

УДК 621.315.592

## Усиление электролюминесценции кристаллов ZnSe(Te,O) после $\gamma$ -облучения

© Д.Б. Эльмуротова, Э.М. Ибрагимова<sup>¶</sup>Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан,  
702132 Ташкент, Узбекистан

(Получена 28 ноября 2006 г. Принята к печати 17 января 2007 г.)

Исследовалось воздействие  $\gamma$ -излучения изотопа  $^{60}\text{Co}$  и влияние обработки в парах цинка на электролюминесценцию кристаллов ZnSe(Te,O) для выявления возможности создания светоизлучающих структур. Широкополосная электролюминесценция с максимумом при 600 нм возбуждается в исходных образцах при напряжениях выше 70 В. После обработки кристаллов в парах цинка пороговое напряжение снижается до нескольких вольт независимо от полярности. Аналогичный эффект наблюдается после облучения. Положение максимума полосы электролюминесценции не зависит от величины напряжения и облучения. Она связана с рекомбинацией носителей заряда на центрах межузельного цинка по механизму возбуждения предпробойного типа. Обработка в парах цинка и  $\gamma$ -облучение ZnSe(Te,O) приводят к усилению электролюминесценции при обеих полярностях приложенного напряжения.

PACS: 71.55.Gs, 78.60.Fe, 81.40.Wx

### 1. Введение

Соединения  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  широко исследованы в качестве потенциальной основы для создания светодиодов [1–3], поскольку в основе действия лежит инжекционная электролюминесценция (ЭЛ), эффективная в этих соединениях.  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  являются прямозонными полупроводниками и при высоких плотностях оптического или электронного возбуждения могут эффективно люминесцировать при 300 К с энергией, близкой к межзонному переходу, или на глубоких центрах. Важной задачей, решение которой должно привести к улучшению люминесцентных параметров и увеличению времени жизни люминесценции гетероструктур на основе  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , является защита активной области от проникновения и развития протяженных и точечных дефектов, а главное — устранение источников этих дефектов [4]. Для большинства широкозонных соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  характерны низкие энергии активации дефектообразования, сопоставимые с энергией рабочего кванта света. Кроме того, относительно высокие напряжения отсечки  $p$ – $n$ -перехода и, как следствие, его большая рабочая мощность оказывают дополнительное стимулирующее воздействие на развитие и умножение дефектов в процессе работы диода. Следовательно, необходимо уменьшать напряжение отсечки.

Напряжение возбуждения инжекционной ЭЛ в этих соединениях соответствует высоте потенциального барьера перехода, а длина волны определяет энергию излучательного перехода и положение уровня рекомбинации. В работе [5] сообщается о наблюдении ЭЛ только на крупных дефектах монокристаллов или на блочных кристаллах ZnTe с примесью марганца, содержащих границы разделов монокристаллов. ЭЛ не зависит от полярности прикладываемого напряжения, следовательно,

можно полагать, что инжекция с контактов отсутствует, а реализуется барьерная предпробойная ЭЛ. С этим согласуется зависимость интенсивности ЭЛ от приложенного к образцу напряжения.

Было показано, что при малых дозах  $\gamma$ -облучения  $^{60}\text{Co}$  нелегированного кристалла полупроводника ZnSe увеличивается ширина запрещенной зоны вследствие радиационно-стимулированной твердофазной перекристаллизации, а при длительном облучении доля кристаллофазы уменьшается вследствие накопления точечных дефектов [6]. Обнаружена немонотонная зависимость положения полос экситонного излучения монокристаллов селенида цинка от дозы облучения  $\gamma$ -квантами 100 Гр. Спектр экситонного свечения при 4.2 К сдвигается в сторону высоких энергий на 0.02 эВ. При исследованиях деградационных характеристик светоизлучающих  $p$ – $i$ – $n$ -диодов BeZnSe/Zn(Be)CdSe было достигнуто значительное увеличение времени жизни светодиодов при экстремально больших плотностях постоянного тока и комнатной температуре [4]. Изготовленные на основе этих гетероструктур светодиоды продемонстрировали хорошие вольт-амперные характеристики с низким напряжением отсечки (2.2–3.0 В) и повышенную деградационную устойчивость.

Проблема состоит в повышении эффективности возбуждения ЭЛ, в частности путем уменьшения рабочего напряжения.

