

## ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ZnSe

Болбошенко В. З., Иванова Г. Н., Калмыкова И.,  
Касиян В. А., Недеогло Д. Д., Новиков Б. В.

При температуре жидкого гелия исследована эволюция спектров излучения кристаллов ZnSe с изменением концентрации легирующей примеси меди. Обнаружены взаимосвязь линии  $I_1^D$  излучения акцепторного экситон-примесного комплекса и излучения в зеленой области спектра, а также незначительное смещение линии  $I_1^D$  к меньшим энергиям при увеличении концентрации меди. Наблюдаемое смещение объясняется изменением расстояния между центрами в ассоциативном комплексе акцепторного типа, включающем в себя атомы меди. Предполагается, что за излучение в зеленой области спектра ответственны сложные ассоциативные комплексы типа  $(\text{Cu}_{\text{Zn}}^V \text{SeCu}_i)$ .

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов селенида цинка в течение длительного времени являются предметом интенсивного исследования в силу возрастающего практического использования этого полупроводникового соединения. Наличие примесей в кристаллах селенида цинка является определяющим фактором в формировании структуры спектров излучения. В ранних работах считалось, что благодаря большой растворимости и большому коэффициенту диффузии элементы I группы Li и Na формируют в ZnSe краевое излучение [<sup>1, 2</sup>], а Cu подавляет голубую эмиссию [<sup>3</sup>]. Медь в селениде цинка [ $D_{\text{Cu}} = 1.26 \cdot 10^{-2} \times \exp(-1 \text{ эВ}/kT)$ , где  $D_{\text{Cu}}$  — коэффициент диффузии меди] уже при концентрациях, больших  $5 \cdot 10^{-5}$  вес %, что соответствует концентрации неконтролируемых примесей, дает активаторную зеленую полосу излучения [<sup>4</sup>]. Диффундируя в селениде цинка по вакансионному механизму, она создает в нем как простые  $(\text{Cu}_{\text{Zn}}, \text{Cu}_{\text{Zn}}^2, \text{Cu}_i)$  [<sup>3, 5</sup>] дефекты, так и ассоциативные  $(\text{Cu}_{\text{Zn}}-D_{\text{Se}}, \text{Cu}_{\text{Zn}}-D_{\text{Zn}}, 2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_i, \text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{Cu}_i, \text{Cu}_{\text{Zn}}-D_{\text{III}})$  [<sup>5-9</sup>]. Отжиг кристаллов ZnSe в жидком цинке резко (в  $\sim 10$  раз) снижает концентрацию меди в них [<sup>9</sup>].

В данной работе приводится детальное исследование низкотемпературной ФЛ кристаллов селенида цинка, термообработанных в расплаве цинка и меди. ФЛ возбуждалась ртутной лампой ДРШ-250 с фильтром УФС-1, что давало возможность выделить излучение лампы, соответствующее области фундаментального поглощения. Исследования проводились при 4.2 К в интервале длин волн от 440 до 800 нм. Исследовались спектры ФЛ монокристаллов ZnSe: 1) исходных, полученных из расплава, 2) термообработанных в жидком цинке, 3) отожженных в расплаве  $(100-x)$  ат% Zn +  $x$  ат% Cu. Отжигу в расплаве Zn + Cu подвергались две серии исходных монокристаллов селенида цинка, характеризующихся разной концентрацией собственных дефектов. Для первой серии образцов в спектре излучения экситон-примесных комплексов (ЭПК) доминирует линия  $I_2$ , которая свидетельствует о высокой концентрации комплексов  $(\text{Li}_{\text{Zn}}V_{\text{Se}})$  [<sup>1</sup>]. Вторая серия характеризуется большой концентрацией  $V_{\text{Zn}}$ , так как в спектре излучения ЭПК преобладает линия  $I_1^D$  [<sup>2</sup>]. Изменения, происходящие в спектрах излучения ЭПК кристаллов ZnSe: Zn : Cu, в обеих сериях образцов аналогичны. Так как во второй серии кристаллов селенида цинка содержание меди в расплаве изменяется в больших пределах ( $0 \leq x \leq \leq 20$ ), в дальнейшем мы приведем результаты, полученные на второй серии образцов.

