

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТО-ЭПР ВЫСОКОЧИСТОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА, ОБЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОНАМИ

Горн И. А., Мартынов В. Н., Волкова Е. С., Гринев В. И.

Приведены результаты исследования структуры точечных дефектов, возникающих в высокочистом поликристаллическом селениде цинка при облучении быстрыми электронами с энергией 6 МэВ при  $T=300$  К. Для облученных образцов было характерно наличие широкой полосы фотолюминесценции при 544 нм, интенсивность которой увеличивалась при росте дозы электронов, отжиге в жидком диэлектрике и исчезала в парах селена, что указывает на ее связь с точечными дефектами, возникающими при облучении в подрешетке селена. Температурная зависимость фотолюминесценции и исследования фотолюминесценции с разрешением во времени полосы при 544 нм показали, что она связана с изолированным центром свечения, химическая природа и энергетическое положение которого были установлены из исследования методами ЭПР и фото-ЭПР. Измерения ЭПР показали, что указанный центр имеет изотропный  $g$ -фактор, равный  $2.0085 \pm 0.0005$ . Спектр ЭПР имел два вида расщеплений, одно из которых изотропное с  $A=(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>, другое — анизотропное с  $A=(10.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup> и  $B=(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>. Наблюдаемая сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием с двенадцатью эквивалентными ядрами <sup>77</sup>Se, а суперсверхтонкая структура — с ядрами <sup>77</sup>Se во второй селеновой координационной сфере. Установлено, что такому центру может соответствовать однократно положительно заряженная вакансия селена ( $F^+$ -центр). Определена оптическая энергия ионизации этого центра из спектральной зависимости сечения фотоионизации, которая составила 1.75 эВ, отсчитанная от дна зоны проводимости.

Известно [1], что люминесцентные свойства соединений  $A^{IV}B^{VI}$  связаны с точечными дефектами, поэтому при интерпретации результатов исследования их люминесценции необходимо знать структуру точечных дефектов. Методами ЭПР были идентифицированы вакансии в подрешетке металла в BeO, ZnO, ZnS, ZnSe и CdS и вакансии в подрешетке халькогена в BeO, ZnO и ZnS.

В селениде цинка, облученном электронами с энергией 1.5 МэВ, методом ЭПР удалось идентифицировать пары Френкеля ( $V_{Zn}^{2-}Zn_i^+$ ) [2]. Методом ОДМР были идентифицированы  $A$ -центры, которые давали полосу люминесценции с максимумом 620 нм. Другая полоса с максимумом 720 нм обусловлена изолированными  $V_{Zn}^-$  [3]. В [4, 5] приведены данные ОДМР и люминесценции донорно-акцепторных пар, которые свидетельствуют о наличии изолированных однозарядных вакансий цинка и комплексов, состоящих из двухзарядной вакансии цинка и донора в соседнем узле. По сверхтонкой структуре <sup>77</sup>Se спектра ЭПР в ZnSe—I в [6] показано, что приблизительно 90 % волновой функции дырки локализовано на орбитали комплекса ( $V_{Zn}^-D^+$ ). Двухзарядные вакансии цинка, входящие в комплекс дефектов, обнаружены методом ОДМР в облученном электронами ZnSe [7].

Сведения по исследованию анионных вакансий методом ЭПР в ZnSe в литературе отсутствовали.

В облученном электронами ZnSe [8] наблюдали полосы люминесценции при 546 и 585 нм, которые связали с дефектами, возникающими при смещении атомов селена. Но структура дефектов не была изучена. С другой стороны, полосу, близкую к наблюдаемой в [8] при 546 нм, приписывали примесным центрам меди [9]. Аналогичная полоса при 540 нм наблюдалась при ионной имплантации ZnSe различными ионами, например в [10] при ионной имплантации

ZnSe литием, она была идентифицирована как излучательный переход между междоузельным литием ( $Li_i$ ) или Li-комплексами, действующими как доноры, и акцепторами, ответственными за  $I_1^d$ -излучение (связанные экситоны на глыоком акцепторе  $V_{Zn}$ ). Подобное объяснение наблюдаемой широкой зеленой полосы было сделано в [11] при ионной имплантации ZnSe натрием.

