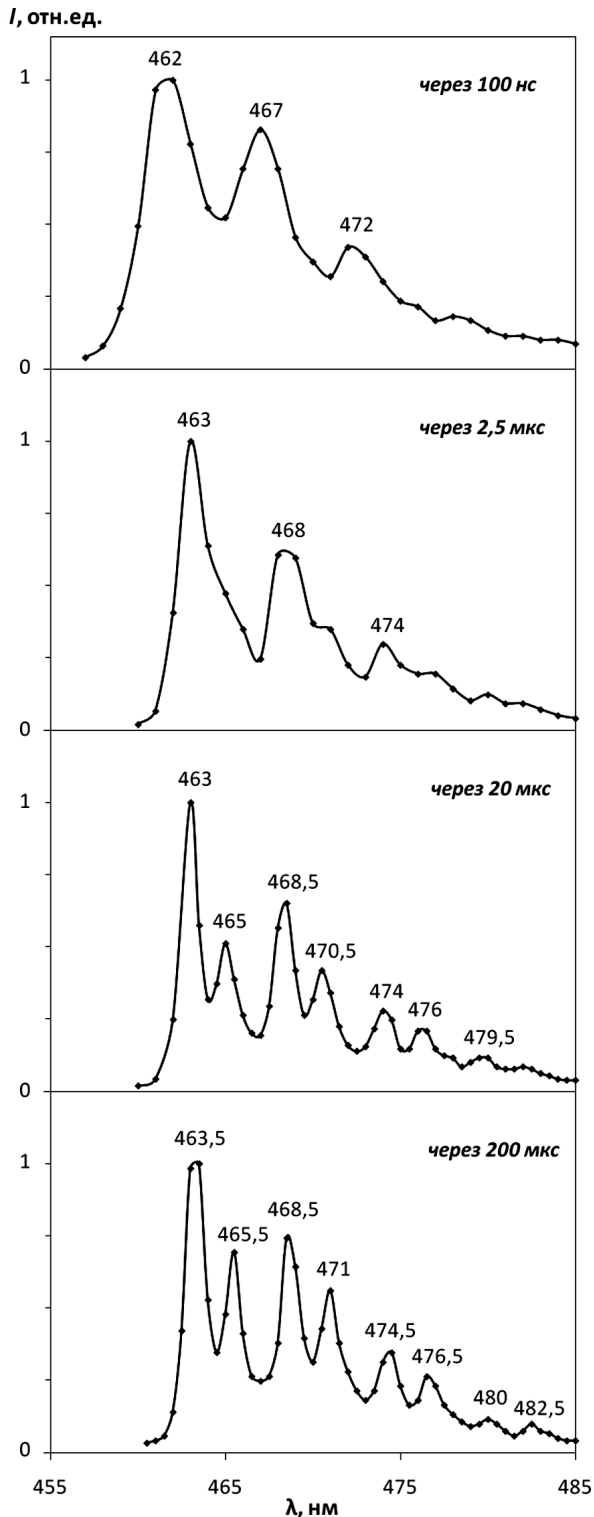


Рис. 3. Спектры импульсной катодолуминесценции ZnSe № 1 (справа) и ZnSe № 2 (слева), измеренные в различные моменты времени после импульса СЭП при $T = 15$ К

ные моменты времени после импульса СЭП. Установлено, что при $T = 15$ К в спектре ИКЛ ZnSe № 2, измеренном в начальный момент времени (через 100 нс) после импульса СЭП, наблюдается только коротковолновая (КВ) серия ($\lambda_{\max} \sim 462, 467, 472$ нм). С течением времени (через 2,5 мкс)

ситуация изменяется, во-первых, линии излучения КВ серии смещаются с течением времени в сторону меньших энергий. При этом наблюдается изменение их формы, если в начальные моменты времени полуширина линий составляет 0,02 эВ, то с течением времени она уменьшается до 0,009 эВ и в дальнейшем не изменяется. Во-вторых, в спектре ИКЛ, измеренном через 2,5 мкс, наряду с интенсивной КВ серией начинает появляться менее интенсивная длинноволновая серия (ДВ) (рис. 3).