На рис. 1 представлена эволюция спектров излучения кристаллов  $ZnSe$  с изменением процентного содержания меди в расплаве. В спектре излучения исходных кристаллов  $ZnSe$  (кривые 1) видны линии излучения ЭПК  $I_2$ ,  $I_1^X$ ,  $I_1^D$ , LO-фононная реплика  $I_1^D-LO$ , две серии полос, обусловленные рекомбинацией донорно-акцепторных пар (ДАП) ( $Q_0$  и  $P_0$ ), на порядок больше по интенсивности, чем линии излучения ЭПК, а также широкая (490—650 нм) полоса по интенсивности того же порядка, что и экситонное излучение. В литературе считается надежно установленной связь линии  $I_1^X$  в спектре ФЛ кристаллов селенида цинка с излучательной рекомбинацией ЭПК, связанного с нейтральными акцепторами  $Li_{Zn}$  или  $Na_{Zn}$  [10], а линии  $I_2$  — с излучательным распадом ЭПК, связанного с нейтральным донором ( $Li_{Zn}V_{Se}$ ) [1]. Линия  $I_1^D$  обусловлена излучательной аннигиляцией экситонов, связанных с нейтральными акцепторами. Относительно природы акцептора, включенного в линию  $I_1^D$ , пока не су-

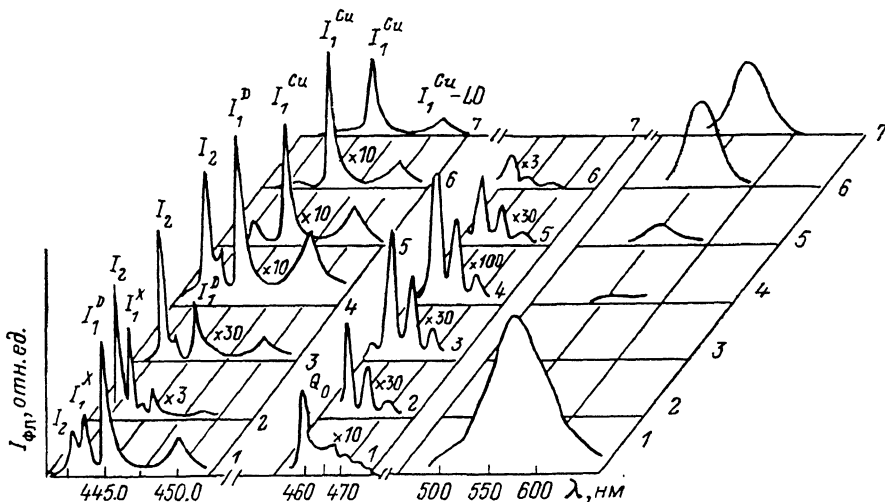


Рис. 1. Спектр ФЛ кристалла  $ZnSe$ , полученного из расплава (1), отожженного в жидком  $Zn$  (2) или в расплаве (100-x) ат%  $Zn+x$  ат%  $Cu$  (3-7).

$\alpha$ , ат%: 3 — 0.1, 4 — 0.2, 5 — 0.75, 6 — 5, 7 — 20.  $T=4.2$  К.

ществует единого мнения. Иногда  $I_1^D$  связывают с природным дефектом  $V_{Zn}$  [2], так как она возгорается после отжига селенида цинка в селене или вакууме и исчезает при отжиге в расплаве цинка. Авторы же [10, 11] утверждают, что линия  $I_1^D$  проявляется в  $ZnSe$  из-за активной примеси меди. В работах [12, 13] довольно однозначно удалось выделить две линии  $I_1^D$ , обусловленные соответственно  $Cu_{Zn}$ ,  $V_{Zn}$  и отделенные друг от друга энергией 0.07 мэВ. Но, поскольку  $V_{Zn}$  и  $Cu_{Zn}$  присутствуют в  $ZnSe$ , как правило, одновременно различить линии  $I_1^D(Cu_{Zn})$  и  $I_1^D(V_{Zn})$  довольно трудно.