Получение нами высокочистого ZnSe [12] позволило провести исследование эффектообразования в этом материале в условиях, когда образование комплексных дефектов затруднено из-за низкой концентрации остаточных примесей менее  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

В данной работе сообщается о результатах исследования методами ЭПР, люто-ЭПР, фотолюминесценции (ФЛ) и фотопроводимости (ФП) ZnSe, облу-

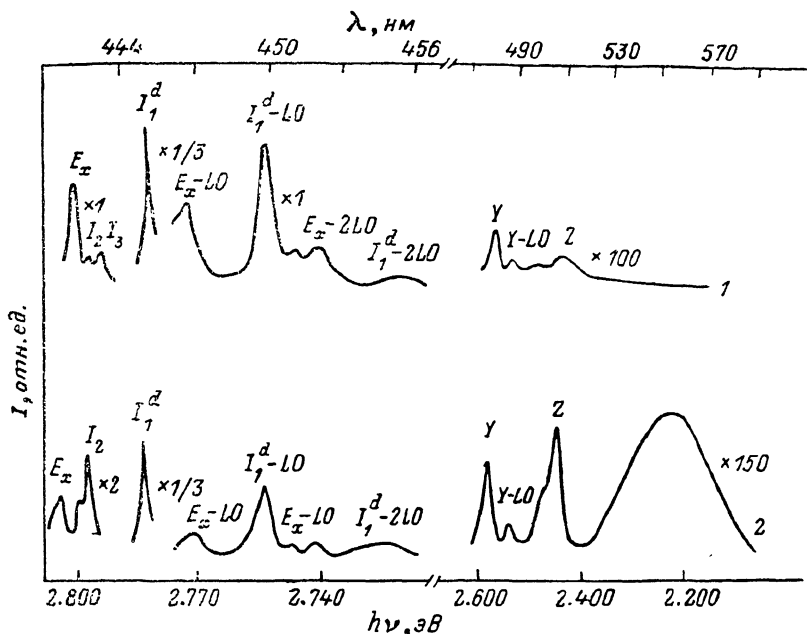


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe при 4.2 К.

1 — высокочистый поликристаллический ZnSe, 2 — ZnSe, облученный электронами с энергией 6 МэВ дозой  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при 300 К.

ченного быстрыми электронами с энергией 6 МэВ различными дозами при комнатной температуре.

Фотолюминесценцию возбуждали He—Cd-лазером ( $\lambda=441.6 \text{ нм}$ ) и регистрировали, используя спектрометр ДФС-24 (обратная дисперсия  $0.45 \text{ нм/мм}$ ) при  $T=4.2 \text{ К}$  в спектральном диапазоне от 440 до 2000 нм. Спектр ФЛ исходного высокочистого ZnSe представлен на рис. 1 (кривая 1). Характерной особенностью спектра ФЛ является наличие интенсивной линии излучения свободных экситонов при 442.4 нм, которая превосходила интенсивность  $I_2$ -линии, обусловленной излучением связанных экситонов на нейтральных донорах при 443.13 нм. Наблюдается слабая  $I_3$ -линия излучения связанных экситонов на ионизированных донорах при 443.57 нм. Линия излучения  $I_1$ , обусловленная излучением связанных экситонов на мелких нейтральных акцепторах, а также хорошо изученные серии линий  $Q$ ,  $P$  и  $R$ , возникающие в результате излучательной рекомбинации донорно-акцепторных пар (ДАП), отсутствовали. В длинноволновой области спектра наблюдали только слабые полосы  $Y$  при 476.6 нм и  $Z$  при 506.3 нм, которые являются примером нового класса оптических переходов в полупроводниках, установлена связь  $Y$ - и  $Z$ -полос излучения с плотностью дислокаций [13]. Другие глубокие центры, характерные для ZnSe, отсутствовали.