В спектре краевого излучения ZnSe № 2, измеренном через 20 мкс, после импульса СЭП наблюдаются две ярко выраженные серии: коротковолновая серия начинается с интенсивной полосы 463,5 нм, далее следует серия эквидистантных полос ($\lambda_{\max} \sim 468,5; 474$ и 479 нм), длинноволновая серия состоит из полос ($\lambda_{\max} \sim 465; 470,5$ и 476 нм). Энергетическое расстояние между компонентами КВ и ДВ серий $\Delta E = (9 \pm 1)$ мэВ. В спектре, измеренном через 200 мкс, после импульса СЭП краевое излучение ZnSe № 2 также разделено на две серии: коротковолновая, состоящая из полос ($\lambda_{\max} \sim 463,5; 468,5; 474,5$ и 480 нм) и длинноволновая ($\lambda_{\max} \sim 465,5; 471; 476,5$ и $482,5$ нм).

Кинетика затухания ИКЛ ZnSe № 2 при 463 нм описывается гиперболическим законом уменьшения концентрации электронов и дырок, характерным для рекомбинационной люминесценции. Интенсивность излучения спадает во времени в соответствии с законом $I \sim t^{-1}$. Изучена зависимость интенсивности КИ от температуры. Установлено, что по мере роста температуры КИ испытывает сильное температурное тушение (рис. 4).

В отличие от ZnSe № 2, в спектре краевого излучения которого наблюдается две серии эквидистантных полос, в спектре ИКЛ образцов ZnSe № 1 (рис. 3) и ZnSe № 3 (рис. 5) наблюдается одна серия эквидистантных полос. В ZnSe № 1 зарегистрированы линии с максимумами $\lambda_{\max} \sim 462; 467; 472$ и 478 нм. В образце ZnSe № 3 зарегистрирована одна серия краевого излучения с максимумами полос при 464, 467,5 и 475 нм, причем ее интенсивность на порядок меньше широкой полосы в области 500 – 700 нм. Появление интенсивного свечения в области 500–700 нм в ZnSe № 3 (рис. 5), можно объяснить присутствием неконтролируемых примесей кислорода и меди [5].

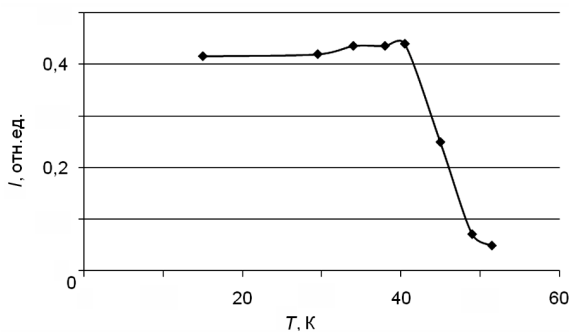


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности краевого излучения ($\lambda_{\max} \sim 462$ нм) монокристалла ZnSe № 2

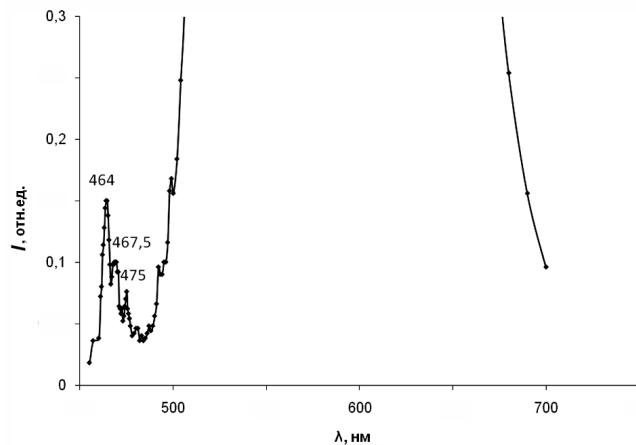


Рис. 5. Спектр ИКЛ ZnSe № 3, измеренный через 1 мкс после импульса СЭП при $T = 15$ К

