

Природа краевой люминесценции диффузионных слоев ZnSe : Sn

© В.И. Гривул[¶], В.П. Махний, М.М. Слетов

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

(Получена 3 июля 2006 г. Принята к печати 30 октября 2006 г.)

Выявлена сложная структура голубой полосы люминесценции диффузионных слоев ZnSe : Sn, полученных отжигом монокристаллических подложек в парах олова. Обсуждаются механизмы излучательных переходов и природа рекомбинационных центров.

PACS: 66.30.Jt, 68.35.Fx, 78.55.Et

Селенид цинка в принципе обладает необходимым набором физико-технических параметров для создания на его основе светодиодов сине-голубого излучения [1]. Для этого в первую очередь нужен материал с низким удельным сопротивлением и эффективной краевой люминесценцией. Один из путей решения данной задачи — легирование кристаллов селенида цинка элементами IV группы. Основанием для этого служит то, что примеси Pb или Sn приводят к значительному увеличению электронной проводимости σ_n и эффективности краевого излучения [2,3]. Вместе с тем интенсивность и форма голубой полосы, с одной стороны, определяются методом легирования кристаллов, а с другой — свидетельствуют о ее сложной структуре. Изучение последней 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. В настоящей работе эти вопросы обсуждаются для слоев ZnSe, легированных Sn из паровой фазы.

Исходными подложками служили подложки селенида цинка, выращенного из расплава стехиометрического состава под давлением инертного газа. При комнатных температурах они обладали низкой электронной проводимостью ($\sigma_n \sim 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), а спектр фотолюминесценции (ФЛ) состоял из двух полос, в оранжевой (R) и голубой (B) областях спектра (рис. 1). Слои ZnSe : Sn создавались изотермическим отжигом базовых подложек в насыщенных парах олова при температуре $T_a = 1150 \text{ К}$ на протяжении нескольких часов. Процесс проводился с откачанной до 10^{-4} Торр и запаянной кварцевой ампуле, причем образец и лигатура находились в ее противоположных концах. Для исследования электропроводности базовых и исходных подложек на них создавались планарные омические контакты вплавлением навесок индия [4]. Люминесценция возбуждалась излучением N₂-лазера с длиной волны $\sim 0.337 \text{ мкм}$, а спектры измерялись на универсальной установке, допускающей два режима работы — обычный и режим модуляции длины волны (λ -модуляции) [5]. Комплекс содержал дифракционный монохроматор и стандартную систему

синхродетектирования с автоматической записью спектров на самописце. Изменение уровня возбуждения L в пределах 3 порядков осуществлялось при помощи калиброванного набора нейтральных светофильтров.

Проводимость поверхностных слоев отожженных образцов, оставаясь электронной, возрастает до $\sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Глубина залегания уровней электрически активных центров, определенная из температурных зависимостей проводимости $\sigma_n(T)$, составляет ~ 10 и $\sim 30 \text{ мЭВ}$. Более глубокие уровни обусловлены вакансиями селена, V_{Se} , а мелкие — атомами олова в катионных узлах, Sn_{Zn} [2]. Спектр ФЛ слоев ZnSe : Sn в отличие от спектра базовых подложек, содержит только голубую полосу (рис. 1). Обратим внимание на то, что уменьшение уровня возбуждения приводит к сужению B-полосы и изменению положения ее максимума. Это свидетельствует о сложной структуре данного излучения, которая, однако, при 300 К не проявляется ни при одном значении L . Уменьшение же температуры измерений до 77 К позволило выделить три элементарных полосы излучения даже без применения λ -модуляции (рис. 2). Исследования показали, что характер зависимостей выявленных полос от L существенно различный. В связи с этим рассмотрим каждую из них более детально.

Наиболее высокоэнергетическая полоса B_1 с максимумом вблизи 2.82 эВ обусловлена рекомбинацией свободных носителей заряда. Об этом в первую очередь свидетельствует квадратичная зависимость интенсивности излучения I от уровня возбуждения, т.е. $I \propto L^2$. Кроме того, экстраполяция низкоэнергетического „крыла“ B_1 -полосы до пересечения с осью энергий фотонов дает величину $\sim 2.81 \text{ эВ}$, которая согласуется с шириной запрещенной зоны E_g селенида цинка при 77 К [4]. Наконец, положение максимума ($\hbar\omega_m$) не зависит от уровня возбуждения при изменении L в пределах 3 порядков.

В отличие от рассмотренной выше полосы B_1 , полоса B_2 характеризуется следующими свойствами: увеличение уровня возбуждения приводит к сдвигу максимума в область меньших энергий; зависимость $I(L)$ описывается степенным законом с показателем ~ 1.5 ; увеличение L приводит к некоторому росту полуширины, средняя величина которой составляет $\Delta\hbar\omega_{1/2} \approx 10 \text{ мЭВ}$. Указанные свойства характерны для экситонов при их неупругом рассеянии на свободных носителях заряда [6].