Цель данной работы — исследование характера изменений характеристик ЭЛ широкозонных кристаллов ZnSe(Te,O) в результате обработки в парах цинка и при воздействии ионизирующего  $\gamma$ -излучения на электрически и оптически активные центры а также выявление возможности усиления ЭЛ и создания светоизлучающих структур.

<sup>¶</sup> E-mail: ibragimova@inp.uz

## 2. Методика эксперимента

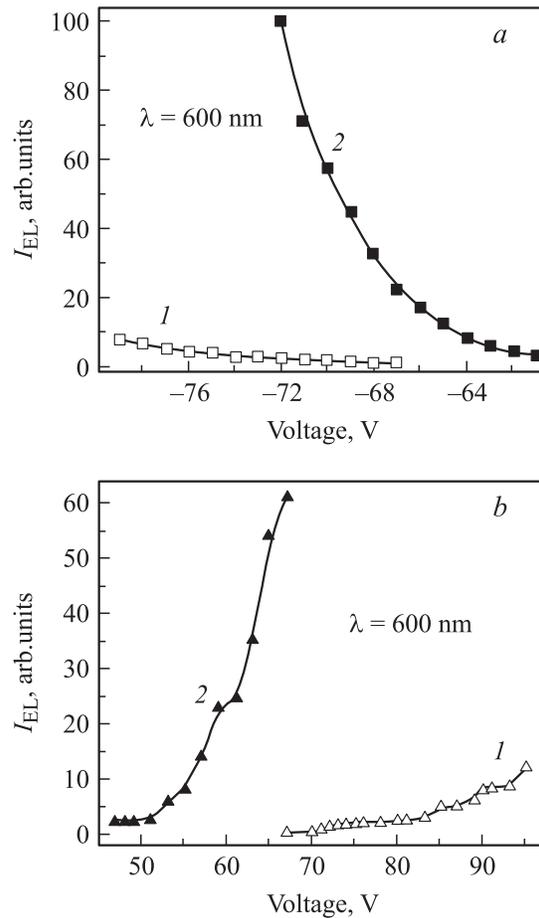
Исследовались кристаллы ZnSe, выращенные в НИИ „Монокристалл“, г. Харьков [2]. Для создания  $p-n$ -перехода в кристаллах ZnSe использовалось диффузионное легирование изовалентной примесью атомов Te, которое привело к дополнительной генерации вакансий цинка, а при окислительной обработке образовались дополнительные центры межузельного Zn. Такие (исходные) образцы обозначены BN. Часть этих образцов обрабатывалась в парах цинка для ликвидации центров безызлучательной поверхностной рекомбинации. Такие образцы обозначены BT.

При радиационном воздействии ожидается повышение концентрации дефектов вакансионного типа  $V_{Zn}$ , обусловленное более высокой подвижностью межузельного  $Zn_i$ , мигрирующего к поверхности. По мнению авторов [2], этот процесс более ярко выражен в кристаллах, легированных теллуром, и может быть объяснен образованием устойчивых ассоциатов  $V_{Zn}Te_{Se}Zn_i$ .

Часть образцов из каждой серии облучалась  $\gamma$ -лучами  $^{60}Co$  с энергией  $\sim 1.25$  МэВ, мощностью 10 Гр/с до дозы  $10^6$  Гр при 300 К. На боковые грани образцов наносили омические индиевые контакты. Спектральные характеристики ЭЛ таких структур измерялись на спектральном приборе монохроматоре SPM-2 в интервале 200–900 нм при 300 К. Постоянное напряжение в широком диапазоне 7–100 В прикладывалось от блока питания Б-50 в прямом и обратном направлениях для выявления порогового напряжения и гистерезиса в вольт-яркостных характеристиках ЭЛ. Спектр представлен основной полосой 450 нм (краевое излучение) и более длинноволновой 900 нм (самоактивированная люминесценция). При меньших напряжениях структуры практически не люминесцировали. Определялось пороговое напряжение (начало появления ЭЛ) и рабочее напряжение, где ЭЛ устойчивая.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