Электронное облучение (ЭО) с энергией 6 МэВ при комнатной температуре приводило к уменьшению интегральной интенсивности ФЛ. На рис. 1 (кривая 2) представлен спектр ФЛ облученных кристаллов ZnSe при дозе электро-

нов  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . В результате ЭО линия излучения свободных экситонов уменьшилась по интенсивности, а ее полуширина увеличилась, при этом максимум излучения сместился в область более высоких энергий, и при дозе электронов  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  наблюдалась дублетная структура при 441.97 (верхняя поляритонная ветвь  $E_x^+$ ) и 442.26 нм (нижняя поляритонная ветвь  $E_x^-$ ). Это вызвано увеличением концентрации дефектов при ЭО, которые являются центрами захвата экситонов. В результате время жизни свободных экситонов уменьшается, что приводит к увеличению вклада в излучение верхней поляритонной ветви ( $E_x^+$ ) с малым коэффициентом поглощения и уменьшению степени термализации в экситонной системе. Расчет эффективной температуры экситонов ( $T_{\text{ex}}$ ) сделан из аппроксимации спектральной формы линии излучения свободного экситона

с одновременным рождением оптического фонона  $I(h\nu)$  по известному соотношению

$$I(h\nu) \sim (h\nu - E_{\text{ex}} + \Omega)^{1/2} \exp\{-(h\nu - E_{\text{ex}} + \Omega)/kT_{\text{ex}}\}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{ex}}$  — энергия дна экситонной зоны, отсчитанная от энергии основного состояния кристалла,  $\Omega$  — энергия продольного оптического фонона,  $k$  — постоянная Больцмана.

Определенная таким образом  $T_{\text{ex}}$  составила 6 К в образцах до ЭО и 9, 18 и 26 К при дозах электронов  $10^{16}$ ,  $5 \cdot 10^{16}$  и  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  соответственно. При дозе электронов  $10^{17} \text{ см}^{-2}$   $kT_{\text{ex}} > \Delta_{LT}$  ( $\Delta_{LT}$  — величина продольно-поперечного расщепления, равная 1.7 мэВ), поэтому заселены экситонные состояния как ниже, так и выше энергии  $E_x^+$ .

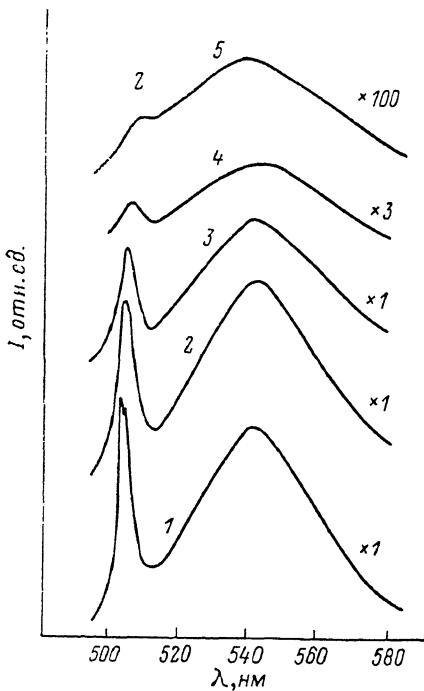


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности ФЛ полосы при 544 нм.

$\Delta$ , эВ ( $T$ , К): 1 — 0.188 (4), 2 — 0.189 (20), 3 — 0.190 (40), 4 — 0.183 (80), 5 — 0.180 (100).

Так как интегральная интенсивность ФЛ падала при ЭО, изменение интенсивностей наблюдаемых линий излучения рассматривали по отношению к линии излучения свободных экситонов. Относительные интенсивности линий излучения  $I_2$  и  $I_1$  увеличивались в результате роста концентрации нейтральных вакансий селена и цинка соответственно.

