

# Роль фоновых примесей O и Cu в оптике кристаллов ZnSe с позиций теории непересекающихся зон

© Н.К. Морозова<sup>¶</sup>, Д.А. Мидерос, Е.М. Гаврищук\*, В.Г. Галстян<sup>+</sup>

Московский энергетический институт (технический университет),  
111250 Москва, Россия

\* Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук,  
603600 Нижний Новгород, Россия

<sup>+</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

(Получена 13 февраля 2007 г. Принята к печати 13 марта 2007 г.)

В соответствии с теорией расщепления зоны проводимости под действием изоэлектронной примеси кислорода в  $A^{II}B^{VI}$  дана новая интерпретация спектров самоактивированной люминесценции, позволившая объяснить с общих позиций природу полос, возникновение которых до настоящего времени оставалось неясным. Интерпретация спектров проведена на основе большого экспериментального материала предшествующих исследований при иллюстрации конкретными примерами, необходимыми для изложения проблемы.

PACS: 71.23.An, 71.55.Gs, 78.66.Hf

## 1. Введение

Роль кислорода в спектрах люминесценции „неактивированных“ кристаллов  $A^{II}B^{VI}$  обсуждается давно [1–19]. Подход к изучению оптических свойств соединений  $A^{II}B^{VI}$  с учетом присутствия в них фоновой примеси кислорода, инициирующего расщепление зоны проводимости [20–26], существенно расширяет наши представления о процессах, определяющих специфику спектров самоактивированного свечения [1–5, 24–26]. Поскольку до настоящего времени результаты весьма разрозненны, в данном сообщении предпринята попытка связать их с общей моделью на примере ZnSe и ZnSe·Cu, содержащих растворенный кислород. Методика исследования катодолуминесценции (КЛ) приведена в работе [18], а методика определения микросостава образцов в растровом электронном микроскопе (РЭМ) и присутствия ZnO по фурье-спектрам пропускания в инфракрасной (ИК) полосе прозрачности ZnSe — в [19, 27]. Энергетическая модель для кристаллов ZnSe(O) дана на рис. 1 в соответствии с [24, 25].

Модель представлена для конкретных кристаллов, близких по составу к стехиометрическим, с известной концентрацией дефектов  $[O_{Se}] \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , при которой реализуется SAL-свечение (рис. 1, *a*), а также с концентрацией  $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , возможной при избытке Zn, когда преобладает SA-свечение (рис. 1, *b*), т.е. отражает зависимость растворимости кислорода от состава [10]. Показано инициированное растворенным кислородом расщепление зоны проводимости на две подзоны:  $E_+$  и  $E_-$  [20]. Величина расщепления зависит от  $[O_{Se}]$  почти линейно [21]. Смещение  $E_-$  (от дна зоны проводимости  $E_c$ ) при известной  $[O_{Se}]$  определено, так как на 1 мол% ZnSe оно составляет 100 мэВ [22]. Положение уровня кислорода  $E_O$  на схеме для ZnSe

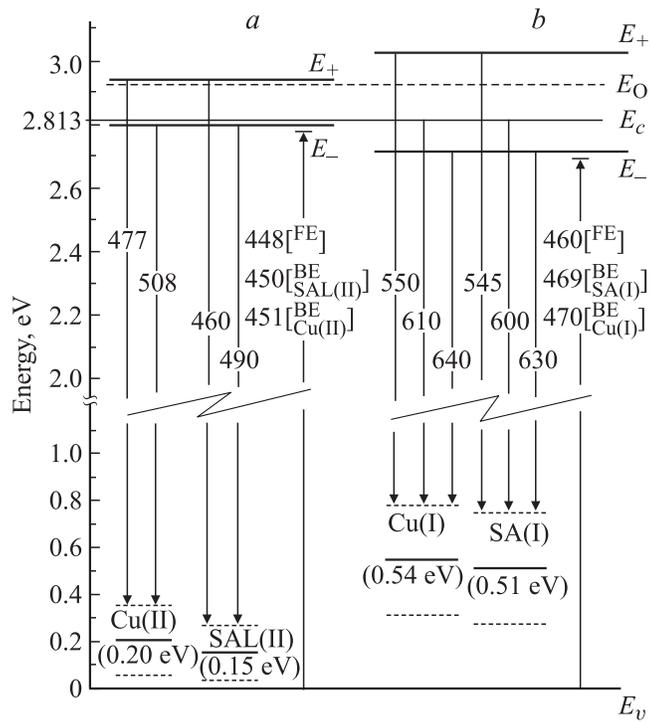
взято на 0.11 эВ выше  $E_c$  по данным [23]. Энергии акцепторных уровней медных и кислородных комплексов взяты по данным [14, 24, 25].

