

Излучательные $d-d$ -переходы на центрах вольфрама в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$

© В.В. Ушаков, В.С. Кривобок, А.А. Пручкина

Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: ushakov@lebedev.ru

(Получена 6 сентября 2016 г. Принята к печати 19 сентября 2016 г.)

Исследованы спектры люминесценции примесных центров W в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ ZnSe, CdS и CdSe. Обнаружено, что при переходе от электронной системы $3d$ -центров (Cr) к системе $5d$ -центров (W) происходит существенное изменение спектральных характеристик примесного излучения. Идентификация электронных переходов проведена по диаграммам Танабе–Сугано теории кристаллического поля. С учетом особенностей спектров установлено, что излучательные переходы на $5d$ -центрах W в исследованных кристаллах происходят в области слабого кристаллического поля между уровнями с различными значениями спина.

DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44203.8398

1. Введение

В оптических спектрах центров переходных элементов группы железа ($3d$) в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ даже при гелиевых температурах наблюдаются широкие полосы, ~ 100 мэВ (~ 800 см^{-1}), из слабых бесфонных линий (БФЛ) и доминирующих широких фонных крыльев (ФК). Сильное электрон-фонное взаимодействие, как правило, приводит также к ян-теллеровской деформации центров (см. в [1]). При постановке настоящих исследований имелось в виду выяснение особенностей люминесценции центров переходных $5d$ -элементов (группа платины) по сравнению со спектрами $3d$ -элементов (группа железа) в полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$, в данной работе — на примере примеси вольфрама в ZnSe, CdS и CdSe. Имелось также в виду сравнение с аналогичными данными для полупроводников $A^{III}B^V$ [2].

2. Получение образцов и методика эксперимента

Легирование исходных высокоомных кристаллов ZnSe (структура цинковой обманки) и CdS, CdSe (структура вюрцита) проводилось методом ионной имплантации при комнатной температуре с энергиями ионов до 350 кэВ и распределенной дозой 10^{14} см^{-2} , что обеспечивало получение равномерно легированных слоев толщиной ~ 150 нм с концентрацией примеси $\sim 5 \cdot 10^{18}$ см^{-3} . Далее образцы подвергались изохронному термическому отжигу в вакууме при температурах до 320 °С. Регистрация спектров проводилась при температурах $T = 4.2-300$ К. Для измерений при 5 К использовалось возбуждение непрерывным полупроводниковым лазером на длине волны 405 нм. Размер пятна на образце составлял 1.5 мм при плотности мощности возбуждения ~ 0.2 Вт/см². В этом случае спектры анализировались решеточным монохроматором с обратной линейной дисперсией 3.2 нм/мм. В качестве детектора

применялся фотоумножитель с фотокатодом InP/InGaP, работающим в режиме счета фотонов. Кроме того, для температур 4.2–300 К использовалось также межзонное фотовозбуждение в области 250–400 нм с синхронным детектированием сигнала.

3. Результаты и их обсуждение

Излучение центров W в исследованных кристаллах наблюдалось в области 750–850 мэВ ($6000-6800$ см^{-1}) (рис. 1). Непосредственно после имплантации интенсивность люминесценции исходных постимплантационных центров W при $T = 4.2$ К была очень мала, а линии сильно уширены (рис. 2), что связано с присутствием в них имплантационных дефектов. Другой причиной этого, по-видимому, являлся запрет на электронные переходы по симметрии, так как увеличение температуры измерений до 77 К повышало интенсивность излучения на 2 порядка. Поскольку этот эффект наблюдался для всех исследованных материалов, то он должен быть связан с

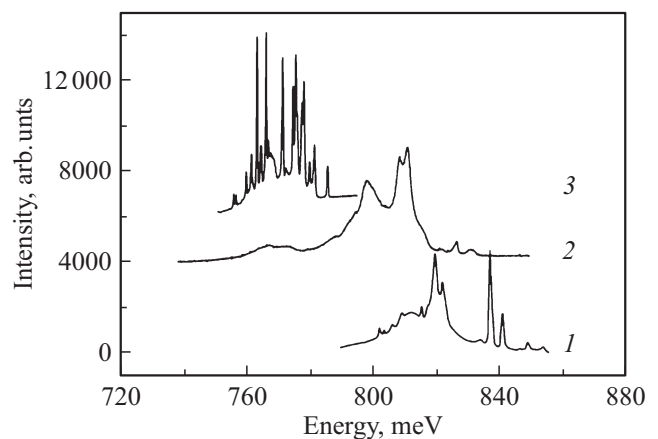


Рис. 1. Спектры люминесценции центров W в ZnSe (1), CdS (2) и CdSe (3) при $T = 5.8$ К. $T_{\text{анн}} = 250$ °С.