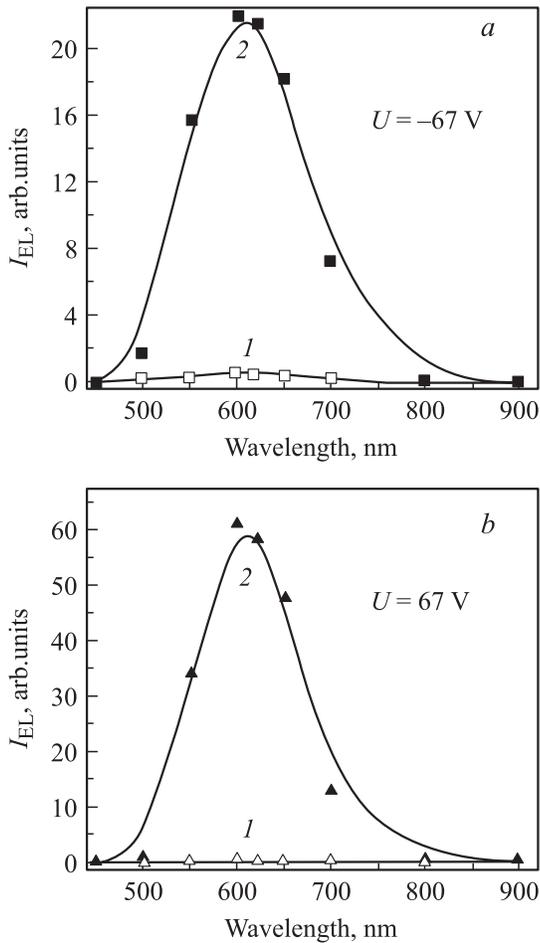
На рис. 1, *a, b* показаны вольт-яркостные характеристики (ВЯХ) электролюминесценции  $I_{EL}(U)$  необработанных кристаллов ZnSe(Te,O), образцов серии BN, при длине волны  $\lambda = 600$  нм, соответствующей максимуму полосы ЭЛ, и разной полярности приложенного напряжения, до (кривые 1) и после (кривые 2) облучения. Для необлученных образцов интенсивность ЭЛ слабее зависит от напряжения, чем для образцов после облучения, когда зависимости в обеих полярностях напряжения носят степенной характер. Пороговое напряжение возбуждения ЭЛ, когда она начинает резко увеличиваться, зависит от полярности. При высоких напряжениях проявляется гистерезис в ВЯХ, что свидетельствует о несимметричности потенциальных барьеров в структурах.



**Рис. 1.** Вольт-яркостные характеристики электролюминесценции при  $\lambda = 600$  нм для исходных образцов ZnSe(Te,O) серии BN: 1 — до и 2 — после  $\gamma$ -облучения  $^{60}Co$  с энергией  $\sim 1.25$  МэВ и мощностью 10 Гр/с до дозы  $10^6$  Гр при обратной (*a*) и прямой (*b*) полярности приложенных напряжений.

На рис. 2, *a, b* представлены спектры ЭЛ до (кривые 1) и после (кривые 2) облучения этих же образцов при обратной (*a*) и прямой (*b*) полярности напряжения. Спектры содержат широкую полосу с максимумом при  $\lambda \approx 600$  нм, которая, очевидно, не элементарная, поскольку при вариации величины и полярности возбуждающего напряжения изменяется ее профиль. Чтобы сравнить спектры ЭЛ, были выбраны одинаковые напряжения при обеих полярностях  $\pm 67$  В. Видно, что облучение образцов привело к росту интенсивности ЭЛ в них при  $-67$  В примерно в 20 раз, а при  $+67$  В — в 60 раз благодаря созданию центров излучательной рекомбинации.

На рис. 3 показаны ВЯХ образцов ZnSe(Te,O) : Zn серии BT, обработанных в парах Zn, до и после  $\gamma$ -облучения, проведенного в тех же условиях, что и для образцов BN. Здесь тоже наблюдается степенной характер и гистерезис зависимостей  $I_{EL}(U)$ . Пороговое напряжение для ЭЛ обработанных в цинке образцов в отличие от необработанных (рис. 1) снизилось в  $\sim 8$



**Рис. 2.** Спектры электролюминесценции исходных образцов ZnSe(Te,O) серии BN: 1 — до и 2 — после  $\gamma$ -облучения при обратном (a) и прямом (b) напряжении  $U = \pm 67$  В.