## 2. Эксперимент

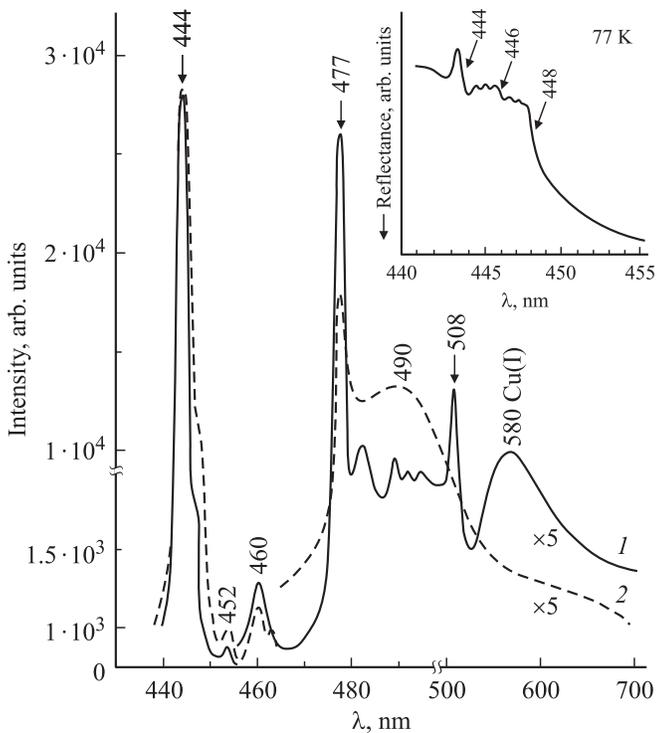
### 2.1. Область SAL

Рассмотрим полосы КЛ в области длин волн  $\lambda = 460 - 508 \text{ нм}$ . На рис. 2 приведен спектр КЛ свежего скола ZnSe·Cu с  $[O_{Se}] \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (кривая 1). Образец получен методом химического газофазного осаждения (CVD) с небольшим избытком Se, но состав близок к стехиометрическому. Как видно из рисунка, в спектральной области, соответствующей свечению SAL [14], выделяются две узкие полосы при 477 и 508 нм. Наиболее интенсивную из них, при 477 нм, в предшествующих работах (см., например, [13]) связывали с бесфононной компонентой свечения SAL(II) (490 нм). Однако для данного скола свечение SAL(II) не характерно (кривая 1). Полоса 477 нм превалирует также и для второго скола, взятого из соседней области конденсата, в КЛ которого усиливается свечение SAL(II) при 490 нм (кривая 2). Вторая узкая полоса, при 508 нм (рис. 1, кривая 1) типична для ZnSe, легированного Cu [14, 16], и всегда связывалась с медными центрами Cu(II) [5]. Концентрация меди в исследуемом сколе, взятом в начале конденсата, где Cu осаждается преимущественно,  $\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Оксид в этих образцах не выявлен ни по его экситонному излучению, ни в РЭМ. Более того, узкие полосы в области SAL-свечения ZnSe, представленные на рис. 2, не наблюдаются в КЛ ZnO, легированного Se [28, 29], нестехиометрического [30, 31] или легированного посторонними примесями [32]. Однако они наблюдались (как полосы Y и Z без идентификации природы) в излучении высокосовременного ZnSe, полученного методом кристаллизации из твердой фазы [33].