В области излучения глубоких центров в ZnSe после ЭО появилась широкая зеленая полоса свечения с максимумом при 544 нм и полушириной 0.18 эВ при  $T=4.2$  К, интенсивность которой увеличивалась с ростом дозы электронов. Как отмечалось выше, природа этой полосы излучения до сих пор оставалась спорной.

При увеличении плотности мощности возбуждения до  $30 \text{ МВт/см}^2$  в спектрах, записанных в момент возбуждающего импульса и с задержкой во времени до 500 нс, полуширина и положение максимума зеленой полосы при 544 нм оставались практически неизменными с точностью до 0.01 эВ. Затухание интенсивности излучения этой полосы описывалось экспоненциальным законом с постоянной времени  $\sim 200$  нс. Полное затухание наступало при временной задержке  $\sim 360$  нс. Такое поведение свидетельствует о том, что полоса при 544 нм не связана с излучением распределенных ДАП.

Из температурной зависимости интенсивности ФЛ полосы при 544 нм (рис. 2) видно, что полуширина полосы и максимум излучения практически не меняются, а интенсивность излучения падает с увеличением температуры. Такое поведение характерно для внутрицентровых переходов.

Отжиг в атмосфере аргона при температурах от 323 до 973 К не приводил к полному гашению полосы ФЛ при 544 нм. Полное гашение наступало при отжиге в парах селена ( $P_{\text{Se}_2} = 1.7 \cdot 10^6$  Па,  $T = 973$  К). Отжиг в жидком цинке показал увеличение интенсивности полосы ФЛ при 544 нм (рис. 3).

В спектре ФЛ исходного высокочистого ZnSe наблюдали только экситонную и собственную ФЛ (рис. 4, кривая 1), а в облученных кристаллах ZnSe — собственную ФЛ и полосу фоточувствительности (ФЧ) с длинноволновой границей  $\sim 540$  нм (рис. 4, кривая 3). Эта полоса ФЧ присутствовала также в спектре ФЛ монокристалла ZnSe, выращенного из высокочистой поликристаллической шихты ZnSe в газовой фазе (рис. 4, кривая 2). В монокристаллах ZnSe, облученного электронами (рис. 4, кривая 4) и отожженного в жидком цинке (рис. 4, кривая 5), ее интенсивность возрастала.

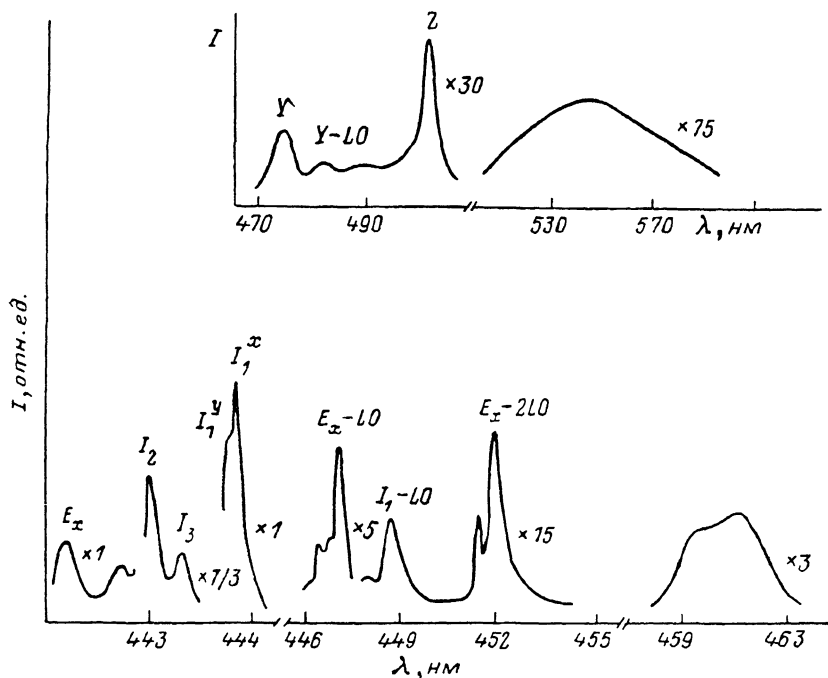


рис. 3. Спектр ФЛ при 4.2 К облученных кристаллов ZnSe после отжига в жидком цинке.

