

Люминесценция кристаллов $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle : \text{Yb}$ при 4.2 К

© В.П. Махний¹, Н.Д. Вахняк², О.В. Кинзерская^{1,¶}, Ю.П. Пирятинский³

¹ Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, 58012 Черновцы, Украина

² Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

³ Институт физики Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

¶ E-mail: oksanakinzerska@gmail.com

(Получена 7 декабря 2017 г. Принята к печати 30 октября 2018 г.)

Установлено, что легирование кристаллов $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle$ иттербием из паровой фазы приводит к появлению в спектрах низкотемпературной люминесценции двух новых полос. Излучение в области энергий 1.15–1.35 эВ обусловлено переходами в ионе Yb^{3+} , а краевая полоса — переходами свободных электронов на акцепторные уровни неконтролируемых примесей Li с участием LO-фононов.

DOI: 10.21883/FTR.2019.03.47283.8792

1. Введение

Отсутствие в настоящее время сине-голубых светодиодов на основе ZnSe обусловлено рядом объективных причин, одной из которых является сложность получения материала n - и p -типа проводимости с доминирующим краевым излучением. Это связано с большим числом точечных дефектов различной природы, которые совместно с процессами компенсации ограничивают достижение высокой концентрации свободных дырок при легировании ZnSe акцепторными примесями [1]. В материале же n -типа при 300 К доминируют длинноволновые полосы самоактивированной люминесценции, а краевое излучение оказывается малоэффективным [2–4]. Снижение температуры измерений, как правило, приводит к увеличению интенсивности краевого излучения, спектральный состав которого определяется ансамблем точечных дефектов, количественный и качественный состав которого в большинстве случаев также неизвестен. Следствием этого является различная, а порой и противоречивая, трактовка (интерпретация) природы ряда наблюдаемых краевых полос люминесценции, особенно тех, у которых отсутствуют характерные черты экситонного излучения [2–6]. Это требует в каждом конкретном случае помимо низкотемпературных измерений также качественного и количественного анализа экспериментальных результатов для выбора адекватных механизмов излучательной рекомбинации.

2. Эксперимент

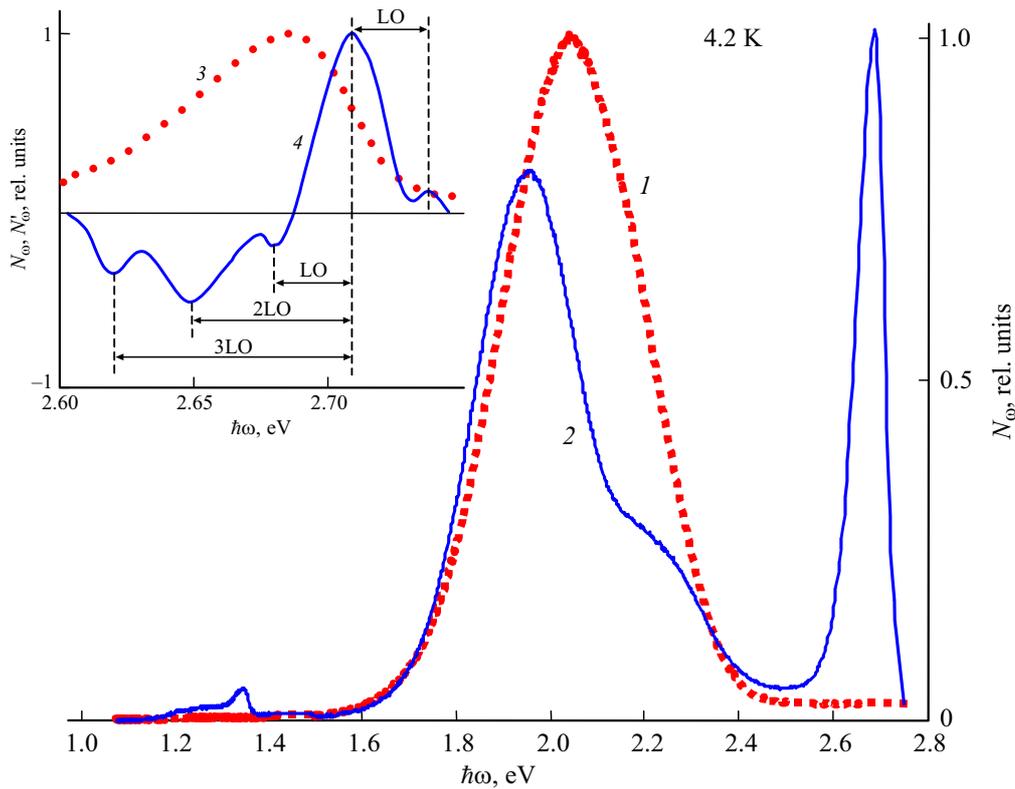
В данной работе впервые при 4.2 К исследованы спектры люминесценции образцов $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle : \text{Yb}$, полученных диффузией иттербия из паровой фазы в монокристаллические подложки $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle$. Процесс осуществлялся при 1400 К в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах в условиях избыточного давления Se, способствующего вхождению Yb в подрешетку цинка [7]. Базовые