<sup>¶</sup> E-mail: MorozovaNK@mpei.ru



**Рис. 1.** Зонная модель при 80 К для кристаллов ZnSe(O) и ZnSe·Cu(O). Расчеты приведены для кристаллов, концентрация растворенного кислорода в которых известна:  $5 \cdot 10^{19}$  (a) и  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> (b). Концентрация Cu обсуждается в тексте. Указаны длины волн переходов в нм.

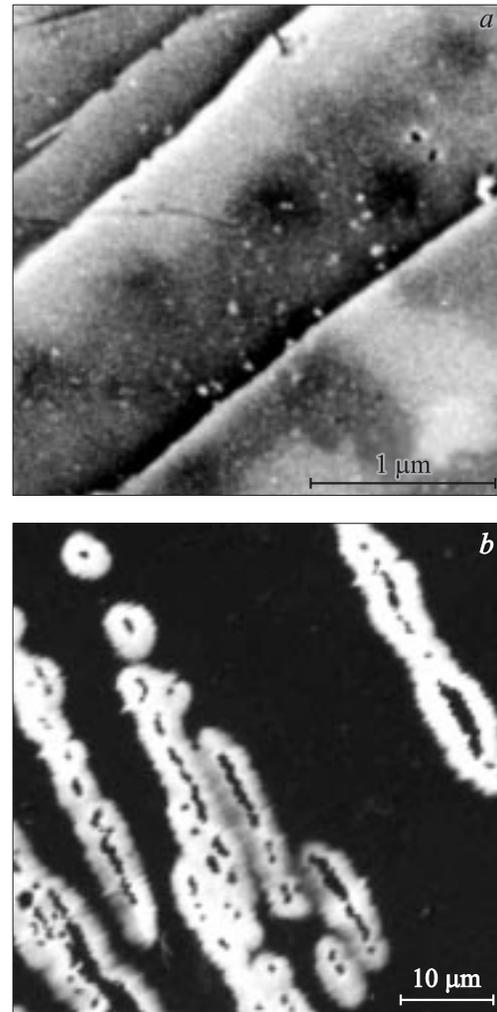


**Рис. 2.** Спектры КЛ при 80 К скола близкого к стехиометрическому конденсата CVD-ZnSe с  $[O_{Se}] \approx 5 \cdot 10^{19}$  и  $[Cu] \geq 10^{16}$  см<sup>-3</sup> (детально конденсат описан в [14]). Плотность возбуждения КЛ  $10^{22}$  см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>. На вставке — микрофотограмма спектра отражения.

Мы полагаем, согласно приведенным данным (рис. 1), что наблюдающиеся узкие полосы при 477 и 508 нм соответствуют двум переходам на акцепторный уровень меди Cu(II): из узкой зоны сильно локализованных состояний  $E_+$  и зоны протяженных состояний  $E_-$  расщепленной в присутствии кислорода зоны проводимости.

Спектральное положение полос КЛ при 477 и 508 нм определяет величину расщепления зоны проводимости  $\Delta = E_+ - E_- \approx 0.159$  эВ, что сопоставимо с полосой поглощения в области 7–8 мкм, которая наблюдалась в фурье-спектрах пропускания таких образцов [27].

Проведенный нами анализ спектров отражения и поглощения наряду с КЛ показывает, что переходы из  $E_-$  ( $E_+$ ) на уровни Cu(II) и SAL связаны с областями скопления кислорода, возникающими в кристалле при росте. РЭМ не выделяет кислородсодержащих скоплений в конгломерате кристаллитов CVD-ZnSe. Скопления ZnSe(O) отчетливо выявляются в РЭМ только при повышенной концентрации кислорода. Например, на рис. 3, a



**Рис. 3.** Микрофотографии монокристаллических сколов, полученные в РЭМ: a — гидротермальный селенид цинка (режим COMPO), b — зерна CVD-конденсата ZnSe·Cu(O) с содержанием Cu  $\approx 5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (режим SEY).

