

Влияние вакуумного отжига на краевую люминесценцию нелегированного селенида цинка

© В.П. Махний[¶], А.М. Слетов[‡], И.В. Ткаченко

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 8 января 2004 г. Принята к печати 5 февраля 2004 г.)

Экспериментально установлено, что вакуумный отжиг нелегированных кристаллов ZnSe в температурном интервале 700–1200 К приводит к существенному увеличению интенсивности голубой полосы люминесценции и подавлению красно-оранжевой. Предложена модель дефектообразования, объясняющая наблюдаемые характеристики.

Изучение излучательных свойств селенида цинка обусловлено главным образом возможностью его использования в светодиодах для голубой области спектра [1]. Технология изготовления этих приборов в большинстве случаев включает в себя различные температурные обработки, которые неизбежно приводят к перестройке ансамбля собственных точечных дефектов (СТД). Последние в свою очередь не только изменяют свойства исходного материала, но и оказывают влияние на поведение примесных атомов — их растворимость, позицию в кристаллической решетке, зарядовое состояние и др. Этим, в частности, можно объяснить подобие (или отличие) спектров излучения кристаллов ZnSe, содержащих разные (или одинаковые) типы легирующих примесей [2–4]. В связи с этим представляется важным исследование влияния термообработки на излучательные свойства селенида цинка, которые целесообразно проводить на нелегированных образцах.

Объемные кристаллы ZnSe выращены методом Бриджмена из расплава стехиометрического состава под давлением инертного газа. В области комнатных температур они обладают слабой ($\sim 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) электронной проводимостью, а спектр излучения представлен красно-оранжевой *R* и голубой *B* полосами (рис. 1). Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась азотным лазером с $\lambda_m = 0.337 \text{ мкм}$, а спектр записывался в автоматическом режиме с использованием дифракционного монохроматора МДР-23 и стандартной системы синхродетектирования [5]. Приведенные в работе спектры излучения скорректированы с учетом нелинейностей элементов измерительного комплекса и посторены в координатах: число квантов в единичном интервале энергий N_ω — энергия кванта $\hbar\omega$. Кривые качания объектов исследований измерялись с помощью двухкристального спектрометра на линии излучения $\text{CuK}\alpha$. Отжиг образцов осуществлялся в откачанных до 10^{-4} Торр и запаянных кварцевых ампулах в температурном диапазоне $T_a = 600\text{--}1200 \text{ К}$ с шагом 100 К. Время отжига для каждого значения T_a составляло 1 ч.

Исследования показывают, что наиболее существенное влияние отжиг оказывает на эффективность излу-

чения отдельных полос. Это иллюстрируется данными таблицы. Из нее следует, что интенсивность красной полосы I_R резко уменьшается с ростом температуры и вообще не наблюдается при $T_a \geq 900 \text{ К}$. В противоположность этому интенсивность голубого излучения I_B возрастает с увеличением температуры отжига, стремясь к насыщению при $T_a \geq 900 \text{ К}$. В этой области T_a наблюдаются также наименьшие значения полуширины $\Delta\hbar\omega_B$ голубой полосы люминесценции и кривой качания $\Delta\theta$. Последнее свидетельствует об улучшении структурного совершенства поверхностного слоя отожженных образцов по сравнению с исходными, для которых $\Delta\theta$ значительно больше (рис. 2).

Объяснение наблюдаемых зависимостей требует анализа механизмов образования СТД, которые, собственно, и вызывают эволюцию люминесцентных характеристик. *R*-полоса в нелегированных кристаллах ZnSe обусловлена рекомбинацией на донорно-акцепторных парах (ДАП), в состав которых входят отрицательные

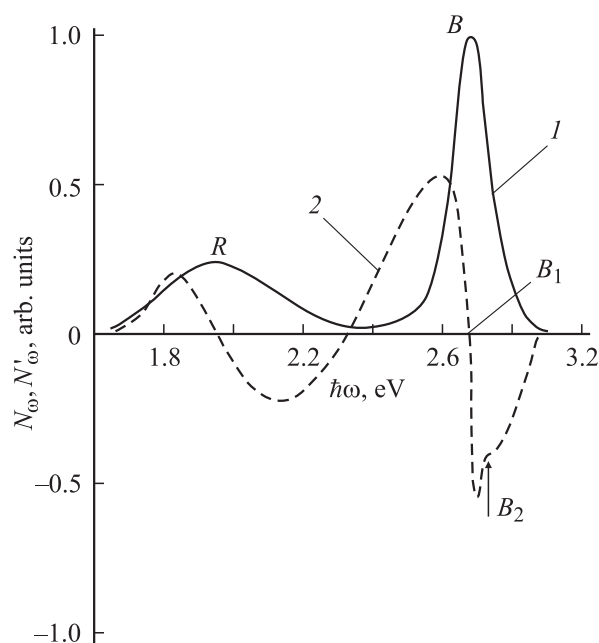


Рис. 1. Обычный (1) и дифференциальный (2) спектры фотолюминесценции исходных кристаллов ZnSe при 300 К.