Природа  $Q_0$  и  $P_0$  объясняется [6, 14] излучательными переходами донор-акцептор. Роль мелкого донора играют неконтролируемые водородоподобные примеси (Al, Ga, In) с  $E_D \sim 30$  мэВ, а роль акцепторов — примеси-спутники Li, Na, а также ( $V_{Se}V_{Zn}$ ). Широкая полоса с  $\lambda_{max}=585$  нм, наблюдаемая при 4.2 К в исходных кристаллах, связывается с подрешеткой Zn [15] и, вероятно, обусловлена ближайшей парой Френкеля ( $V_{Zn}^{2-}+V_{Zn}^{2+}$ ). После отжига кристаллов селенида цинка в жидком цинке наблюдаются следующие изменения в спектре излучения (кривые 2): доминирующей стала линия  $I_2$ , сильно уменьшились интенсивность линии  $I_1^D$  и ее фононные реплики (это находится в хорошем согласии с экспериментальными данными работы [2]), исчезла полоса  $P_0$ , практически не зарегистрировано излучение в области 490—650 нм. Этот экспериментальный результат свидетельствует о том, что во время отжига происходит не только залечивание  $V_{Zn}$  (исчезновение полосы 585 нм и уменьшение интенсивности линии  $I_1^D$ ), но и снижение содержания меди, как это сообщалось в работе [16], авторы которой зафиксировали исчезновение плеча в области 530 нм при увеличении содержания меди в кристаллах селенида цинка до  $10^{-6}$  ат%.

Введение в расплав Zn 0.1 ат% Cu (кривые 3) приводит к возгоранию линии  $I_1^p$ , некоторому росту интенсивности ДАП полосы (рис. 2, кривая 4) и значительному изменению отношения интенсивностей линий  $I_1^p, I_2, I_1^x$  ( $\eta_1 = I_1^p/I_{\text{ДАП}}$ ,  $\eta_2 = I_1^p/I_2$ ,  $\eta_3 = I_1^p/I_1^x$ ). При  $x=0.2$  ат% Cu в расплаве Zn преобладающей в спектре излучения ЭПК стала линия  $I_1^p$  (рис. 1, кривые 4), линии  $I_2$  и  $I_1^x$  еще разделимы и относительно сильны, интегральная интенсивность ДАП полос достигла мак-

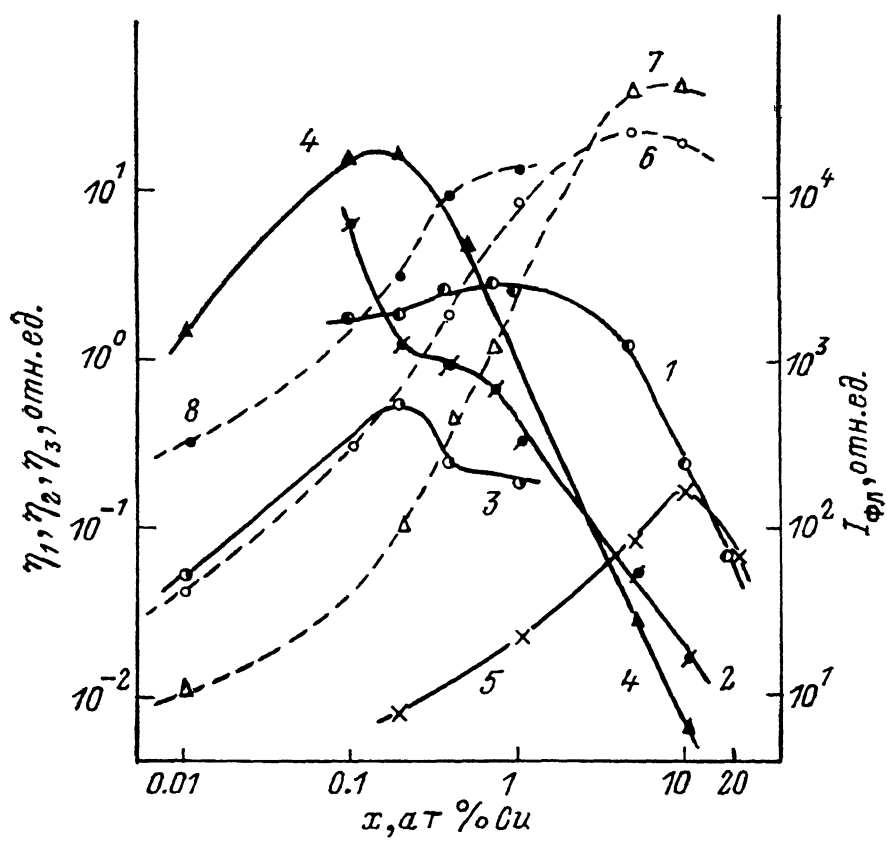


Рис. 2. Зависимость интенсивности полос излучения от процентного содержания меди в расплаве цинка.