представлен захват кислорода растущей гранью гидротермального кристалла ZnSe. Поскольку порядковые номера в Периодической системе компонентов твердого раствора Zn–Se–O сильно различаются, скопления кислорода дают достаточно резкий контраст в РЭМ (темный в режиме COMPO). На грани в центре снимка (рис. 3, *a*) видны темные округлые области (диаметром  $\sim 0.2$  мкм), соответствующие ZnSe(O) с повышенным содержанием кислорода. На грани в правом нижнем углу микрофотографии участки, обогащенные кислородом, охватывают более протяженные области. Повышенное содержание  $[O_{Se}]$  в таких участках подтверждается при локальной съемке катодолюминесценции в РЭМ. Например, *L*-компонента типичного для гидротермальных кристаллов SAL-свечения, смещается до 505 нм (100 К), что соответствует  $\sim 1$  мол%  $O_{Se}$ . Иногда в центре скоплений состав приближается к фазе ZnO(S).

В случае CVD-ZnSe (или ZnSe·Cu — рис. 2), как было показано в работе [18], поликристаллический образец включает кристаллиты разного состава. Аналогичная информация может быть получена из спектров отражения (см. вставку на рис. 2). Спектры отражения выявляют неоднородность скола. Как следует из рисунка, спектр отражения сложный: экситонные полосы при  $\lambda \approx 444$ , 446 нм и  $\lambda \approx 448$  нм соответствуют свободным экситонам (FE) преобладающих фракций. Основа образца со сравнительно малой  $[O_{Se}]$  определяет ту же экситонную полосу, что и в КЛ,  $\sim 444$  нм, которая соответствует FE чистого ZnSe. Наиболее интенсивная в отражении полоса при  $\lambda = 448$  нм соответствует преобладающей фракции ZnSe(O) с  $[O_{Se}] \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Эта полоса определяет „край дополнительного поглощения“, который наблюдается на спектрограммах. В излучении наиболее дефектной фракции, сильно легированной кислородом, полоса FE ослаблена и теряется на длинноволновом спаде полосы с  $\lambda = 444$  нм. Однако экситон, связанный на преобладающих центрах Cu(II) в ZnSe(O) данного состава [34], проявляется в КЛ (рис. 2,  $\lambda = 452$  нм). Энергия связи экситона BE  $\sim 20$  мэВ [33,34], связанного на Cu(II), согласуется с глубиной акцепторного уровня Cu(II) (рис. 1).

## 2.2. Область SA

При избытке цинка в кристаллах растворимость кислорода выше.<sup>1</sup> В этом случае реализуется другой тип самоактивированного свечения — связанного с центрами SA(I) и Cu(I), область спектра 600–550 нм (рис. 1, *b*). Рассмотрим свечение ZnSe·Cu(O) в области SA-спектра на примере CVD-конденсатов (рис. 4), полученных при отношении давлений паров цинка и селена  $P_{Zn}/P_{Se_2} = 2.5$ . Медь вводилась в процессе роста диффузией из твердого источника [16] до предела растворимости ( $[Cu] \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). При удалении от источника

<sup>1</sup> Предельная растворимость кислорода при избытке цинка в ZnSe может быть оценена из соотношения [6,7]  $[O_{Se}][\text{см}^{-3}] = 2.2 \cdot 10^{22} \cdot \exp(-0.265 \cdot 10^4/T[\text{K}] - 2.44)$ .