[¶] E-mail: vasyryvul@rambler.ru

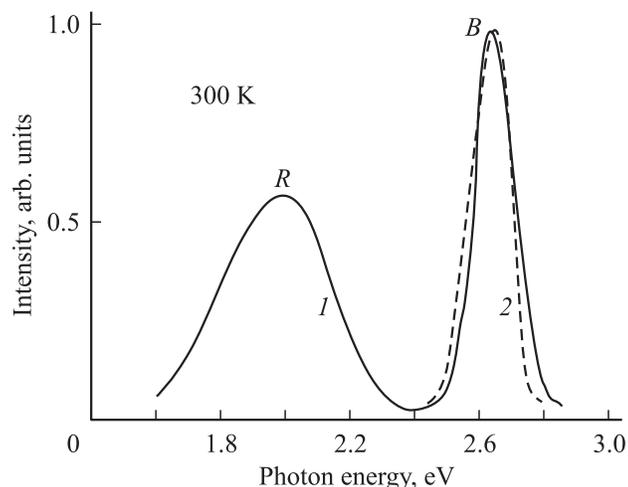


Рис. 1. Спектры ФЛ исходных (1) и легированных Sn (2) подложек ZnSe.

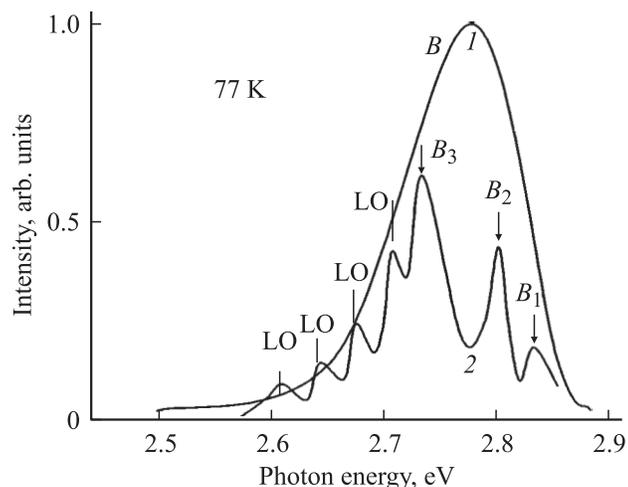


Рис. 2. Спектры ФЛ слоев ZnSe:Sn при уровнях возбуждения 10^{18} (1) и 10^{16} фотон/с (2).

Разность E_g и положения максимума B_2 -полосы находится в пределах 14–20 мэВ, что не противоречит известной энергии связи свободного экситона в селениде цинка $E_{FE} \approx 16\text{--}24$ мэВ [4]. Таким образом, на основании изложенного можно считать, что обсуждаемая экситонная полоса обусловлена свободными экситонами.

Максимум B_3 -полосы находится при $\hbar\omega_m \approx 2.74$ эВ и не зависит от величины L . Вместе с тем при низких уровнях возбуждения на низкоэнергетическом „крыле“ появляется эквидистантная структура (рис. 2). Расстояние между максимумами составляет ~ 30 мэВ и согласуется с энергией LO-фонона в селениде цинка [4]. Разность между E_g и максимумом бесфононной линии равна ~ 70 мэВ и должна соответствовать энергетическому положению рекомбинационных уровней. Таковы-

ми, по нашему мнению, могут быть акцепторные центры олова в анионной подрешетке, т.е. Sn_{Se} . Основанием для данного предположения служит отсутствие B_3 -полосы в исходных образцах. Кроме того, дополнительным подтверждением рекомбинации с участием локального центра служит также линейная зависимость $I(L)$.

Таким образом, легирование беспримесных кристаллов ZnSe атомами Sn приводит не только к увеличению электронной проводимости, но и к локализации люминесцентного излучения в голубой области спектра. Краевая полоса, в свою очередь, является суперпозицией трех рекомбинационных каналов — межзонных переходов, аннигиляции экситонов и переходов с участием локальных центров.

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. Изв. АН СССР. Сер. физ., **49** (10), 1916 (1985).
- [2] С.В. Зубрицкий, Ю.Ф. Вакман, В.В. Сердюк. ЖПС, **45** (5), 857 (1986).
- [3] В.П. Махний, В.В. Мельник, М.М. Слетов, Б.М. Собищанский, Е.В. Стец. Физика и химия твердого тела, **5** (2), 263 (2004).
- [4] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства ZnSe* (Кишинев, Штиинца, 1984).
- [5] В.П. Махний. *Принципы и методы модуляционной спектроскопии* (Черновцы, Рута, 2001).
- [6] Era Koh, D.V. Langer. J. Luminesc., **1–2**, 514 (1970).

Редактор Л.В. Шаронова

Edge luminescence nature of diffusion ZnSe:Sn layers

V.P. Makhny, V.I. Gryvul, M.M. Slyotov

Chernovtsy State University,
58012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract Blue stripe luminescence complex structure of diffusion layers of ZnSe:Sn which was created by the monocrystal annealing in Sn vapor is revealed. Radiation transition mechanism and recombination center nature are discussed.