

Исследование спектров инфракрасной люминесценции ZnSe, содержащего медь и кислород

© Н.К. Морозова*[¶], И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гаврищук[#]

* Московский энергетический институт (Технический университет),
111250 Москва, Россия

[#] Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук,
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 9 октября 2000 г. Принята к печати 9 ноября 2000 г.)

Приводятся данные по исследованию малоизученной области спектра катодолюминесценции ZnSe 700–2000 нм на специально осажденных из паровой фазы конденсатах с отклонениями от стехиометрии и введением Cu и O в чистую матрицу. Уточнена природа катодолюминесценции в области 1300–1400 нм: сделан вывод, что свечение определяется изолированными $V_{Zn}^{(II)}$. Рассмотрено поведение полос катодолюминесценции 830 и 960 нм, обязанных V_{Se} , при изменении состава матрицы.

В ряде работ [1–5] приводятся данные о возникновении в области спектра 1250–1400 нм (80 К) интенсивной полосы люминесценции ZnSe, которая зависит от присутствия примесей O, Cu, Te.

В работе [5] было показано, что катодолюминесценция (КЛ) в этой области связана с легированием медью. Спектрально она примерно соответствует положению полос, обязанных внутрицентровым переходам в ионах Cu_{Zn}^{+2} с конфигурацией $3d^9$, хорошо известным для ряда соединений $A^{IV}B^{VI}$: ZnS, ZnO, CdS (см. таблицу). Сведения о подобных спектрах для ZnSe малочисленны и противоречивы [11–13]. В [5] полоса ~ 1300 нм была сопоставлена по схеме Бьюба [11]: переходам $G(^2E) \rightarrow E_{5/2}(^2T_2)$ и соответствующему свечению $Cu-R$ из зоны проводимости на уровень иона Cu_{Zn}^{+2} ($3d^9$). Однако более глубокое исследование осажденных из паровой фазы (CVD) конденсатов ZnSe·Cu и ZnSe·O в [9] вызывает затруднения в использовании такой интерпретации природы полосы КЛ 1300–1400 нм (80 К). Тем более что конденсаты [14] были выращены при избытке селена, т.е. в условиях, когда ион меди переходит из состояния $3d^{10}$ в $3d^9$.

Спектры катодолюминесценции CVD-конденсатов ZnSe·Cu и ZnSe·O, приведенные в работе [14], не обсуждались для области 700–2000 нм, поэтому приведенный в данной статье материал является дополнением к [14]. Напомним, что для получения конденсатов была использована CVD-технология [15], позволяющая получать достаточно чистый ZnSe, контролируемо легировать его Cu в процессе роста при варьировании избытка Zn или Se по отношению к стехиометрическому составу и вводить разное количество кислорода. Это позволило сформировать различные типы Cu-центров или комплексов [14]. При 700°C был осажден ряд поликристаллических конденсатов ZnSe. Содержание посторонних примесей в нелегированных конденсатах ZnSe: Na, K, Mg, Ca, B, Al, Sn, Pb, P, As, Cl, I, Ag, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, $Cu \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$; Si, Cd, N $\leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и O $\geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [1].

Конденсат ZnSe·Cu — A имел повышенное содержание кислорода $[O] \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и был выращен при отношении концентраций H_2Se/Zn в газовой фазе, равном 1.6. Концентрация меди $[Cu]$ в основной части конденсатов A (как и B) $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Конденсат ZnSe·Cu — B с меньшим содержанием кислорода $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ получен с большим избытком Se по сравнению с конденсатом A за счет увеличения отношения концентраций H_2Se/Zn до 1.7. При выращивании этих конденсатов из газообразных H_2Se и Zn медь вводилась в процессе роста совместно с цинком через паровую фазу [4]. Как известно, из паровой фазы растет кристалл наиболее однородный, и возможно формирование изолированных центров Cu_{Zn} . Кроме того, получен конденсат ZnSe·Cu — D без специального введения кислорода, но с легированием медью термодиффузией до $10^{18}–10^{20} \text{ см}^{-3}$ (в процессе роста). Отношение концентраций H_2Se/Zn составляло 1.2, а $[O]$ уменьшалась в пределах $10^{20}–10^{18} \text{ см}^{-3}$ при увеличении $[Cu]$.

Конденсаты C и C' — ZnSe·O выращены без специального легирования медью в той же установке с добавлением в газовую фазу 0.9 и 4.3 об% O_2 при отношении H_2Se к Zn 1.2 и 1.0 соответственно. $[O]_p$ в центральной части конденсатов $< 10^{19}$ и $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

На свежих сколах пошагово по длине конденсатов исследованы спектры катодолюминесценции (КЛ). Детали методики описаны в [14].