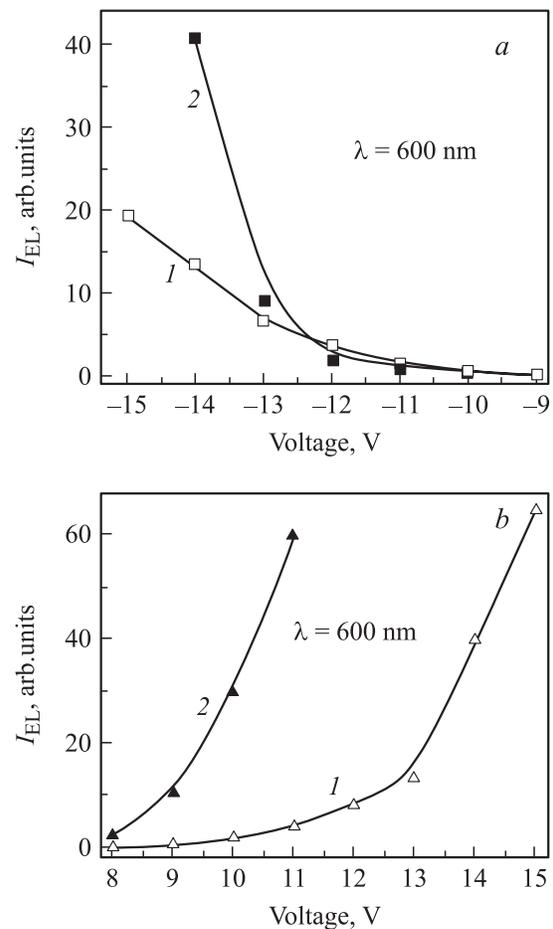
раз. При обратной полярности напряжения эффект усиления ЭЛ вследствие облучения образцов ВТ становится заметным при напряжениях  $U > 12$  В, а при прямой полярности — уже при  $U < 8$  В.

На рис. 4 показаны спектры ЭЛ этих же образцов ВТ до и после  $\gamma$ -облучения при обратной и прямой полярностях напряжения. Спектры ЭЛ с максимумом на длине волны 600 нм получены при напряжениях  $U = \pm 11$  В. Видно, что максимум и профиль полосы ЭЛ образцов серии ВТ до и после облучения почти не изменяются и не отличаются от ЭЛ образцов серии BN. Однако при вариации величины и полярности возбуждающего напряжения можно различить дополнительные максимумы около 560 и 700 нм. Сравнивая спектры 1 и 2 на рис. 4, a, можно видеть, что облучение образца привело к незначительному снижению интенсивности ЭЛ  $I_{EL}$ , измеренной при приложенном напряжении  $U = -11$  В, тогда как при прямой полярности и значении напряжении  $U = +11$  В (рис. 4, b) интенсивность ЭЛ облученного образца выросла в  $\sim 26$  раз.

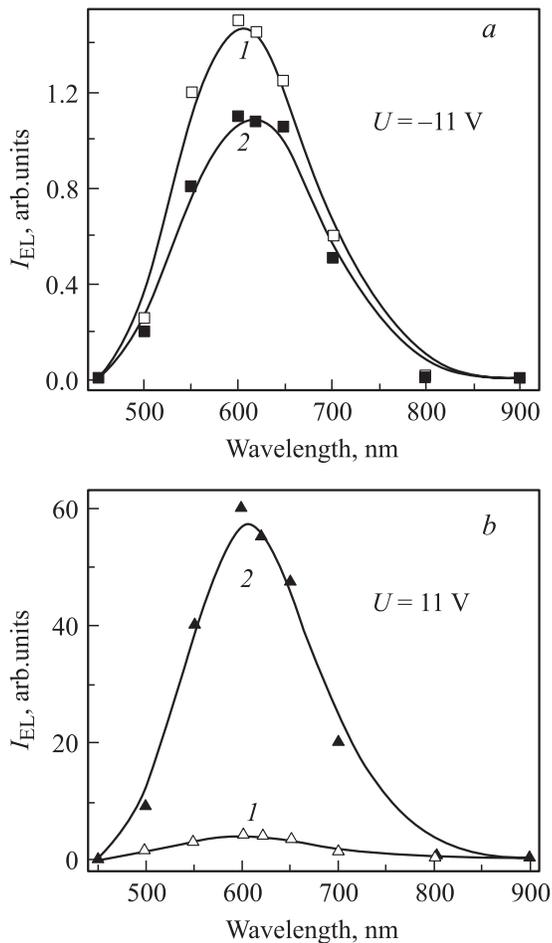
Полученные нами результаты по ЭЛ качественно согласуются с опубликованными работами других авторов [5,7,8]. В присутствии большинства примесей, в том числе теллура, обработка в парах цинка увеличивает эффективность возбуждения ЭЛ, поскольку образуются устойчивые центры рекомбинации. В случае ZnSe(Te,O) величина и знак приложенного напряжения не изменяют положения максимума полосы излучения, однако влияют на ее интенсивность и форму. Наблюдаемая нами зависимость интенсивности ЭЛ от приложенного напряжения  $I_{EL}(U)$  согласуется с барьерным предпробойным механизмом, как описывается в работе [5]. В этом случае нелинейная ВЯХ выражается зависимостью

