

## КРАЕВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В ZnSe(Li), ОБЛУЧЕННОМ ЭЛЕКТРОНАМИ

В. И. Гринеv

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов  
Российской академии наук,  
142432, Черногловка, Россия  
(Получена 21.12.1990. Принята к печати 14.07.1992)

В спектрах краевого излучения ZnSe после облучения электронами с энергией 6 МэВ обнаружена  $R$ -полоса (2.703 эВ) рекомбинации донорно-акцепторных пар. Полученные данные доказывают ответственность примеси замещения  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  за  $R$ -акцептор и связь  $R$ -доноров с вводимыми при облучении дефектами основной решетки. Наиболее вероятными  $R$ -донорами являются двукратно ионизируемые нейтральные вакансии селена. Образование вследствие радиационного разрушения подрешетки селена вакансий селена в зарядовом состоянии  $V_{\text{Se}}^{\pm}$  подтверждается выполненными нами ранее исследованиями ЭПР.

В краевом излучении ZnSe при низких температурах хорошо известны  $Q$ - и  $P$ -полосы люминесценции, связанные с распределенными донорно-акцепторными (ДА) парами [1-4].  $Q$ -акцептор однозначно идентифицирован с примесью замещения  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  в экспериментах по легированию селенида цинка изотопами лития, приводившему к изотопическому сдвигу дискретного спектра линий излучения относительно близких пар в  $Q$ -полосе, а мелкие  $Q$ -доноры с примесями III — группы — в узлах подрешетки цинка [2]. Мелкий акцептор  $\text{Na}_{\text{Zn}}$  и примесные атомы замещения III группы ответственные, по-видимому, за  $P$ -полосу [3-4].

Менее изучена в этом отношении природа коротковолновой полосы краевого излучения ZnSe ( $R$  — полоса [1]), максимум которой обнаруживается при энергиях 2.710 ÷ 2.702 эВ [1, 4-6]. В [5] предполагается, что за полосу 2.702 эВ отвечают случайно распределенные пары дефектов с междоузельным цинком  $\text{Zn}_i$  в качестве донора и комплекса ( $V_{\text{Se}}-\text{Na}_{\text{Zn}}$ ) в качестве акцептора, а в [6] полосы 2.686 ( $Q$ -полоса) и 2.705 эВ связываются с дефектами одной природы, ассоциированными в случае полосы 2.705 эВ в ДА пары с малыми межатомными расстояниями. Предложенная в [6] концепция частично подтверждается данными работы [3], в которой установлены взаимосвязь  $R$ -полосы с присутствием в относительно высокой концентрации примеси Li (наша оценка, по данным [2, 3],  $\leq 5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-5}$  вес%) и совпадение экспериментально найденных возбужденных состояний  $Q$ - и  $R$ -акцепторов с рассчитанными теоретически для  $\text{Li}_{\text{Zn}}$ , а также показано, что  $R$ -доноры не отличаются по энергетическому спектру от других известных в ZnSe водородоподобных доноров. Предполагается, что мелкие  $R$ -доноры также связаны с присутствием в ZnSe(Li) и обусловлены атомами междоузельного лития Li, или комплексными дефектами ( $V_{\text{Se}}-\text{Li}_{\text{Zn}}$ ) [4].

С нашей точки зрения, данные работ [1, 3-7] не позволяют исключить возможность участия природных доноров, таких как изолированные нейтральные вакансии селена, в формировании ДА пар, ответственных за  $R$ -полосу. Образование таких доноров возможно в условиях приготовления образцов, приводящих к  $R$ -полосе (загрязнение образцов литием с образованием центров  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  при подогревах в вакууме [1], отжиги в парах цинка [5], умеренные уровни легирования литием, когда образование упомянутых выше комплексных дефектов