подложки $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle$ размером $4 \times 4 \times 1$ мм вырезались из объемного кристалла, выращенного методом Бриджмена из расплава и легированного в процессе роста алюминием. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась полупроводниковым лазером типа LLS-385 с длиной волны $\lambda_m \approx 0.385$ мкм.

3. Результаты и обсуждение

Спектр ФЛ базовых подложек при 4.2 К представлен одной широкой полосой с максимумом вблизи 2.1 эВ (см. рисунок), которая обусловлена рекомбинацией с участием донорно-акцепторных пар (ДАП). В их состав входят отрицательные двухзарядные вакансии цинка V_{Zn}'' (глубокие акцепторы) и мелкие доноры, которыми являются атомы алюминия в катионной подрешетке Al_{Zn} и (или) положительные однозарядные вакансии селена V_{Se}^\bullet [2,3]. Спектр излучения образцов $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle : \text{Yb}$ более сложный и включает три полосы, одна из которых в области энергий 1.6–2.4 эВ также имеет донорно-акцепторную природу. Полосу с $\hbar\omega_m \approx 1.95$ эВ обычно связывают с рекомбинацией на ДАП типа $(V_{\text{Zn}}''\text{Al}_{\text{Zn}}^\bullet)$, а наблюдаемый перегиб при $\hbar\omega \approx 2.2$ эВ — с комплексами $(V_{\text{Zn}}''V_{\text{Se}}^\bullet)$, поскольку такая полоса присутствует в кристаллах $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle : \text{Zn}$, а ее интенсивность возрастает по мере увеличения концентрации Zn [3]. Считается, что малоинтенсивное излучение в диапазоне энергий 1.15–1.35 эВ обусловлено излучательными переходами между штарковскими компонентами возбужденного ($^2F_{5/2}$) и основного ($^2F_{7/2}$) уровней иона Yb^{3+} [8].

Перейдем теперь к обсуждению наиболее интересной с научной и практической точек зрения краевой полосы люминесценции, обычный спектр N^ω которой показан отдельно на вставке к рисунку (кривая 3). Видно, что он представляет собой бесструктурную асимметрическую кривую с максимумом $\hbar\omega_m \approx 2.69$ эВ и, согласно мнению большинства исследователей, может иметь экситон-



Спектры люминесценции кристаллов ZnSe⟨Al⟩ (1) и ZnSe⟨Al⟩:Yb (2). На вставке — обычный (3) и дифференциальный (4) спектры краевой полосы.