$$I_{EL} \propto \exp\left(-\frac{\text{const}}{\sqrt{V}}\right).$$

В работе [7] исследовались характеристики ЭЛ для образцов ZnSe *n*-типа без примесей при приложении напряжения 30–70 В. Полоса ЭЛ при  $\lambda = 580$  нм возбуждалась при 30 В, а при 70 В появлялись также полосы  $\lambda = 467$  нм (краевая люминесценция, обусловленная излучательной рекомбинацией на вакансии цин-



**Рис. 3.** Вольт-яркостные зависимости электролюминесценции при  $\lambda = 600$  нм образцов ZnSe(Te,O) : Zn серии ВТ: 1 — до и 2 — после  $\gamma$ -облучения при обратной (a) и прямой (b) полярности приложенных напряжений.



**Рис. 4.** Спектры электролюминесценции исходных образцов ZnSe(Te,O):Zn серии BT: 1 — до и 2 — после  $\gamma$ -облучения при обратном (a) и прямом (b) напряжении  $U = \pm 11$  В.

ка) и  $\lambda = 590$  нм (самоактивированная люминесценция с участием центров межузельного цинка). В случае изовалентной примеси Те излучение около  $\lambda = 640$  нм вызвано переходами свободных электронов на глубокий акцепторный уровень, который обусловлен сложным комплексом. В состав последнего входят двухзарядные пары Френкеля: вакансии в катионной подрешетке и нейтральные межузельные атомы [2]. Яркая ЭЛ в полосах при  $\lambda = 465$ , 510 и 530 нм наблюдалась в образцах ZnS:Mn<sup>2+</sup>, отожженных в парах Zn как при возбуждении переменными электрическими полями  $10^3$ – $10^4$  В/см, так и в постоянном электрическом поле [8].

В нашем случае ZnSe(Te,O) обработка в парах цинка тоже существенно увеличивает яркость ЭЛ в доминирующей полосе  $\lambda = 600$  нм в приложении постоянного электрического поля. Это же наблюдалось в работе [9] в фотолюминесценции ZnSe, легированного Zn и Cu. Известно, что способ легирования (примеси или собственные дефекты) определяет характеристики электролюминесценции. Спектр ЭЛ кристаллов ZnSe(Te,O)

содержит широкую полосу в желто-оранжевой области, интенсивность которой зависит от величины приложенного напряжения. Положения максимумов самоактивированных полос ЭЛ не зависят от частоты и величины электрического поля. Такое поведение объясняется на основе механизма возбуждения ЭЛ предпробойного типа, когда центры теллура или межузельного цинка получают необходимую энергию как за счет резонансной передачи энергии от центра сенсibilизации, роль которых выполняют самоактивированные центры, возбуждаемые электрическим полем, так и непосредственно за счет ударного возбуждения.

Электролюминофоры имеют особые высокоомные области (барьеры), в которых концентрируется электрическое поле. Разгоняемые полем электроны ионизируют решетку. Образующиеся дырки локализируются на центрах свечения, а электроны выводятся полем из области возбуждения и захватываются ловушками. Когда поле меняет направление, электроны возвращаются к ионизованным центрам, происходит излучательная рекомбинация, причем параллельно идет процесс ионизации центров в других участках кристалла, что обуславливает предпробойную ЭЛ.

#### 4. Заключение

Таким образом, при помощи обработки в парах цинка или  $\gamma$ -облучения кристаллов ZnSe(Te,O) можно достигнуть значительного увеличения яркости ЭЛ при снижении рабочего напряжения.