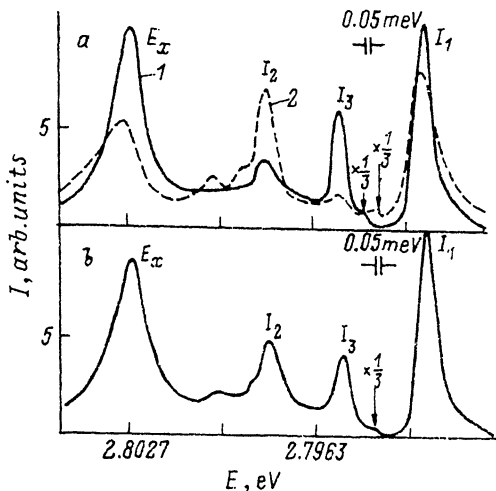


Рис. 1. Спектры экситонной фотолюминесценции ZnSe(Li) при возбуждении линией 441.6 нм и плотности возбуждения 1 Вт/см<sup>2</sup>. а: 1 — до, 2 — после облучения.  $T = 4.2$  К. Доза облучения, см<sup>-2</sup>: а —  $10^{14}$ , б —  $10^{16}$ .

маловероятно [3, 4]). Цель настоящей работы — получение новых экспериментальных данных о природе  $R$ -полосы. Вакансии селена могут быть введены в кристалл при электронном облучении (ЭО). Так, в случае ЭО медленными электронами на увеличение концентрации вакансий халькогена в приповерхностной области полупроводника за счет допороговых механизмов дефектообразования указывают, например, данные работ [8, 9]. Недавно в облученном электронами с энергией 6 МэВ высокочистом ZnSe нами зарегистрирован новый ЭПР спектр, обусловленный, по-видимому, вакансиями селена в зарядовом состоянии  $V_{Se}^+$  ( $F^+$ -центры). Рост интенсивности линии излучения экситонов, связанных на мелких нейтральных донорах  $I_2$  (2.7979 эВ) был связан с ростом концентрации двукратно ионизируемых нейтральных вакансий селена [10]. Целесообразно провести исследования спектров люминесценции связанных экситонов и краевого излучения в высокочистых образцах ZnSe и в образцах с небольшими добавками Li (ZnSe(Li)) до и после облучения быстрыми электронами.

Для исследований выбраны образцы высокочистого ZnSe (далее образцы) и образцы ZnSe(Li) состава, близкого к стехиометрическому, полученные прямым синтезом из компонентов с последующей глубокой очисткой от примесей и сверхстехиометрического компонента [11, 12]. Суммарная концентрация люминесцентноактивных примесей (Al, Cu, Li) в образцах составляла  $\sim 10^{-5}$  вес%. Образцы ZnSe(Li) обнаруживали относительно высокое содержание примеси лития ( $\sim 10^{-4}$  вес%). ЭО проводилось электронами с энергиями 6 МэВ дозами  $10^{16} \div 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при 300 К. Для получения экспериментальных данных об изменениях дефектной структуры в объеме исследуемых кристаллов регистрировалась люминесценция со свежеприготовленных сколов образцов. Возбуждение люминесценции осуществлялось лазерами ЛГН-504 (441.6 нм) и ЛГИ-505 (337 нм). Спектры анализировались спектром ДФС-24 с фотоэлектрической регистрацией в режимах синхронного детектирования или стробоскопического интегрирования с помощью интегратора ВСИ-280.

В отличие от высокочистых образцов, спектры люминесценции которых до и после ЭО аналогичны представленным в [10, 11], в спектрах люминесценции образцов ZnSe(Li) наряду с линией излучения свободных экситонов (2.8024 эВ) наблюдаются интенсивная линия излучения экситонов, связанных на нейтральных