Рассмотрим результаты исследования КЛ в области 1300–1400 нм на CVD-конденсатах ZnSe·Cu и ZnSe·O, спектры КЛ которых в спектральной области 400–2000 нм описаны в [11], а для области 700–2200 нм типичные спектры показаны на рис. 1.

Максимумы основных полос излучения для Cu_{Zn}^{+2} ($3d^9$)

Переходы	ZnS [6,7]	ZnO [8]	CdS [4,9,10]
$G(^2E) \rightarrow E_{5/2}(^2T_2)$	1490 нм	—	1631 нм
$G(^2E) \rightarrow G(^2T_2)$	1636 нм	1730 нм	1850 нм
Переходы в валентную зону	1796 нм	поглощение 1820 нм	2066 нм

[¶] E-mail: MorozovaNK@mpei.ru

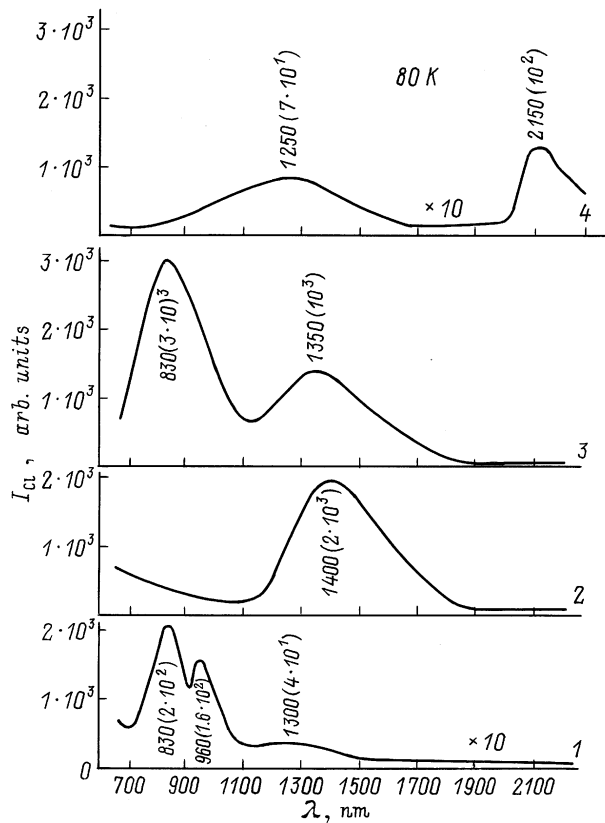


Рис. 1. Типичные ИК спектры конденсатов: 1, 2 — ZnSe · Cu — A и B, полученных при избытке Se с $[Cu] = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в центральной части; 3, 4 — ZnSe · O — C и C', полученные без специального легирования медью, но с введением в процессе роста в газовую фазу 0.9 и 4.3% O₂ соответственно.

Для конденсата ZnSe · Cu — A [14] в начальной части, где происходит ввод цинка в реактор, полоса 1300–1400 нм отсутствует, хотя концентрация меди на этом участке $> 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В конце конденсата A при избытке Se с увеличением концентрации меди $> 10^{17} \text{ см}^{-3}$ полоса 1300–1400 нм также уменьшалась по интенсивности. При постоянных $[Cu]$ и $[O]$ в центральной части конденсата A интенсивность полосы 1300–1400 нм плавно росла (см. рис. 1 из работы [14]). Во всех этих случаях имеет место увеличение избытка Se. При этом корреляция изменения интенсивности полосы 1300 нм и Cu–R не состоятельна, так как в составе центра Cu–R медь присутствует в виде иона $3d^{10}$, в то время как внутрицентровые переходы в области 1300 нм рассматриваются для иона $3d^9$ (см. табл. 1 из работы [14]).

Оказалось, что поведение полосы 1300 нм коррелирует с изменением интенсивности ИК полос 830 и 960 нм в КЛ конденсата A, а именно полоса 1300–1400 нм появляется одновременно с этими двумя полосами (см. рис. 1 из работы [14]). Как известно [16,17], полосы 830 и 960 нм ZnSe обязаны V_{Se} : внутрицентровому переходу (возбужденный–основной уровень) и переходу зона проводимости (E_c)–основной уровень соответственно (рис. 2, a).