Полосы: 1 -  $I_1^p$ , 2 -  $I_2$ , 3 -  $I_1^x$ , 4 - Q, 5 -  $\lambda_{\text{max}}=530$  нм; 6 -  $\eta_1 = I_1/I_{\text{ДАП}}$ , 7 -  $\eta_2 = I_1/I_2$ , 8 -  $\eta_3 = I_1/I_1^x$ .

симум (рис. 2, кривая 4), в зеленой области спектра появились активаторная зеленая полоса Cu с  $\lambda_{\text{max}}=530$  нм, которая практически отсутствовала при меньших концентрациях меди в расплаве. Далее, до содержания Cu в расплаве Zn  $\sim 0.4$  ат% линия  $I_1^p$  локализована при 445.37 нм. При  $x \geq 0.75$  ат% Cu не наблюдается линия  $I_1^x$ ; как и в предыдущем случае, доминирует в краевом излучении линия  $I_1^p$ . Ее интенсивность достигает максимального значения (рис. 2, кривая 1), уменьшается интенсивность линий ДАП и  $I_2$ , интенсивность зеленой полосы растет. Существенным является то, что при содержании меди в расплаве  $0.75 \leq x \leq 20$  ат% линия  $I_1^p$  локализована уже при 445.42 нм. Несмотря на то что при больших  $x$  линия  $I_1^p$  доминирует в спектре излучения ЭПК, при  $x = 0.75$  ат% Cu ее интегральная интенсивность максимальна и падает при  $x \geq 0.75$  ат% Cu. ДАП полоса излучения практически не детектируется при  $x=20$  ат% Cu в расплаве. Интенсивность зеленой полосы растет с ростом содержания меди в расплаве до  $x=10$  ат% Cu и сравнивается по интенсивности с линией  $I_1^p$  при  $x=20$  ат% Cu (рис. 1, кривая 7). Не вызывает сомнения тот факт, что полоса с  $\lambda_{\text{max}}=530$  нм, появившаяся в спектре кристаллов селенида

цинка, термообработанных в расплаве цинка, содержащем 0.2 ат% Cu, обусловлена медью.

В настоящее время о природе зеленой полосы в спектре излучения ZnSe высказываются различные мнения. В работе [17] излучение в этой области связывается с переходом электрона с мелкого донора на однозарядную  $V_{Zn}$ , а в работе [18] — на акцепторный примесный центр. Авторы [6, 7] предполагают, что роль акцептора играет комплекс  $(Cu_{Zn}-Cu_i)$  с энергией активации  $E_D = 0.3$  эВ. Такой же центр образуется в кристаллах ZnSe : Zn : Cu и, по мнению авторов [8], по схеме  $Cu_{Zn}^+ + Cu_i \rightarrow Cu_{Zn}Cu_i$ . В то же время авторы [5] считают,