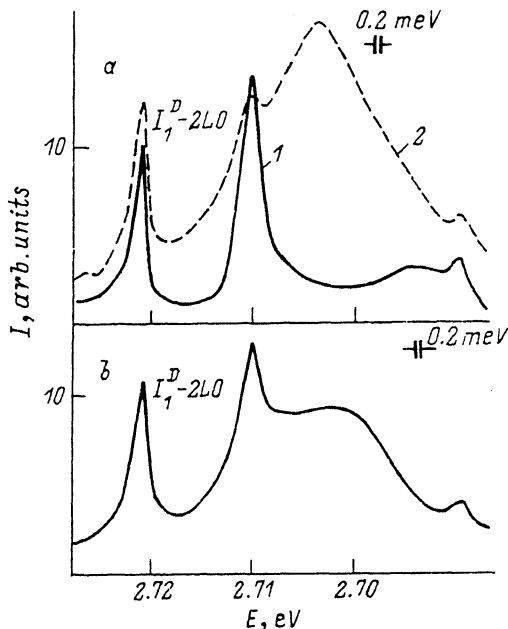


Рис. 2. Спектры краевой фотолюминесценции ZnSe(Li) при возбуждении линией 441.6 нм и плотности возбуждения 1 Вт/см<sup>2</sup>. а: 1 — до, 2 — после облучения.  $T = 4.2$  К. Доза облучения, см<sup>-2</sup>: а —  $10^{17}$ , б —  $10^{16}$ .

акцепторах  $I_1$ , (2.7931 эВ) и линия (2.7098 ± 0.0002 эВ) в красной области (рис. 1, а и 2, а соответственно, спектры 1). Спектральное положение максимума последней остается неизменным при увеличении интенсивности возбуждения до 10 Мвт/см<sup>2</sup> и не обнаруживает красного сдвига при увеличении времени задержки момента регистрации спектра. Времена высвечивания составляют около 100 нс. Полуширина линии составляет 2 мэВ, что существенно меньше полуширины наиболее близкой к ней по спектральному положению R-полосы (около 15 мэВ [1]). При повышении температуры бани линия уширяется, а ее максимум сдвигается в длинноволновую сторону. Все перечисленные свойства позволяют связать линию 2.7098 эВ с излучательным переходом электронов из зоны проводимости на мелкий нейтральный акцептор, ответственный за линию  $I_1$ . Энергия связи экситона  $I_1$  (9.3 ± 0.1) мэВ и глубина залегания акцепторного уровня (112 ± 0.5) мэВ хорошо согласуются с найденными ранее величинами 9.5 и (114 ± 2) мэВ соответственно для идентифицированного акцептора  $Li_{Zn}$  [2]. Линия излучения, отвечающая этому электронному переходу, наблюдалась ранее вблизи 2.71 эВ при 30 К в спектрах краевого излучения образцов, обнаруживавших Q-полосу [1, 4]. Слабая структура в области энергий (2.695 ÷ 2.69) эВ (рис. 2, а, спектр 1) связана, по-видимому, с 3-LO-репликами линий  $E_x$  и  $I_1^D$  (2.7837 эВ). Отсутствие полос ДА рекомбинации согласуется с малой относительной интенсивностью линий излучения экситонов, связанных на мелких нейтральных  $I_2$  (2.7979 эВ) и ионизированных  $I_3$  (2.7952 эВ) донорах (рис. 1, а, спектр 1) и с приведенными выше данными анализов примесного состава.

ЭО образцов ZnSe(Li) приводит к возникновению относительно широкой (полуширина ~15 мэВ) полосы краевого излучения с максимумом 2.703 эВ (рис. 2, а, спектр 2). На фиолетовом крыле этой полосы уже при 4.2 К наблюдается максимум, обусловленный вкладом линии 2.7098 эВ. Из сравнения рис. 2, а и б видно, что относительная интенсивность максимума убывает, а полосы 2.703 эВ возрастает с ростом дозы облучения. При увеличении времени задержки