Такое поведение полосы ФЛ при 544 нм и полосы ФЧ указывает на их связь с собственными точечными дефектами (СТД) в подрешетке селена.

Поскольку метод ФЛ не дает полной информации о природе центров, нами были проведены исследования методами ЭПР и фото-ЭПР.

В исходных кристаллах ZnSe в темноте и при подсветках в диапазоне 400—2000 нм ЭПР сигналы не наблюдались. В образцах, подвергнутых ЭО, зарегистрировали ЭПР сигнал от фоточувствительного парамагнитного центра (ФПЦ) с изотропным  $g$ -фактором, равным  $2.0085 \pm 0.0005$ . ЭПР сигнал увеличивался при подсветке голубым светом и гасился при подсветке красным светом.

Оценочная концентрация ФПЦ, которые возникают при ЭО дозой  $5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ , составила  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$ . В спектре ЭПР, представленном на рис. 5, присутствовало два вида расщеплений, одно из которых практически изотропное с  $A = (1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ , а второе — анизотропное с  $A = (10.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$  и  $B = (2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ . Из изотропности  $g$ -фактора ФПЦ и близости его значения к величине  $g$ -фактора свободного электрона ( $g_s = 2.0023$ ) можно заключить, что ЭПР сигнал обусловлен электроном на  $s$ -орбитали с некоторой степенью делокализации. Этому состоянию соответствует случай локализации электрона на  $s$ -орбитали атома цинка, локализация электрона на  $p$ -орбитали атома селена исключена, так как в этом случае должна наблюдаться анизотропия  $g$ -фактора. Из этого следует, что ответственным за ФПЦ может быть

междоузельный цинк либо вакансии селена. В работе [14] наблюдали ЭПР сигнал от междоузельного цинка методом ОДМР с  $g=1.9664$  со сверхтонкой (СТС) и суперсверхтонкой (ССТС) структурами, обусловленными взаимодействием с ядрами  $^{77}\text{Se}$ , находящимися соответственно в первой и третьей координационных сферах. Константа ССТС в  $^{77}\text{Se}$ , обусловленная 12 атомами селена в третьей координационной сфере, равна  $(12.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (спин ядра  $I=1/2$ , природное содержание 7.58%), что близко по значению к константе СТС наблюдаемого нами ФПЦ. Распределение интенсивности линий также показало, что СТС, по-видимому, обусловлена взаимодействием с 12 эквивалентными ядрами селена. Отношение интенсивности спутников СТС к центральной линии составило в нашем случае 0.4, что близко к теоретическому значению 0.43

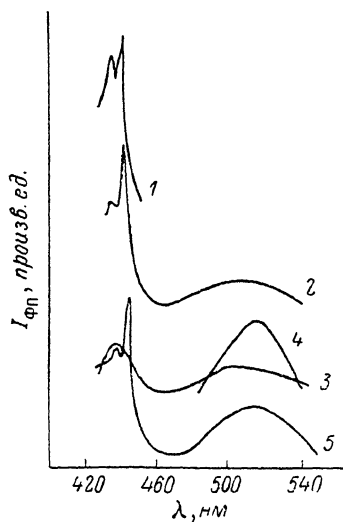


Рис. 4. Спектры ФП при 77 К кристаллов ZnSe.

1 — поликристалл ZnSe, 2 — монокристалл ZnSe, 3, 4 — поликристалл и монокристалл ZnSe после облучения электронами соответственно, 5 — монокристалл ZnSe после отжига в жидком цинке.

