

Краткие сообщения

05;06;07

Влияние изовалентной примеси магния на температурную стабильность голубой люминесценции селенида цинка

© В.П. Махний, М.М. Слетов, Ю.Я. Чабан

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
58012 Черновцы, Украина
e-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua.

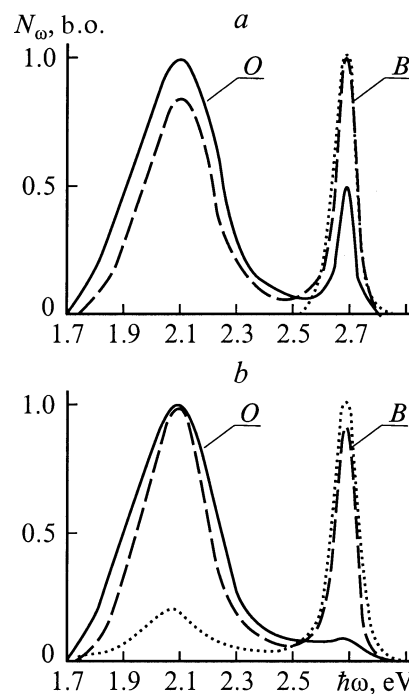
(Поступило в Редакцию 10 июля 2001 г.)

Исследовано влияние изовалентной примеси Mg на формирование фотолюминесцентного излучения специально нелегированных кристаллов ZnSe и содержащих донорную примесь Al. Обнаружено аномально слабое температурное тушение голубой полосы в образцах с примесью магния.

Изовалентная примесь (ИВП) приводит к существенному улучшению некоторых физических свойств полупроводника, что трудно или невозможно достичь путем легирования обычными примесями [1]. В первую очередь это относится к увеличению вероятности излучательной рекомбинации и ее температурной стабильности. Отметим, что обнаруженная авторами [2] интенсивная краевая люминесценция кристаллов GaP(N) послужила основой создания промышленных зеленых светодиодов. Для сине-голубых источников излучения необходим более широкозонный материал, желателен с прямой структурой энергетических зон. Этим критериям отвечает селенид цинка, обладающий приемлемой шириной запрещенной зоны ($E_g = 2.7 \text{ eV}$ при 300 K [3]). В связи с этим большинство исследований направлены на поиск технологических способов получения низкоомного ZnSe с преимущественной краевой люминесценцией [4], который впоследствии можно использовать для создания электролюминесцентных структур различного типа. Один из возможных путей решения этой проблемы предложен в [5], где показано, что легирование селенида цинка ИВП магния приводит к значительному разгоранию голубой полосы люминесценции при 300 K. Настоящая работа посвящена изучению поведения этой полосы в диффузионных слоях ZnSe(Mg) при высоких температурах.

В качестве исходных подложек выбраны два типа наиболее часто используемых объемных кристаллов селенида цинка [3]. Они выращены под давлением инертного газа из распада стехиометрического состава (тип 1), а также содержащего $\sim 0.1 \text{ mol.}\%$ алюминия (тип 2). Кристаллы имели электронную проводимость σ_n , величина которой при 300 K составляла 10^{-10} и $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для типов 1 и 2 соответственно. В области комнатных температур спектр фотолюминесценции (ФЛ) образцов содержит две полосы: желто-оранжевую (O) и голубую (B) (см. рисунок). Низкоэнергетическое излучение обусловлено донорно-акцепторными парами (ДАП), в состав

которых входят глубокие акцепторные ($E_a \approx 1.2 \text{ eV}$) и мелкие донорные ($E_d \approx 0.02-0.03 \text{ eV}$) уровни [3,4]. Первые обусловлены двухзарядной отрицательной вакансией цинка V_{Zn}'' , а вторые — однозарядной положительной вакансией селена V_{Se}^{\bullet} и (или) примесью замещения $\text{Al}_{\text{Zn}}^{\bullet}$. Не входящие в ДАП V_{Se}^{\bullet} ответственны за голубую люминесценцию, которая вызвана рекомбинацией свободных дырок с локализованными на этих центрах электронами [3]. Практическое отсутствие B-полосы в исходных кристаллах типа 2 свидетельствует о низкой концентрации „свободных“ вакансий селена. Их число,



Спектр ФЛ образцов селенида цинка при 300 K: — — — исходные; - - - - - отожженные в парах Zn; — отожженные в парах Zn, Mg. a — тип 1, b — тип 2.