детальными внутренней энергетической структуры самих излучающих центров, а не с особенностями механизма возбуждения люминесценции. Для отжига радиационных дефектов и активации люминесценции вольфрама проводился термический отжиг образцов. При температурах отжига $T_{\text{ann}} > 150^\circ\text{C}$ в спектрах начинают появляться новые линии, соответствующие образованию примесно-дефектных комплексов на основе W. При последовательном увеличении температуры отжига интенсивности линий в спектрах W изменялись различным образом, при этом прослеживалась общая тенденция к появлению интенсивных линий на длинноволновой границе примесной полосы (рис. 2). По соотношению относительных величин интенсивностей на различных стадиях отжига можно было заключить о существовании в образцах нескольких типов излучающих центров. Это соответствует существующему представлению о вольфраме как об эффективном комплексообразующем элементе. При температурах отжига 200–250°C интенсивности излучения центров W достигали максимальных значений, и при гелиевых температурах спектры состояли из большого числа линий шириной в основном не более 1 мэВ.

При увеличении температуры измерений линии спектров быстро уширялись, образуя сначала упрощенную структуру, а к $T \approx 200\text{ K}$ уже только одну линию шириной $\sim 50\text{ мэВ}$ (рис. 3). При этом интегральная интенсивность излучения в полосе W от гелиевой до комнатной температуры уменьшалась всего в 3–4 раза, а длинноволновый сдвиг полос составлял лишь несколько мэВ, т.е. значительно меньше соответствующих изменений ширины запрещенных зон исследованных материалов.

Зависимость интенсивности люминесценции центров W от уровня возбуждения линейна. Излучение центров вольфрама в ZnSe наблюдалось также при подзонном возбуждении лазером с длиной волны 473 нм (2.62 эВ), что, очевидно, связано с резонансным механизмом возбуждения люминесценции.

В соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ оптически активными являются центры переходных элементов с положением атомов в катионных узлах решетки, преимущественно в зарядовом состоянии Me^{2+} (см., например, [3]). Непосредственными примерами для сравнения с настоящей работой являются спектры центров Cr в различных кристаллах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ с двухзарядным состоянием изолированного Cr [1,4]. В оптических спектрах Cr наблюдаются широкие полосы $\sim 100\text{ мэВ}$ со слабыми бесфонными линиями и доминирующими фонными крыльями. Вследствие предельно сильной локализации носителей результаты трактуются согласно теории кристаллического поля. В данном случае внутрицентровые излучательные переходы происходят в $3d^4$ -электронной системе между штарковскими 5E (возбужденным) и 5T_2 (основным) уровнями расщепленного кристаллическим полем основного атомного термина 5D . Энергия переходов составляет 500–600 мэВ (4000–5000 см^{-1}). Сильное электрон-фонное взаимодействие приводит к статическому эффекту Яна–Теллера в основном состоянии

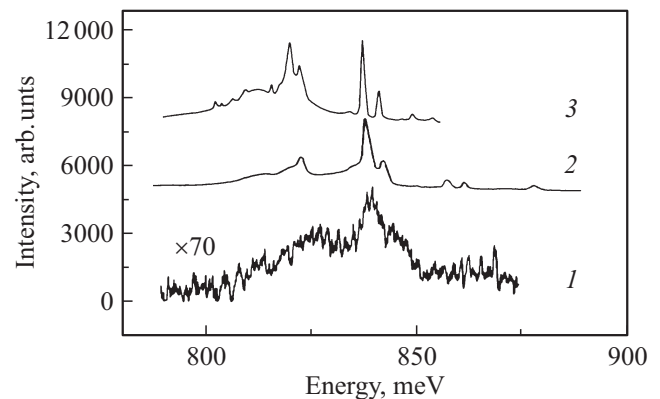


Рис. 2. Спектры люминесценции ZnSe : W на различных стадиях изохронного (10 мин) отжига образцов. T_{ann} , °C: 1 — 20, 2 — 200, 3 — 300.

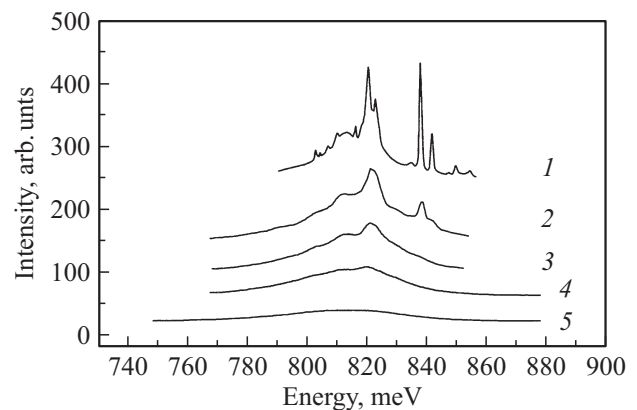


Рис. 3. Спектры люминесценции ZnSe : W при различных температурах T , K: 1 — 4.2, 2 — 77.3, 3 — 130, 4 — 188, 5 — 248.