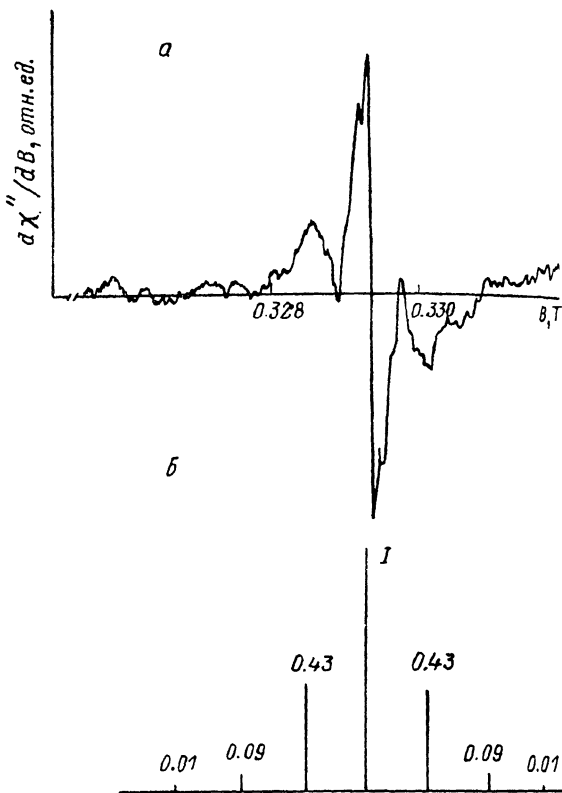


Рис. 5. ЭПР спектр ФПЦ в облученном электронами ZnSe (а) и теоретическое распределение интенсивности линий (случай эквивалентных ядер селена) (б).

$T=100 \text{ К}$ ,  $\nu=9.28 \text{ ГГц}$ ,  $g=2.085 \pm 0.0005$ .

для случая 12 эквивалентных ядер селена. ССТС, вероятно, обусловлена взаимодействием с ядрами  $^{77}\text{Se}$  во второй селеновой координационной сфере. Первой селеновой координационной сфере, состоящей из 12 атомов селена, соответствует центр по месту селена, так как в состав центра входит нескомпенсированный электрон с  $s$ -подобной волновой функцией. Такому ФПЦ может соответствовать однократно положительно заряженная вакансия селена ( $V_{\text{Se}^+}$ ) или по аналогии с другими соединениями  $A^{IV}B^{VI}F^+$ -центр.

Необходимо отметить, что в облученных кристаллах после отжига в паре селена ЭПР сигнал от ФПЦ не наблюдали, что указывает на связь ФПЦ и полосы ФЛ при 544 нм.

Метод ЭПР не позволяет определить такие параметры ФПЦ, как энергия ионизации, спектральная зависимость сечения фотоионизации, сечения захвата носителей заряда. Ранее в [15, 16] была предложена методика исследования кинетики фото-ЭПР ZnSe, с помощью которой можно проводить диагностику излучательных и безызлучательных локальных центров в полупроводниках в различных спиновых состояниях.

Из исследования кинетики оптического гашения ЭПР сигнала ФПЦ была рассчитана спектральная зависимость сечения фотоионизации ФПЦ, представленная на рис. 6 (кривая 1), которая хорошо описывается выражением  $\sigma \sim (h\nu - E_{\text{он}})^{1/2} / (h\nu)^3$  [17], и определена оптическая энергия ионизации ФПЦ  $E_{\text{он}} = 1.75$  эВ, отсчитанная от дна зоны проводимости. Из исследования кинетики оптического возбуждения ЭПР сигнала ФПЦ (рис. 6, кривая 2) следует, что происходит обмен электронами через зону проводимости между  $F^+$ -центрами и акцепторами с энергией ионизации около 0.7 эВ в области энергий квантов света 2.1—2.5 эВ. Облучение кристаллов светом вблизи края поглощения приводило также к возбуждению ЭПР сигнала за счет захвата электронов ионизованными  $F^+$ -центрами.