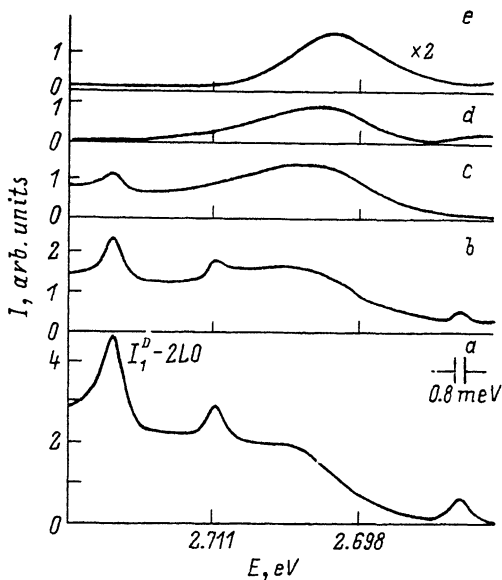


Рис. 3. Спектры краевой фотолуминесценции ZnSe(Li), облученного электронами дозой  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , при возбуждении линией 337 нм для различных величин задержки момента регистрации относительного импульса возбуждения, нс: *a* — 0, *b* — 20, *c* — 50, *d* — 100, *e* — 250.

относительный вклад высоко- и низкоэнергетической полос также изменяется в пользу последней (рис. 3, спектры *a*—*c*), которая обнаруживает при дальнейшем увеличении задержки более быстрый спад фиолетового крыла и сдвиг максимума в красную сторону (рис. 3, спектры *c*—*e*), что характерно для ДА рекомбинации. Повышение температуры приводит к перераспределению относительной интенсивности пиков в пользу высокоэнергетического вследствие термализации входящего в пару более мелкого донора (рис. 4, *a*). При температурах бани выше 30 К, как видно из рис. 4, *a*, энергетическое положение максимума краевого излучения смещается в сторону меньших энергий. Наблюдаемая в интервале температур  $32 \div 50 \text{ К}$  величина сдвига ( $0.8 \pm 0.2$ ) мэВ хорошо согласуется с величиной, ожидаемой вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  ( $\sim 3$  мэВ) с учетом поправки на увеличение средней кинетической энергии электронов ( $\sim 2.3$  мэВ). Температурный коэффициент изменения  $E_g$  рассчитывался из положений пиков экситонной люминесценции 2.8024 (см. также [2, 10, 11]) и 2.790 эВ (см., например, [13]) для 4.2 и 77 К соответственно. Для 50 К форма линии краёвого излучения в облученных образцах практически совпадает с таковой для образцов ZnSe(Li) до ЭО (рис. 4, *b*). Это свидетельствует в пользу того, что ЭО не вносит новых акцепторов, в спектрах люминесценции связанных экситонов также фиксируются только линии  $I_1$  (2.7931 эВ) (рис. 1) и  $I_1^D$  (2.7837 эВ). Ввиду малого уровня возбуждения полосу 2.703 эВ нельзя отождествить с *Q*-полосой. В монокристаллах ZnSe, выращенных из расплава, при тех же условиях возбуждения *Q*-полоса наблюдается нами при 2.693 эВ, что согласуется с [2]. По-видимому, можно заключить, что полоса 2.703 эВ представляет собой известную *R*-полосу краевого излучения ZnSe [1], а ее возгорание связано с введением при ЭО *R*-доноров. Последнее согласуется с увеличением интенсивности линии  $I_2$  (2.7979 эВ) в представленных на рис. 1 спектрах люминесценции облученных кристаллов.

Ранее высокоэнергетический пик 2.7098 эВ, связанный с *R*-полосой, экспериментально не наблюдался при 4.2 К [1-7], как мы полагаем, из-за относитель-