(тетрагональная симметрия) и динамическому эффекту в возбужденном состоянии с соответствующим расщеплением штарковских уровней [4].

Совершенно другая ситуация имеет место для W. Практически все наблюдавшиеся в спектрах линии являются бесфонными. Интенсивности некоторых линий, которые можно определить как LA- и TO-фонные повторения, не превышали 2–3% от интенсивности соответствующих БФЛ. Таким образом, для излучательных переходов на центрах W ($5d$) характерно слабое электрон-фонное взаимодействие, что коренным образом отличает его от $3d$ -центров.

Различные типы решетки и наложение излучения нескольких центров W в спектрах исследованных кристаллов не позволяло провести их строгий анализ. Поэтому далее идентификация электронных переходов проведена с ограничением диаграммами Танабе–Сугано (ТС) [5] без учета спин-орбитального взаимодействия и кристаллических полей низкой симметрии. Согласно вышесказанному, для иллюстрации принципиальных мо-

ментов за основу рассмотрения взята $5d^4$ -электронная система (W_{Cd}^{2+}) в кристаллическом поле T_d (рис. 4).

При идентификации переходов было принято во внимание следующее.

— В низкотемпературных спектрах отдельных центров W имелось несколько бесфононных линий, что указывает на мультиплетную структуру основного состояния, и, следовательно, наблюдаемые переходы относятся к области слабого кристаллического поля ТС-диаграмм с основным уровнем 5T_2 , поскольку в области сильного поля основной уровень 1A_1 не вырожден.

— Слабое электрон-фононное взаимодействие свойственно переходам между уровнями с различными значениями спина [6]. При оценке значения параметра Рака $B \approx 500 \text{ см}^{-1}$ (с учетом больших радиусов $5d$ -орбит и эффектов ковалентности) величина ординаты $h\nu/B$ на ТС-диаграмме будет составлять 12–14. В этих пределах находятся триплетные ветви ТС-диаграммы 3T_1 и 3T_2 (3H , 3P). В этом случае запрет на переходы по спину будет сниматься за счет спин-орбитального взаимодействия, более значительного для $5d$ -элементов по сравнению с $3d$ -элементами.

Из вышесказанного следует, что в области значений силы кристаллического поля для центров W в $ZnSe$, CdS , $CdSe$ возбужденные триплетные уровни 3T_1 и 3T_2 располагаются при меньшей энергии, чем уровень 5E , как это имеет место для $3d$ -центров.

Аналогичная описанной смена типа переходов наблюдалась и для полупроводника $A^{III}B^V$ — $GaAs:W$ [7]. В этом случае энергия излучательного перехода и величина электрон-фононного взаимодействия для центров $GaAs:W^{2+}$ сопоставимы с данными настоящей

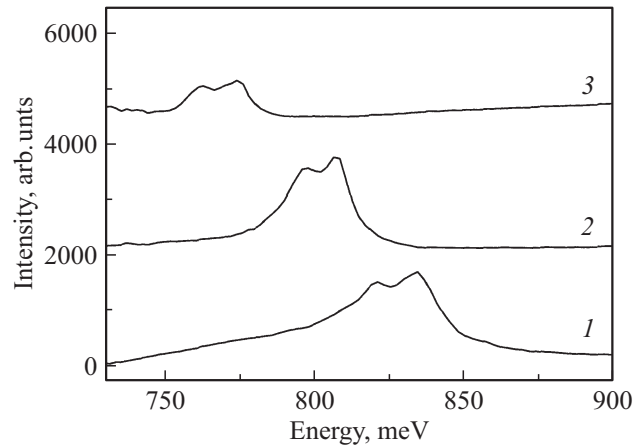


Рис. 5. Спектры люминесценции центров W в $ZnSe$ (1), CdS (2) и $CdSe$ (3) при 95 К.

работы. Большое число центров W в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ (по сравнению с $A^{III}B^V$) связано с высокой концентрацией собственных дефектов и фоновых примесей в этих материалах.