Результаты исследований подтверждают донорно-акцепторный механизм краевой люминесценции. Экспериментально донорно-акцепторный механизм люминесценции можно выявить по следующим характерным ее особенностям. Во-первых, при рекомбинации через ближние донорно-акцепторные пары в спектре излучения проявляется тонкая структура, связанная с дискретным изменением значений r . Энергетические расстояния между отдельными пиками тонкой структуры можно рассчитать, зная тип и параметры кристаллической решетки данного соединения. Во-вторых, кинетика донорно-акцепторной люминесценции неэкспоненциальна. В-третьих, спектры донорно-акцепторной люминесценции, измеренные в различные моменты времени после выключения возбуждения, отличаются. Непосредственно после выключения в рекомбинации участвуют в основном ближние пары. Из-за низкой вероятности межпримесных переходов далекие пары высвечиваются позже. В результате с ростом времени после выключения возбуждения полоса люминесценции смещается в длинновол-

новую (низкоэнергетическую) область и становится более узкой. Если в полупроводнике присутствуют донорные и акцепторные центры с энергией ионизации соответственно E_D и E_A , то при достаточно высоких концентрациях доноров и акцепторов они могут образовывать пары, которые будут действовать как неподвижные молекулы, погруженные в кристалл. Кулоновское взаимодействие между донором и акцептором, находящимися в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , вызывает уменьшение их энергии связи на величину $\Delta E = e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 r$, где r – расстояние между донором и акцептором, образующим пары; ϵ – диэлектрическая проницаемость. Энергетический зазор между донорным и акцепторным уровнями будет равен:

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A - (e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 r)). \quad (1)$$

Поскольку дефекты могут занимать дискретные положения в решетке, расстояние в донорно-акцепторной паре меняется конечными порциями. Это обуславливает наличие в спектре тонкой структуры. При больших расстояниях между донором и акцептором ($r > 40 \text{ \AA}$) линии излучения перекрываются, образуя широкий спектр.

Таким образом, в качестве центра, ответственного за полосатое краевое излучение кристаллов ZnSe, представляется весьма вероятным принять донорно-акцепторный комплекс, причем тонкая структура полос возникает из-за наличия нескольких комплексов и проявления структуры их уровней. Эквидистантность полос возникает из-за проявления сильного взаимодействия комплексов с колебаниями решетки. Расстояние между полосами равно величине оптического продольного фона. Две серии краевого спектра ZnSe № 2 можно объяснить донорно-акцепторными парами, где доноры и акцепторы находятся на различных расстояниях r друг от друга, причем расстояние между донором и акцептором КВ-серии краевого излучения меньше расстояния между донором и акцептором ДВ-серии. Как показали расчеты, расстояние между донорами и акцепторами может быть от одного до десяти параметров решетки, в зависимости от предыстории и метода выращивания монокристаллов селенида цинка.

Выводы

Впервые методом импульсной спектроскопии с наносекундным временным разрешением исследована эволюция спектров импульсной катодолюминесценции кристаллов ZnSe, выращенных различными методами, во временном интервале 10^{-7} – 10^{-2} с. Исследования показали, что интенсивность линий связанных экситонов зависит от предыстории кристаллов селенида цинка.

Результаты исследования подтверждают донорно-акцепторную модель центров, ответственных за краевое излучение (460–490 нм) нелегированных кристаллов ZnSe, расстояние между донорами и акцепторами от одного до десяти параметров решетки, в зависимости от предыстории и метода выращивания монокристаллов селенида цинка. Установлено, что интенсивность краевого излучения спадает во времени в соответствии с законом $I \sim t^{-1}$.

Наличие полос в длинноволновой области 490 – 700 нм свидетельствует о присутствии в образцах ZnSe неконтролируемых примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников: справочник. – Киев: Наукова думка, 1987. – 607 с.
2. Морозова Н.К., Кузнецов В.А., Рыжиков В.Д. и др. Селенид цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1992.
3. Корепанов В.И. Импульсный люминесцентный анализ: учеб. пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 131 с.
4. Морозова Н.К., Мидерос Д.А. // Изв. вузов. Электроника. – 2007. – № 3. – С. 12–17.
5. Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Гавришук Е.М., Галстян В.Г. // ФТП. – 2008. – № 2(42). – С. 131–135.

Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
E-mail: svetvil@tpu.ru

Поступила в редакцию 02.11.10.