Показано, что интенсивность электролюминесценции при  $\lambda \approx 500$ , 600 и 700 нм в кристаллах ZnSe(Te,O) зависит от величины и полярности возбуждающего напряжения, условий обработки кристалла и от  $\gamma$ -облучения. После обработки в парах цинка кристаллов пороговое напряжение возбуждения ЭЛ в полосе 600 нм существенно снижается до нескольких вольт при обеих полярностях напряжения. Это снижает дефектообразование в процессе работы светодиода. Положение максимума полосы ЭЛ при 600 нм не зависит от частоты и от величины электрического поля, эта полоса связана с рекомбинацией на центрах межузельного цинка,  $\gamma$ -облучение не изменяет спектральный состав ЭЛ, максимум остается при 600 нм. Обнаружено, что облучение необработанных образцов приводит к увеличению яркости ЭЛ, рабочее напряжение уменьшается. В обработанных в парах Zn образцах ZnSe(Te,O) интенсивность ЭЛ при 11 В выросла в  $\sim 26$  раз. Усиление ЭЛ этих кристаллов после обработки в парах Zn и после  $\gamma$ -облучения зависит от полярности приложенного напряжения.

Механизм возбуждения ЭЛ в полосе 600 нм в этих кристаллах — предпробойного типа. При этом центры теллура получают необходимую энергию как за счет резонансной передачи энергии от центров сенсibilизации, роль которых выполняют центры межузельного

цинка, возбуждаемые электрическим полем, так и непосредственно за счет ударного возбуждения вторичными электронами от  $\gamma$ -лучей.

Полученные результаты по ЭЛ позволяют рекомендовать кристаллы ZnSe(Te,O), обработанные в парах цинка, для изготовления светодиодов с широким спектром излучения с  $\lambda_{\max} = 600$  нм.

Авторы выражают благодарность В.Д. Рыжикову за представленные образцы селенида цинка.

Работа выполнена в рамках гранта фундаментальных исследований Ф 2.1.2.

## Список литературы

- [1] А. Берг, П. Дин. *Светодиоды* (М., Мир, 1979).
- [2] Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурачас, Л.П. Гальчинецкий, Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. *Кристаллы сцинтилляторов и детекторов ионизирующих излучений на их основе* (Киев, Наук. думка, 1998) гл. 3, с. 166.
- [3] А.Н. Георгобиани. Соросовский образовательный журн., **6** (3), 105 (2000).
- [4] Н.Ю. Гордеев, С.В. Иванов, В.И. Копчатов, И.И. Новиков, Т.В. Шубина, Н.Д. Ильинская, С.П. Копьев, Г. Рейшер, А. Ваг, Г. Ландвер. ФТП, **35** (11), 1396 (2001).
- [5] А.И. Жмурко, А.Х. Рожко. ФТП, **5**, 920 (1984).
- [6] В.К. Мақ, В.С. Манжара, В.И. Бейзым, В.И. Хиврич. Письма ЖТФ, **28** (18), 13 (2002).
- [7] А.Н. Георгобиани, З.П. Илюхина, Б.Н. Леонович, Н.В. Сердюк. ФТП, **18** (3), 408 (1984).
- [8] М.Ф. Буланий, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев. Неорг. матер., **39** (3), 285 (2003).
- [9] Г.Н. Иванова, В.А. Касиян, Д.Д. Недеогло, С.В. Опря. ФТП, **32** (2), 171 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

## Intensification of electroluminescence of ZnSe(Te,O) crystals after $\gamma$ -irradiation

D.B. Elmurotova, E.M. Ibragimova

Institute of Nuclear Physics,  
Academy of Sciences of Uzbekistan,  
702132 Tashkent, Uzbekistan

**Abstract** Effect of  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -radiation and treatment in zinc vapor on electroluminescence of ZnSe(Te,O) crystals has been studied for possible manufacture of light emitting structures. Broad electroluminescence with maximum at 600 nm is excited in the untreated samples at voltage above 70 V. After the zinc vapor treatment of the samples the threshold voltage decreases down a few Volts independent of polarity. Similar effect occurs after the irradiation. Since the electroluminescence band position does not depend on the voltage and irradiation, it relates with the charge carrier recombination at interstitial zinc centers by the excitation mechanism of pre-threshold type. Treatment in zinc vapor and  $\gamma$ -irradiation of ZnSe(Te,O) result is enhancement of the electroluminescence at the both applied voltage polarities.