Материал	I_b/I_o , б.о.		I_b^{300}/I_b^{500}
	300 К	500 К	
Нелегированный	0.5	0.3	17
Zn	1.2	1.1	7
Zn, Mg	—	—	1.8
Al	0.07	0.05	13
Al, Zn	0.9	0.7	6
Al, Zn, Mg	5	6	2

в частности, можно увеличить путем „залечивания“ V_{Zn} , что должно привести к изменению соотношения между интенсивностями O - и B -полос в пользу последней. Это хорошо выполняется на опыте для обоих типов кристаллов (см. рисунок). Еще большее увеличение интенсивности голубого излучения достигается легированием ИВП магния. Отметим, что в кристаллах типа 1 с Mg оранжевая полоса не наблюдается ни при одном уровне возбуждения L , который в наших условиях эксперимента мог изменяться в пределах $10^{15}–10^{18}$ квантов/s. Неполное гашение низкоэнергетического излучения в подложках ZnSe⟨Al⟩ указывает на то, что легирование Mg „залечивает“ не все V_{Zn} . Часть из них остается в составе ДАП, которые образуются при более высоких температурах (температура синтеза кристаллов $T_S \approx 1450$ К), чем температура легирования ИВП (1070 К). Поскольку термодинамические условия роста кристаллов обоих типов практически одинаковы, то следует допустить, что более стабильными являются комплексы с Al_{Zn} . Отметим, что диффузионные слои ZnSe⟨Mg,Zn⟩ имеют электронную проводимость, как и базовые подложки, однако величина σ_n возрастает до $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Таким образом, легирование Mg кристаллов ZnSe с различным ансамблем собственных и примесных дефектов приводит к существенному возрастанию краевого голубого излучения и подавлению самоактивированной O -полосы.

Обратим внимание на то, что положение максимума B -полосы остается практически неизменным для всех исследуемых в работе образцов и при 300 К находится при $\hbar\omega_m \approx 2.68$ eV. Вместе с тем поведение этой полосы для слоев содержащих магний существенно отличаются от исходных и легированных только Zn подложек. В последнем случае положение $\hbar\omega_m$ не зависит от уровня возбуждения при его изменении в пределах трех порядков. Отличие $\hbar\omega_m$ от ширины запрещенной зоны E_g составляет 0.02 eV, что коррелирует с глубиной залегания V_{sc}^* . Указанные свойства характерны для рекомбинационных переходов свободных носителей на дискретный уровень, что согласуется с данными [3]. В противоположность этому максимум B -полосы слоев ZnSe⟨Mg⟩ с ростом L смещается в сторону меньших $\hbar\omega$. Кроме того, увеличение температуры измерений и уровня возбуждения приводит к менее резкой зависимости низкоэнергетического „хвоста“ голубой полосы. Совокупность этих факторов свидетельствует в пользу аннигиляции экситонов при их неупругом рассеянии на

свободных носителях заряда [6]. Не вызывает сомнения, что B -полоса стимулирована ИВП магния, однако окончательное установление природы экситона выходит за рамки данной работы и требует отдельных исследований, особенно при низких температурах.

Косвенным подтверждением участия ИВП Mg в формировании голубой полосы является ее высокая температурная стабильность. Так, интенсивность излучения I_b при увеличении T от 300 до 500 К слоев ZnSe⟨Mg⟩ уменьшается не более чем в два раза. В то же время легирование кристаллов только Zn приводит к заметному температурному гашению I_b , хотя и несколько меньшему, чем для исходных подложек. Основные результаты температурных исследований используемых материалов представлены в таблице. Здесь символами I_b и I_o обозначены интенсивности голубой и оранжевой полос люминесценции соответственно.

Отметим, что положение максимума полосы краевого излучения одинаково для всех образцов при каждой конкретной T . При этом зависимость $\hbar\omega_m(T)$ линейна в диапазоне 300–500 К, а ее наклон равен $6.5 \cdot 10^{-4}$ eV/К и близок к температурному коэффициенту изменения ширины запрещенной зоны селенида цинка $\gamma_{E_g} \approx 7 \cdot 10^{-4}$ eV/К [3,4].

Таким образом, приведенные результаты убедительно свидетельствуют о возможности получения эффективной голубой люминесценции с высокой температурной стабильностью путем легирования селенида цинка изо-валентной примесью магния.

Список литературы

- [1] Баженов В.К., Фистуль В.И. // ФТП. 1982. Т. 18. Вып. 8. С. 1345.
- [2] Гросс Е.Ф., Недзевский Д.С. // ДАН СССР. 1963. Т. 152. № 2. С. 309.
- [3] Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические люминесцентные свойства селенида цинка. Кишинев: Штиинца, 1984. 150 с.
- [4] Физика соединений A^2B^6 / Под ред. А.Н. Георгобани, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, 1986. 320 с.
- [5] Слетов М.М. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 2. С. 48.
- [6] Koh Era, Langer D.V. // J. Luminescence. 1970. Vol. 1–2. P. 514.