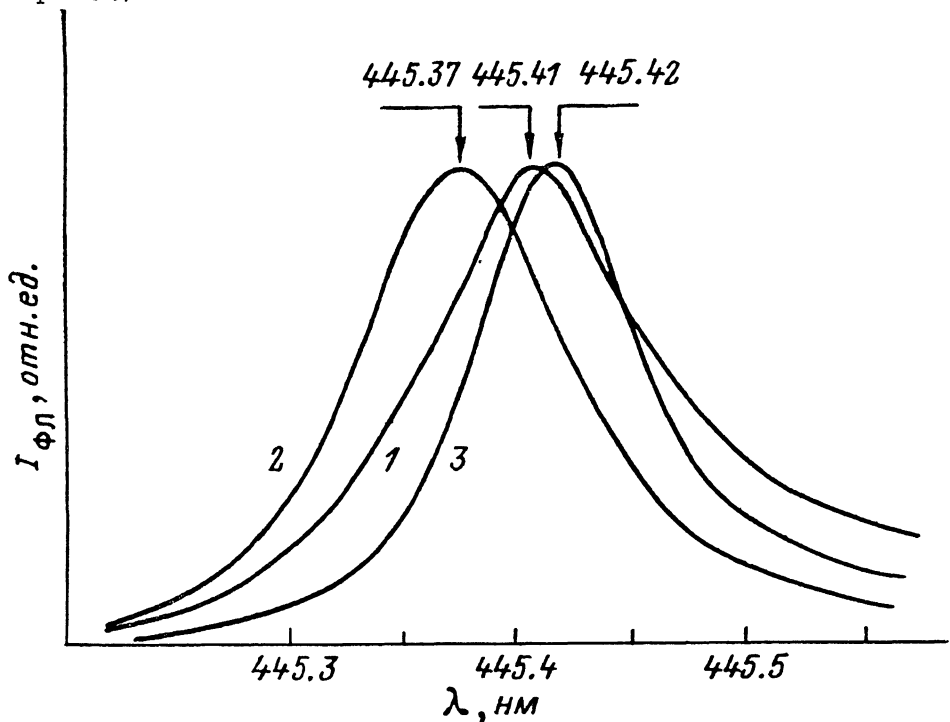


Рис. 3. Линия  $I_1^D$  кристаллов ZnSe, отожженных в вакууме (1), в расплаве 99.6 ат% Zn + 0.4 ат% Cu (2) и в расплаве 99.25 ат% Zn + 0.75 ат% Cu (3) ( $T=4.2$  К).

что  $Cu_{Zn}^+$  — центр зеленого свечения, а  $(Cu_{Zn}^+ + Cu_i^+)$  — центр синего свечения. Разгорание зеленого активаторного свечения 530—540 нм, по мнению авторов [19], обусловлено не только общепринятым центром  $(Cu_{Zn}Cu_i)$ , но и  $(Cu_{Zn}V_{Se}Cu_i)$ .

Как видно из рис. 1 и 2, линия  $I_1^D$  и зеленое свечение меди в ZnSe взаимосвязаны. Для получения дополнительной информации об энергетическом положении линии  $I_1^D$  она была исследована в спектрах излучения разных кристаллов на установке с высокой разрешающей способностью.<sup>1</sup> На рис. 3 представлена линия  $I_1^D$  кристалла ZnSe, отожженного в вакууме (кривая 1) и в расплавах Zn + Cu (кривая 2,  $x=0.4$  ат% Cu; кривая 3,  $x=0.75$  ат% Cu). Как видно из этого рисунка, в кристаллах, отожженных в вакууме, линия  $I_1^D$  центрирована при 445.41 нм, она более широкая и ее длинноволновый спад не гладкий. Кристаллы селенида цинка, отожженные в расплаве Zn + Cu с различным содержанием Cu, обладают спектрами излучения, в которых линия  $I_1^D$  имеет разные энергетические положения (445.38 нм при  $x=0.4$  ат% Cu и 445.42 нм при  $x=0.75$  ат% Cu). Так как ранее было обнаружено идентичное поведение линии  $I_1^D$  в кристаллах ZnSe, отожженных в селене и вакууме [20], мы предполагаем, что в таких кристаллах мы наблюдаем линию  $I_1^D$ , связанную с  $V_{Zn}$ . Энергия ионизации ак-

<sup>1</sup> Авторы выражают свою благодарность за проведенный эксперимент доценту Ленинградского государственного университета Р. В. Григорьеву.