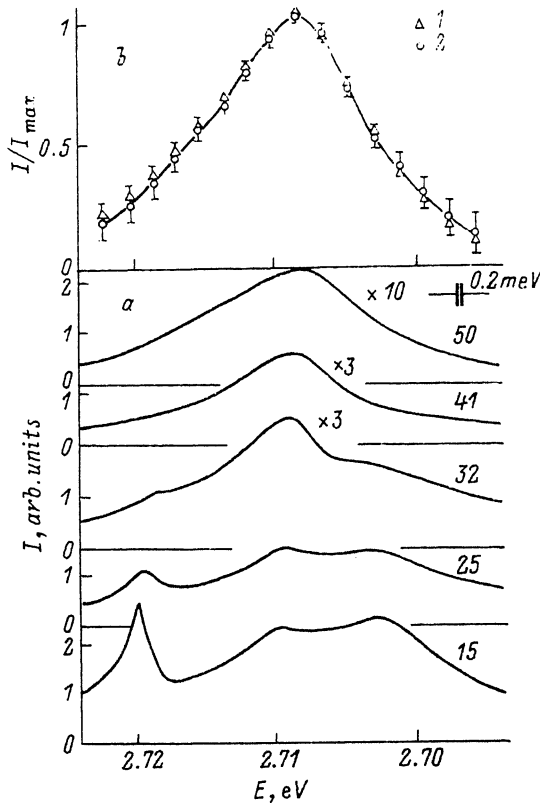


Рис. 4. Спектры краевого излучения ZnSe(Li), облученного электронами, при возбуждении линией 441.6 нм для температур 15—50 К (а); формируемые спектры краевого излучения ZnSe(Li) при 50 К (б): 1 — до, 2 — после ЭО дозой  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

но высокой концентрации мелких доноров в образцах. Когда высокоэнергетический пик регистрировался при более высоких температурах [1, 4], оставалось неясным, с какой из полос ДА рекомбинации связан наблюдаемый акцептор, так как при 4.2 К в образцах обнаруживались две полосы краевого излучения (Q и R). Наблюдение этого пика в настоящей работе при 4.2 К в отсутствие Q-полосы является независимым доказательством предположения [4] об ответственности примеси замещения  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  за R-акцептор. Ранее к такому же выводу пришли авторы [3] на основании исследований исследований спектров возбуждения Q- и R-полос.

Из представленных на рис. 1, б и 2, б спектров видно, что возрастание интенсивности линии  $I_2$  (2.7979 эВ) и возникновение R-полосы наблюдаются после облучения дозой  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  при неизменной интенсивности линии  $I_1$  (2.7931 эВ). Последнее отличается от данных [8], где возрастание интенсивности линии  $I_2$  и равное ему по абсолютной величине уменьшение интенсивности линии  $I_1$  на начальных дозах облучения ZnSe электронами с энергией 5 кэВ связываются с формированием донорных комплексных дефектов ( $V_{\text{Se}}-\text{Li}_{\text{Zn}}$ ). Использование в [8] электронного пучка с энергией 5 кэВ, с нашей точки зрения, не позволяет исключить возможность определяющего влияния на интенсивность линии излучения  $I_1$  изменений напряженности электрического поля в приповерхностной области пространственного заряда (ОПЗ) и однозначно связать наблюдаемые изменения интенсивности линий  $I_1$  и  $I_2$  с уменьшением концентрации центров  $\text{Li}_{\text{Zn}}$ . Так, увеличение интенсивности линии  $I_2$  в [8] может быть объяснено

достаточно сильным возрастанием концентрации донорных дефектов, а уменьшение интенсивности линии  $I_1$  — увеличением напряженности электрического поля в ОПЗ. Убедительные доказательства сильного влияния изменений напряженности электрического поля в ОПЗ на интенсивности линий излучения экситонных примесно-дефектных комплексов при воздействии электронов с энергиями  $2 \div 10$  кэВ представлены, например, в работе [9]. Представленные на рис. 1 спектры люминесценции, полученные, по-видимому, при одинаковом состоянии приповерхностной ОПЗ, отражают изменения дефектной структуры в объеме исследуемых кристаллов. Возникновение  $R$ -полосы (рис. 2,  $b$ ) и рост интенсивности линии  $I_2$  (2.7979 эВ) при неизменной интенсивности линии  $I_1$  (2.7931 эВ) (рис. 1,  $b$ ) не согласуются с представлениями [4] об ответственности за  $R$ -донор атомов междоузельного лития  $Li_i$  или комплексного донорного дефекта ( $V_{Se}-Li_{Zn}$ ), модель которого предлагается также в [8].