ную или донорно-акцепторную природу [2–6]. Вместе с тем отсутствие тонкой структуры полосы, а также значительное различие значений $E_g - \hbar\omega_m \approx 134$ мэВ и энергии связи свободного экситона $E_{ex} \approx 29$ мэВ в ZnSe исключает его участие в формировании рассматриваемой полосы. Маловероятна также ее донорно-акцепторная природа, поскольку ожидаемая асимметрия полосы излучения должна быть диаметрально противоположна наблюдаемой [9].

Тем не менее большая полуширина $\Delta\hbar\omega_{1/2} \approx 70$ мэВ полосы свидетельствует о ее сложной структуре, для выявления которой проведено компьютерное дифференцирование экспериментальной кривой N_{ω} . Как видно из рисунка, спектр производной $N'_{\omega} = dN_{\omega}/d(\hbar\omega)$ представляет собой кривую с рядом эквидистантных экстремумов, расстояние между которыми равно ~ 30 мэВ, что соответствует энергии LO-фонона в ZnSe [1–3]. Отметим, что наиболее интенсивная полоса (так называемая основная полоса) не является результатом аннигиляции связанного на локальном уровне экситона, поскольку ее полуширина в этом случае не должна превышать kT , а это не согласуется с экспериментальными значениями $\Delta\hbar\omega_{1/2}$. С другой стороны, разница между E_g и максимумом $\hbar\omega_{m0}$ основной бесфононной линии составляет 114 мэВ, что близко к энергии ионизации E_a акцепторных уровней атомов Li, которые могут содержаться в расплавленных кристаллах ZnSe в качестве фоновых примесей [2]. Вместе с тем отсутствие данной полосы в

базовых подложках свидетельствует о том, что атомы Li вносятся в кристаллы ZnSe⟨Al⟩:Yb в процессе высокотемпературной диффузии из кварцевой ампулы или шихты Yb. Поскольку при 4.2 К акцепторные уровни Li можно считать глубокими ($E_a \gg kT$), то для них существенно электрон-фононное взаимодействие, вследствие чего в спектре и наблюдаются фоннные повторения.

4. Заключение

Таким образом, в силу изложенного можно считать, что краевая полоса люминесценции кристаллов ZnSe⟨Al⟩:Yb при 4.2 К обусловлена излучательными переходами свободных электронов на акцепторные уровни неконтролируемых примесей Li, которые сопровождаются испусканием и поглощением LO-фононов.

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкман. *Физика соединений $A''B''$* (М., Мир, 1986).
- [2] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, Штиинца, 1984).
- [3] Ю.Ф. Ваксман. Автореф. докт. дис. (Черновцы, ЧДУ, 1993).
- [4] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рьжиков. *Селенид цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1992).

- [5] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [6] С.С. Вильгинская, В.И. Олешко, С.Г. Горинас. Изв. вузов. Физика, **1/2**, 138 (2011).
- [7] V.P. Makhniy, O.V. Kinzerskaya, I.M. Senko. *Telecommunications and Radio Engin.*, **75** (3), 279 (2016).
- [8] Е.И. Поздняков, В.А. Воробьев, О.Я. Манаширов. Матер. электрон. техники, **2**, 19 (2013).
- [9] В.Ф. Агекян, Н.Р. Григорьева. *Люминесценция полупроводниковых кристаллов* (СПб., СПбГУ, 2008).

Редактор Г.А. Оганесян

Luminescence of $ZnSe \langle Al \rangle : Yb$ crystals at 4.2 K

V.P. Makhniy¹, N.D. Vakhnyak², O.V. Kinserska¹,
Yu.P. Pyryatynsky³

¹ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

² Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

³ Institute of Physics National Academy
of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract It was found that the doping of $ZnSe \langle Al \rangle$ crystals with the ytterbium from the vapor phase results in the appearance of two new bands in the spectra of low-temperature luminescence. The radiation in the energy region 1.15–1.35 eV is caused by transitions in the Yb^{3+} ion, and the boundary band is the transition of free electrons to the acceptor levels of uncontrolled liquids with the participation of LO-phonons.