цептора, определенная из спектров излучения ЭПК, согласуется с литературными данными для однократно заряженной  $V_{Zn}$  ( $E_D \sim 204$  мэВ). При отжиге кристаллов в расплаве  $Zn + Cu$  образуются комплексы, включающие в себя медь. Оценка [21] показывает, что изменение расстояния между центрами в комплексе такого типа на  $0.01 \text{ \AA}$  вызывает изменение в энергетическом положении уровня комплекса на величину  $10$  мэВ. Это в свою очередь и вызывает изменение положения полос ФЛ. Мы полагаем, что ответственными за линию  $I_1^D$  в исследованных нами кристаллах  $ZnSe : Zn : Cu$  являются комплексные центры  $(Cu_{Zn}Cu_i)$ . Как видно из рис. 1 и 2, одновременно с ростом процентного содержания меди в расплаве возрастет интенсивность полос  $I_2$  и  $I_1^D$ . Это можно объяснить, если предположить, что по мере роста концентрации меди в расплаве жидкого цинка часть  $V_{Se}$ , которая обуславливает  $I_2$ , и часть комплексных центров  $(Cu_{Zn}Cu_i)$ , ответственных за линию  $I_1^D$  ( $Cu$ ), образуют более сложные комплексы  $(Cu_{Zn}V_{Se}Cu_i)$ , приводящие к росту интенсивности зеленой полосы.

#### Список литературы

- [1] Иванова Г. Н., Недеогло Д. Д., Новиков Б. В., Талалаев В. Г. // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 9. С. 2693—2699.
- [2] Roppisher H. J., Novikov B. V., Jacobs J. // Phys. St. Sol. (a). 1975. V. 31. N 1. P. K5—K7.
- [3] Jamaguchi M., Shigematsu T. // Japan. J. Appl. Phys. 1978. V. 17. N 2. P. 335—340.
- [4] Марковский Л. Я., Миронов И. А., Рыжкин Ю. С. // Опт. и спектр. 1969. Т. 27. В. 1. С. 164—169.
- [5] Thomas A. E., Rusel G. J., Woods J. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1984. V. 17. N 34. P. 6213—6228.
- [6] Bhargava R. N. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. N 1/2. P. 15—26.
- [7] Lukaszewicz T. // Phys. St. Sol. 1982. V. A74. N 1. P. 307—312.
- [8] Кукк П. Л., Палмре М. В. // Тез. докл. XXV совещ. по люминесценции. Львов, 1978. С. 168.
- [9] Рыжиков В. Д., Силин В. И., Лисецкая Е. К. // Сб. науч. тр. ВНИИ монокрист. сцинтил., матер. и особо чистых хим. веществ. Харьков, 1982. № 8. С. 46—51.
- [10] Dean P. J. // Czech. J. Phys. 1980. V. B30. N 3. P. 272—287.
- [11] Соколов В. И., Суркова Т. П., Чукичев М. В., Ву Зоан Мьен // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 12. С. 3681—3683.
- [12] Shi-Min Huang, Nozue J., Idaki K. // Japan. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. N 7. P. L420—L422.
- [13] Isshike M., Masumoto K. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1988. V. 21. N 14. P. 2771—2777.
- [14] Bhargava R. N., Seunmour R. J., Fitzpatrick B. J., Herko S. P. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 6. P. 2407—2419.
- [15] Стельмах Н. С., Пирогова Г. Н., Глазунов П. Я., Непомнящий О. Н., Рябов А. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1983. Т. 19. В. 8. С. 1265—1269.
- [16] Рыжиков В. Д., Лисецкая Е. К., Силин В. И. // Сб. науч. тр. ВНИИ монокрист. сцинтил., матер. и особо чистых хим. веществ. Харьков, 1981. № 7. С. 61—66.
- [17] Георгоблани А. Н., Зада-Улы Е., Муллабаев И. Д., Леонович Б. Н., Сердюк Н. В. // Кр. сообщ. по физике ФИАН СССР. 1984. № 2. С. 55—59.
- [18] Parck J. S., Nemenger P. M., Chyng C. H. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. N 3. P. 99—101.
- [19] Кукк П. Л., Палмре М. В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1980. Т. 16. В. 11. С. 1916—1920.
- [20] Болбошенко В. З., Вавилов В. С., Иванова Г. Н., Недеогло Д. Д., Симашкевич А. В., Чукичев М. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 1. С. 191—194.
- [21] Котляревский М. В., Пегов А. А., Леонтева О. В., Чернявский Б. Г. // Деп. в ВИНТИ АН СССР. М., 1986. № 506В-86.

Кишиневский  
государственный университет  
им. В. И. Ленина

Получена 8.12.1989  
Принята к печати 21.06.1990