При дозах облучения  $5 \cdot 10^{16} \div 10^{17}$  см $^{-2}$  линия  $I_2$  (2.7979 эВ) растет, а линии  $E_x$ ,  $I_3$  (2.7952 эВ) и  $I_1$  (2.7931 эВ) убывают в интенсивности (рис. 1,  $a$ , спектр 2). Убывает в интенсивности и линия  $I_1^D$  (2.7837 эВ), принадлежащая экситонам, связанным на нейтральных вакансиях цинка [2]. Линия резонансного излучения экситонов  $E_x$  обнаруживает фиолетовый сдвиг максимума (рис. 1,  $a$ , спектр 2). Заметим, что закономерности изменений интенсивностей линий  $I_2$ ,  $I_3$  и  $I_1^D$  с ростом дозы ЭО в образцах ZnSe(Li) качественно совпадают с наблюдающимися в высокочистых образцах (см. также [10]).

Полученные нами результаты (рис. 1,  $a$ ) отличаются от данных [8, 9], где сильное гашение всех линий экситонной люминесценции в приповерхностной области полупроводников при дозах медленных электронов  $10^{17}$  см $^{-2}$  связывается с увеличением напряженности электрического поля в ОПЗ и формированием безэкситонного «мертвого слоя». Возрастание интенсивности линии  $I_2$  (2.7979 эВ) и некоторое гашение линии  $I_1$  (2.7931 эВ) (рис. 1,  $a$ , спектр 2), качественно согласующиеся с представлениями [4], с нашей точки зрения, нельзя рассматривать однозначно с позиций уменьшения концентрации центров  $Li_{Zn}$ . Существование при ЭО процесса образования мелких доноров, отличных от дефектов  $Li_i$  и  $V_{Se}-Li_{Zn}$ , доказывается увеличением после облучения интенсивности линии  $I_2$  (2.7979 эВ) в спектрах люминесценции образцов ZnSe, не обнаруживающих линий излучения, связанных с присутствием центров  $Li_{Zn}$  (см. также [10]). Кроме того, при этих дозах ЭО наряду с гашением интенсивности линии  $I_1$  (2.7931 эВ) наблюдается также гашение интенсивностей линий  $I_3$  (2.7952 эВ) и  $I_1^D$  (2.7837 эВ).

Вся совокупность полученных нами данных по гашению интенсивностей линий экситонной люминесценции при ЭО в ZnSe(Li) и высокочистом ZnSe (см. также [10]), с нашей точки зрения, наиболее непринужденно объясняется уменьшением времени жизни экситонов, определяемого процессами их безызлучательного захвата [14]. В достаточно чистых и структурно совершенных кристаллах, к которым относятся, по-видимому, и исследовавшиеся нами образцы, захват экситонов центрами, составляющими основы экситонных примесно-дефектных комплексов, происходит в основном из области энергий вблизи резонанса (см., например, [15]). Поэтому уменьшение доли поляритонов, достигающих область резонанса, вследствие уменьшения времени жизни [16] проявляется в гашении интенсивностей соответствующих линий излучения. Линии излучения экситонных комплексов, связанных с центрами, представленными в более высоких концентрациях, должны быть менее чувствительны к этому механизму гашения, так как могут захватывать поляритоны из более высоколежащих точек нижней поляритонной ветви. Этим, по-видимому, объясняется более слабое гашение интенсивности линии  $I_1$  по сравнению с линией  $I_3$  (рис. 1,  $a$ , спектр 2). Уменьшение времени жизни экситонов при увеличении дозы облучения подтверждается увеличивающимся разогревом экситонного газа и уменьшением интегральной

интенсивности экситонной люминесценции (см. также [10]). При дозе облучения  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>, когда увеличение эффективной температуры экситонов составляет всего (3 ÷ 4) К, интенсивности линий  $I_1$  и  $I_1^P$  не изменяются.