На основе изложенных результатов исследования ФЛ, ФП, ЭПР и фото-ЭПР можно предположить, что полоса ФЛ при 544 нм обусловлена излучательным переходом из возбужденного  $2p$ -состояния центра в основное  $1s$ -состояние, а полоса флуоресценции с длинноволновой границей  $\sim 540$  нм — фотовозбуждением

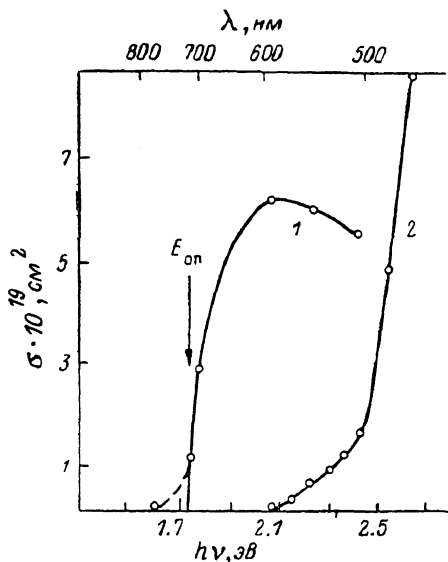


Рис. 6. Спектральная зависимость сечения фотоионизации ФПЦ.

1 — оптическое гашение, 2 — оптическое возбуждение сигнала ЭПР. На кривой 1 точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией — теоретическая кривая;  $\sigma_{\text{max}} = 6 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>.

электронов из основного  $1s$ -состояния центра в возбужденное  $2p$ -состояние с последующей термализацией на дно зоны проводимости.

Таким образом, в результате исследования мы установили, что в высококочистых кристаллах ZnSe, облученных электронами с энергией 6 МэВ при комнатной температуре, можно наблюдать изолированные однократно положительно заряженные вакансии селена ( $V_{\text{Se}^+}$ ), которые имеют оптическую энергию ионизации 1.75 эВ, отсчитанную от дна зоны проводимости.

Авторы благодарят Е. А. Ладыгина и А. М. Мусалитина за помощь в подготовке образцов и обсуждении результатов измерений.

#### Список литературы

- [1] Таруги Ц. // Оё буцури. 1985. Т. 54. В. 1. С. 23—38.
- [2] Watkins G. D. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. N 4. P. 223—225.
- [3] Lee K. M., Le Si Dang, Watkins G. D. // Sol. St. Commun. 1980. V. 35. N 7. P. 527—530.
- [4] Dunstan D. J. et al. // Sol. St. Commun. 1977. V. 24. N 9. P. 677—680.
- [5] Dunstan D. J. et al. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1980. V. 13. N 34. P. 6409—6419.
- [6] Schrittenlacher W. // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 122. N 2. P. 735—743.
- [7] Rong F., Watkins G. D. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 21. P. 2310—2313.
- [8] Kulp B. A., Detweiler R. M. // Phys. Rev. 1963. V. 129. N 6. P. 2422—2424.
- [9] Кук В. А., Ряндур Ы. В., Воогие М. П. и др. // Тез. докл. XXIII Всес. конф. по люминесценции. Кишинев, 1978. С. 198.
- [10] Park Y. S., Chuang C. H. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. N 3. P. 90—104.
- [11] Rosa A. J., Streetman B. G. // J. Luminesc. 1975. V. 10. P. 211—219.
- [12] Мартынов В. Н., Волкова Е. С., Гринев В. И. // Высококачественные вещества. 1988. № 2. С. 209—212.
- [13] Myhajlenko S., Batston J. L. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1984. V. 17. P. 6477—6492.
- [14] Rong F., Watkins G. D. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 14. P. 1486—1489.
- [15] Горн И. А., Мартынов В. Н. // Тез. докл. XI Всес. конф. по физике полупроводников. Кишинев, 1988. Т. 2. С. 137—138.
- [16] Мартынов В. Н., Горн И. А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. В. 1. С. 131—136.
- [17] Копылов А. А., Пыхтин А. Н. // ФТТ. 1974. Т. 16. В. 7. С. 1843—1873.