Полоса 830 нм (V_{Se}^{\times}) преобладает при избытке цинка в ZnSe [1–4]. При уменьшении $[Zn]$ наблюдаются обе полосы. Полоса 960 нм усиливается, когда преобладают заряженные состояния центра — V_{Se}^{\bullet} при понижении уровня Ферми. Наблюдать оба зарядовых состояния $V_{Se}^{\times(\bullet)}$ вакансий селена можно, если уровень Ферми F близок к основному уровню центра F^+ (рис. 2, b). При этом по соотношению интенсивности полос 960 и 830 нм можно оценочно судить об изменении положения уровня F относительно уровня $V_{Se}^{\times(\bullet)}$. Снижение F возможно с возрастанием концентрации собственных акцепторов $[V_{Zn}]$. Одновременно возрастает вероятность переходов E_c — уровни $V_{Zn}^{II(I)}$ (рис. 2, b). Согласно схеме рис. 2, b, эти переходы могут быть ответственны за полосу КЛ 1300–1400 нм, причем некоторое различие в положении максимума полосы может быть объяснено присутствием мелких доноров. Аналогичные полосы характерны для соединений $A^{II}B^{VI}$, например полосы КЛ 1030 нм в CdS [9], 950 нм в ZnS [6] и др.

Действительно, рассмотренные выше факты не противоречат возможности возникновения вакансий цинка в условиях усиления полосы 1300 нм. В частности, в работах [2,3] усиление на 4 порядка интенсивности полосы 1300 нм в КЛ ZnSe наблюдалось при избытке металлоида — введении Te. Отмечалось [18], что при этом имеет место генерация вакансий цинка.

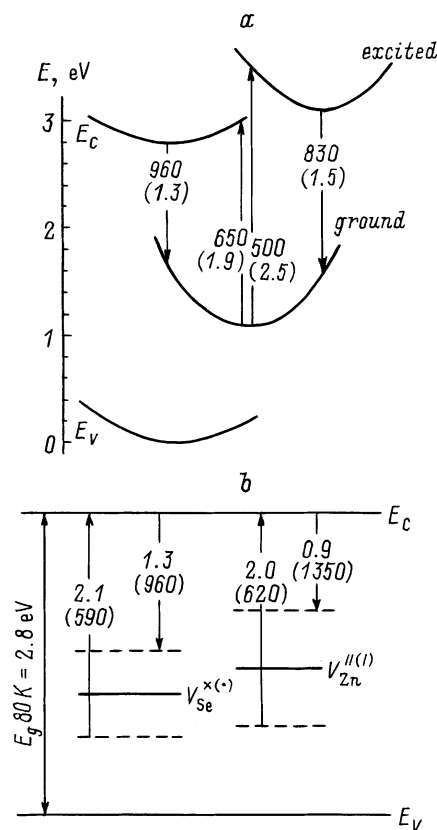


Рис. 2. Модель центра F^+ (a) и схема расположения уровней вакансий селена и цинка в запрещенной зоне ZnSe (b) [10–12].

Кроме того, было проведено сравнение интенсивностей полосы 1300–1400 нм всех конденсатов А, В, С на выделенных (по длине L) участках, для которых постоянен ряд факторов, а изменяется только один. Так, для конденсата В имеется участок постоянных [O] и [Cu], но с увеличением (по длине) избытка селена [14]. Увеличение интенсивности КЛ 1400 нм на нем коррелирует с увеличением полосы 740 нм (см. рис. 2, а из работы [14]). Аналогичный участок имеет место и для конденсата А (рис. 1 из работы [14]). В обоих случаях интенсивность полосы 1300–1400 нм растет с избытком Se, т. е. с увеличением $[V_{Zn}]$. Более того, для конденсата В, выращенного при наибольшем отношении концентраций H_2Se/Zn , равном 1.7, интенсивность полосы 1300–1400 нм выше на 1–3 порядка, чем у конденсата А.