Полученные нами данные (рис. 2) не подтверждают точку зрения [6] об ответственности за  $Q$ - и  $R$ -полосы в ZnSe донорных дефектов одной природы. Рост относительного вклада полосы 2.703 эВ с ростом дозы ЭО, сопровождающейся увеличением относительной интенсивности линии  $I_2$  (2.7979 эВ), указывает на связь мелкого донора с дефектом основной решетки. Ответственный за  $R$ -доноры дефект связан с избытком цинка. Это подтверждается данными [1, 5] и проведенными нами экспериментами по термообработкам высокочистых образцов в расплаве цинка, после которых в спектрах люминесценции наряду с  $Q$ -полосой наблюдаются линии, представленные на рис. 1 и 2 для облученных кристаллов ZnSe(Li) (см. также [10]). Наиболее вероятными  $R$ -донорами нам представляются двукратно ионизируемые вакансии селена. Эта модель мелкого донора ранее предложена в [17]. Радиационное разрушение подрешетки селена с образованием вакансий селена в зарядовом состоянии  $V_{Se}^+$  подтверждается проведенными нами ранее исследованиями ЭПР [10]. Образование нейтральных вакансий селена возможно, в частности, при фотовозбуждении за счет захвата  $F^+$ -центрами второго электрона. Вакансия селена в однократно ионизированном состоянии является, по-видимому, глубоким центром [10] и не дает вклада в излучение  $I_3$  (2.7952 эВ). Линия излучения  $I_3$  связана в нашем случае с донорными дефектами, природа которых, по-видимому, отлична от  $R$ -доноров. Этим, с нашей точки зрения, объясняется сильное гашение интенсивности линии  $I_3$  после ЭО при одновременном увеличении интенсивности линии  $I_2$  (2.7979 эВ) (рис. 1, а, спектр 2).

Автор признателен В. Н. Мартынову за помощь в постановке экспериментов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] P. J. Dean, J. L. Merz. Phys. Rev., 178, 1310 (1969).
- [2] J. L. Merz, R. Nassau, B. W. Shiever. Phys. Rev. B, 8, 1444 (1973).
- [3] H. Tews, H. Venghaus, P. J. Dean. Phys. Rev. B, 19, 5178 (1979).
- [4] R. N. Bhargava, R. J. Seymour, B. J. Fitzpatrick, S. P. Herco. Phys. Rev. B, 20, 2407 (1979).
- [5] V. Swaminathan, L. G. Green. Phys. Rev. B, 14, 5351 (1976).
- [6] S. Gezci, J. Woods. J. Lum., 10, 267 (1975).
- [7] A. J. Rosa, B. G. Streetman. J. Lum., 10, 211 (1975).
- [8] Г. Н. Иванова, Д. Д. Недеогло, Б. В. Новиков, В. Г. Талалаев. ФТТ, 26, 2693 (1981).
- [9] Г. В. Бенеманская, Б. В. Новиков, А. Е. Чередниченко. ФТТ, 20, 1803 (1978).
- [10] И. А. Горн, В. Н. Мартынов, Е. С. Волкова, В. И. Гринев. ФТП, 24, 538 (1990).
- [11] В. Н. Мартынов, Е. С. Волкова, В. И. Гринев. Высокочистые вещества, вып. 2, 208 (1988).
- [12] В. Н. Мартынов. Термодинамика и материаловедение полупроводников, 262. М. (1986).
- [13] J. C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, Ph. Ged, P. Henoc, J. P. Noblanc. J. Appl. Phys., 46, 3549 (1975).
- [14] С. А. Пермогоров, В. В. Травников. ФТТ, 22, 2651 (1980).
- [15] H. Sumi. J. Lum., 12, 207 (1976).
- [16] В. В. Травников, В. В. Криволапчук. Письма ЖЭТФ, 36, 196 (1982).
- [17] H. Roppisher, J. Jacobs, B. V. Novikov. Phys. St. Sol. (a), 27, 123 (1975).

Редактор В. В. Чалдышев