Можно отметить, что, хотя гелиевые спектры отожженных при высоких температурах кристаллов были индивидуальны и состояли из большого числа линий (рис. 1), к $T \approx 70 \text{ К}$ они принимали единообразную форму с двумя максимумами (рис. 5). Это, очевидно, отражало присутствие в образцах двух доминирующих типов структурных центров, общих для всех исследованных материалов. В результате исследований изохронного отжига ионно-легированных кристаллов $CdTe:W$ [8] была установлена корреляция формы спектра и интенсивности линий W с интенсивностью примесно-дефектной полосы комплекса, содержащего точечные дефекты в подрешетке Te [9]. На этом основании в [8] сделано предположение об образовании в кристаллах при высокой температуре отжига комплексов $W_{Cd}V_{Te}$. Прямая аналогия с данными настоящих исследований для кристаллов, отожженных при $\sim 300^\circ\text{C}$, дает основание предположить, что и в настоящем случае длинноволновым линиям спектров соответствуют ассоциации атомов W с анионными вакансиями кристаллических решеток.

4. Заключение

В работе исследованы спектры люминесценции центров W в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ $ZnSe$, CdS и $CdSe$ при температурах 4.2–300 К. По соотношению интенсивностей линий W на различных стадиях изохронного отжига сделано заключение о существовании в образцах нескольких типов излучающих центров. Для излучательных переходов на $5d$ -центрах W характерно слабое электрон-фононное взаимодействие, что коренным образом отличается от наблюдаемого для $3d$ -центров в материалах

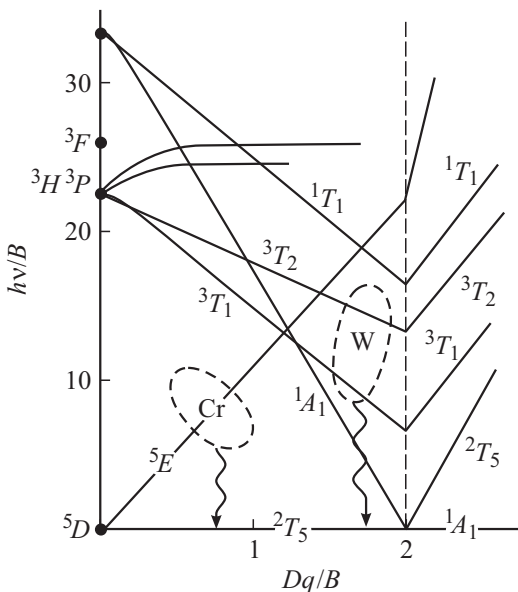


Рис. 4. Диаграммы Танабе–Сугано для d^4 -электронной системы в кристаллическом поле T_d . Dq — параметр кристаллического поля, B — параметр Рака электрон-электронного взаимодействия.

$A^{II}B^{VI}$. Интерпретация электронных переходов проведена с ограничением диаграммами Танабе–Сугано теории кристаллического поля без учета спин-орбитального взаимодействия и кристаллических полей низкой симметрии. Согласно этим данным, излучательные переходы на $5d$ -центрах W в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ происходят в области слабого кристаллического поля между уровнями с различными значениями спина.

Авторы благодарны В.А. Дравину за проведение ионной имплантации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 15-32-21036 и 14-02-01074).

Список литературы

- [1] J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts, A.E. Hughes. Phys. Rev. B, **2**, 4313 (1970).
- [2] V.S. Vavilov, V.V. Ushakov, A.A. Gippius. Physica B, **117–118**, 191 (1983).
- [3] *Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$* , пер. с англ. под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970) [*Physics and Chemistry of $A^{II}B^{VI}$ Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (Amsterdam, North-Holland, 1967)].
- [4] M. Kaminska, J.M. Baranowski, S.M. Uba, J.T. Vallin. J. Phys. C, **12**, 2197 (1979).
- [5] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. *Multiplets of Transition–metal Ions in Crystals* (N.Y., Academic Press, 1970).
- [6] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах* (М., Наука, 1976).
- [7] В.В. Ушаков, А.А. Гиппиус. ФТП, **17**, 1386 (1983).
- [8] В.Н. Якимкин. Автореф. канд. дис. (М., МГУ, 1988).
- [9] J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt, H. Collan. J. Appl. Phys., **80**, 1757 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Radiative $d-d$ -transitions of tungsten centers in $A^{II}B^{VI}$ semiconductors

V.V. Ushakov, V.S. Krivobok, A.A. Pruchkina

Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract The luminescence spectra of W impurity centers in II–VI semiconductors ZnSe, CdS, and CdSe were investigated. It was discovered that substitution of electron system from $3d$ (Cr) to $5d$ (W) centers significant changes in the spectral characteristics of the impurity radiation occur. Identification of electronic transitions was performed using Tanabe–Sugano diagrams of the crystal field theory. Taking into account the details of the spectra in the studied crystals radiative transitions in $5d$ -centers of W were established to occur in a weak crystal field region between levels with different spins.