[¶] E-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua

[‡] E-mail: LSlyotov@mail.ru

Параметр	Исходный образец	T_a, K					
		700	800	900	1000	1100	1200
I_B , arb. units	180	240	260	360	350	420	400
I_R , arb. units	40	15	10	—	—	—	—
$\Delta\hbar\omega_B$, eV	0.2	0.15	0.13	0.1	0.1	0.12	0.12

двухзарядные вакансии цинка V_{Zn}'' и положительные однозарядные вакансии селена V_{Se}^\bullet [2–4]. Большая полуширина голубой полосы свидетельствует о ее сложной структуре, которую можно выявить в дифференциальных спектрах ФЛ (рис. 1). Точка пересечения кривой N'_ω с осью абсцисс соответствует максимуму полосы B_1 . Энергетическое положение максимума $\hbar\omega_1 \approx 2.68$ эВ, а также его независимость от уровня возбуждения свидетельствуют о рекомбинации через мелкие центры, которые в n -ZnSe обычно связывают с вакансиями селена [3]. Перегиб при $\hbar\omega \approx 2.7$ эВ на кривой N'_ω соответствует максимуму полосы B_2 , которая обусловлена межзонными переходами. Отношение интенсивностей I_{B_2}/I_{B_1} при $T_a = \text{const}$, как и следовало ожидать [6], увеличивается с ростом уровня возбуждения.

Увеличение температуры отжига должно привести к возрастанию интенсивности диффузионных процессов и, как следствие, к перестройке ансамбля STD. Миграция дефектов (преимущественно слабо связанных межузельных атомов) будет происходить из глубины кристалла к его поверхностным граням, „залечивая“ при этом соответствующие вакансии. Вероятность их заполнения в первом приближении пропорциональна коэффициенту диффузии. Если допустить, что последний для цинка

больше, чем для селена, то поверхностные слои после отжига будут обеднены вакансиями цинка. Это приведет к уменьшению числа ассоциатов ($V_{\text{Zn}}''V_{\text{Se}}^\bullet$) и соответственному увеличению концентрации простых вакансий селена, вследствие их выхода из состава ДАП. Таким образом, указанные процессы, с одной стороны, способствуют уменьшению интенсивности красно-оранжевой, а с другой — разгоранию голубой полосы. Логично допустить, что различие между I_R и I_B должно увеличиваться по мере роста T_a , что и наблюдается на опыте (см. таблицу). Дополнительным подтверждением уменьшения числа вакансий цинка является также улучшение структурного совершенства поверхностных слоев, которое проявляется в уменьшении полуширины кривых качания (рис. 2).

В заключение отметим, что химическое травливание поверхностного слоя, образующегося в результате отжига, практически восстанавливает параметры ФЛ и кривых качания. Кроме того, приведенные результаты свидетельствуют о возможности относительно простого управления структурным совершенством и спектральным составом излучения поверхностных слоев нелегированных кристаллов селенида цинка.

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. Изв. АН СССР. Сер. физ., **49**, 1916 (1985).
- [2] *Физика соединений $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$* , под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986).
- [3] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, Штиинца, 1984).
- [4] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [5] В.П. Махний. *Принципи і методи модуляційної спектроскопії* (Чернівці, Рута, 2001), (укр.).
- [6] В.П. Грибковский. *Теория поглощения и испускания света полупроводниками* (Минск, Наука и техника, 1975).

Редактор Л.В. Беляков

Influence of vacuum annealing on the edge luminescence of the undoped zinc selenium

V.P. Makhniy, A.M. Slyotov, I.V. Tkachenko

Yu. Fedkovych Chernivtsy National University,
58012 Chernivtsy, Ukraine

Abstract Experimentally has been found that vacuum annealing of the undoped zinc selenium crystals in the temperature range 700–1200 K leads to the significant intensity increasing of blue band of luminescence and at the same time suppress of red-orange band. The model of imperfection onset that explains observed characteristics is proposed.

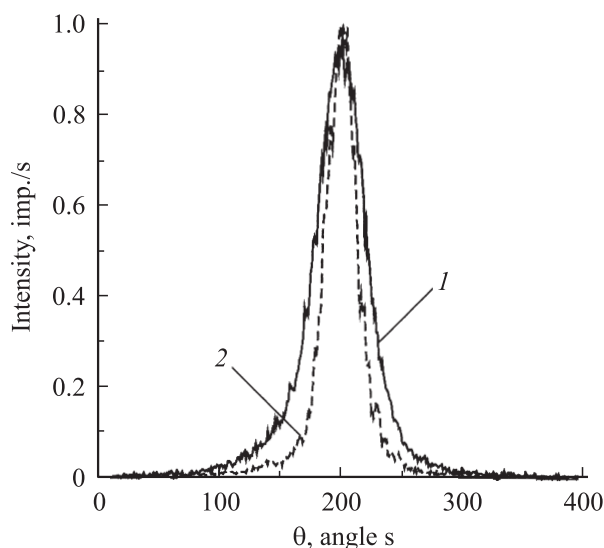


Рис. 2. Кривые качания исходного (1) и отожженного при 1000 K (2) кристаллов ZnSe.