На участке с постоянной [Cu] столь большая разница связана, по-видимому, также и с [O], которая в конденсате А достигает 10^{20} см^{-3} , а, как показано в [2], КЛ 1300–1400 нм наиболее эффективна при ”пониженном” содержании кислорода — порядка 10^{19} см^{-3} . Причиной этого уменьшения интенсивности полосы 1300–1400 нм, очевидно, является уменьшение концентрации изолированных вакансий цинка — $[V_{Zn}^{(II)}]$. Предположительно можно считать, что при росте с большим избытком Se и O_2 в паровой фазе интенсивное образование вакансий приводит к возникновению пор. Это находит подтверждение при изучении с помощью растровой электронной микроскопии сколов кристаллов С, и особенно С'.¹

Для исключения роли Cu отметим, что интенсивность полосы 1300–1400 нм конденсата С, выращенного без легирования Cu, при $[O] \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ не уменьшилась, а увеличилась по сравнению с конденсатом А. Введение меди в концентрации $> 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — в составе конденсата D — привело к полному исчезновению КЛ в области 1300–1400 нм, т. е. медь не причастна к этому эффекту или косвенно влияет на V_{Zn} . Так, медь может заполнять V_{Zn} или, являясь акцептором, уменьшать концентрацию этих дефектов.

Корреляция интенсивности полосы 1300 нм с [Cu] в [5] может быть связана с влиянием ее на положение уровня F и $[V_{Zn}]$. Кроме того, в [5] для $ZnSe \cdot Cu$ наблюдался ряд полос КЛ с максимумами 1300, 1600, 1750 нм. Такое положение максимумов примерно соответствует основным компонентам в спектре иона Cu ($3d^9$) (см. таблицу). Не исключено, что внутрицентровые переходы в ионе меди с конфигурацией $3d^9$ могут иметь место и для $ZnSe \cdot Cu$, но на излучение накладываются более интенсивные полосы собственных точечных дефектов, тогда как для других соединений $A^{II}B^{VI}$ — ZnS, CdS — аналогичные полосы в ИК области спектра спектрально разнесены с люминесценцией иона Cu ($3d^9$).

¹ В КЛ аналогичного конденсата — С', выращенного с введением в газовую фазу 4.3% O_2 , отмечалось появление в ИК области спектра более длинноволновой полосы 2150 нм (рис. 1); в то же время полосы, обязанные V_{Se} , при введении O_2 в значительном количестве исчезают (кривая 4), как и при большом избытке Se (кривая 2).

Список литературы

- [1] Н.К. Морозова, Е.М. Гавришук, О.Р. Голованова и др. ЖПС, **63**, 731 (1996).
- [2] Л.Д. Назарова. Автореф. канд. дис. (М., 1995).
- [3] Л.П. Гальчинецкий, И.А. Каретников, В.Е. Машенко и др. ЖПС, **58**, 488 (1993).
- [4] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гавришук, Э.В. Яшина, С.М. Мазовин. *Матер. докл. XXX междунар. науч.-техн. сем. ”Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах”* (М., МЭИ, 2000) с. 204.
- [5] Н.К. Морозова, О.Р. Виноградова. Неорг. матер., **35**, 792 (1999).
- [6] Г.Н. Иванова, В.А. Касиян, Д.Д. Недеогло, С.В. Опря. ФТП, **32** (2), 171 (1998).
- [7] *Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$* , под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970).
- [8] Н.П. Голубева, М.В. Фок. ЖПС, **35**, 551 (1981).
- [9] *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$* , под ред. А.Н. Георгобиани (М., Наука, 1986).
- [10] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Е.М. Гавришук. Неорг. матер., **35**, 917 (1999).
- [11] G.B. Stringfellow, R.H. Bube. Phys. Rev., **14** (3), 903 (1968).
- [12] M. Godlewski, W.E. Lamb, B.C. Cavenett. Sol. St. Commun., **39**, 595 (1981).
- [13] В.И. Соколов, Т.П. Суркова, М.В. Чукичев, Ву Зоан Мьен. ФТТ, **26**, 3681 (1984).
- [14] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гавришук. ФТП, **35** (1), 25 (2001).
- [15] Г.Г. Девятых, Е.М. Гавришук, Ю.А. Даданов. Высококачественные вещества, **2**, 174 (1990).
- [16] F.J. Bryant, P.S. Manning. J. Phys. C, **5**, 1914 (1972).
- [17] А.П. Окочников. Автореф. докт. дис. (Екатеринбург, 1996).
- [18] V.D. Ryjikov, V. Havrushin, A. Klazlauskaz et al. J. Luminesc., **52** (1–4), 71 (1992).

Редактор В.В. Чалдышев

Studying IR spectra of luminescence of ZnSe containing copper and oxygen

N.K. Morozova*, L.A. Karetnikov, V.V. Blinov
E.M. Gavrishchuk#

* Moscow Power Engineering Institute
(Technical University),
111250 Moscow, Russia

Chemical Institute for Pure Compounds,
Russian Academy of Sciences,
603600 Nijniy Novgorod, Russia