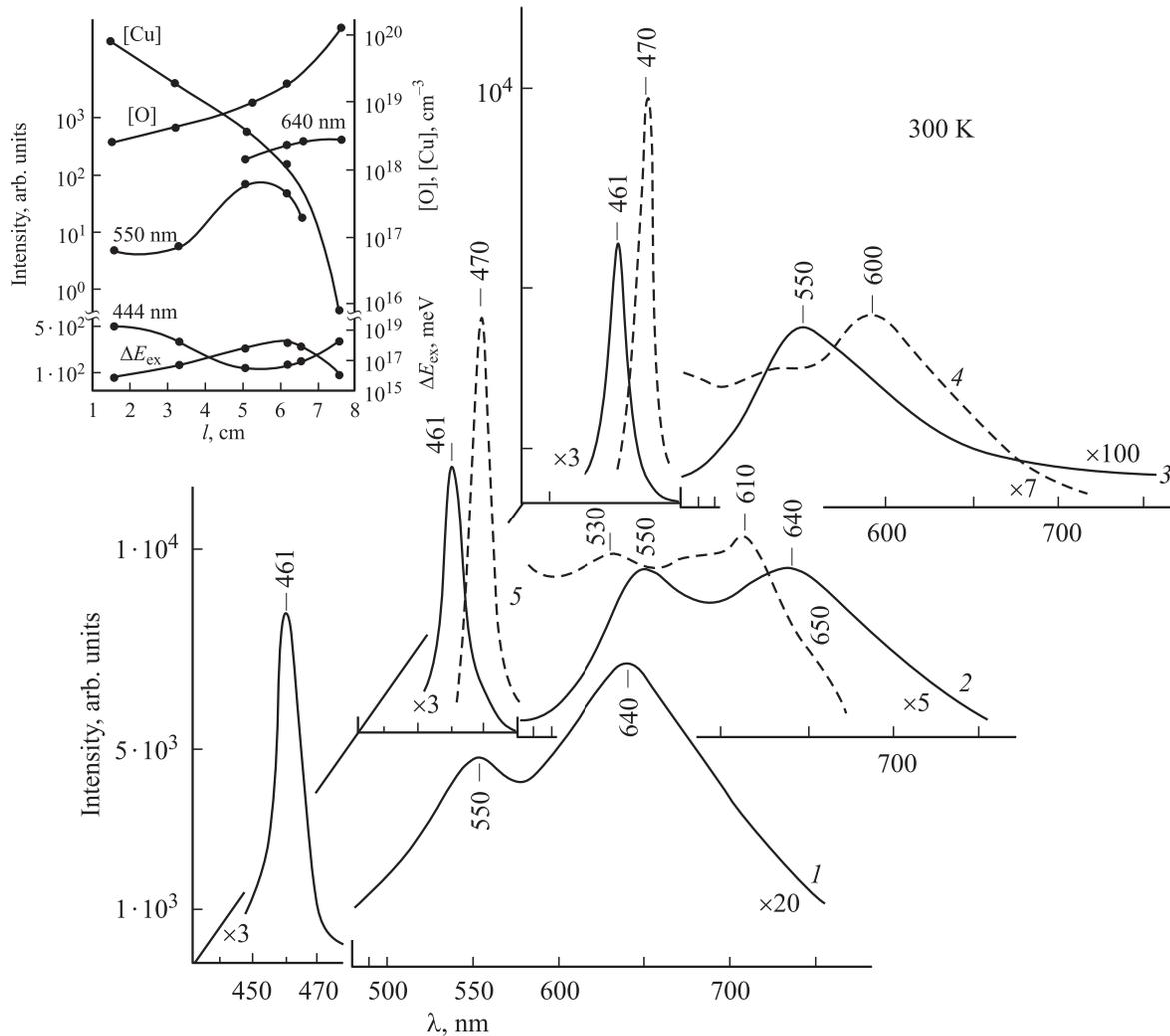
меди (по длине *l* конденсата) [Cu] снижалась до фоновой (см. вставку на рис. 4). Общая концентрация кислорода [O] приведена по данным анализа [35]. В спектрах ZnSe·Cu, как видно из рис. 4, присутствуют две полосы „самоактивированного“ свечения — 640 и 550 нм. Эти полосы при введении Cu наблюдались при 80 и 300 К и ранее [6,7,16,17], однако природа свечения при 550 нм до конца не выяснена. Зонная модель (рис. 1, *b*) позволяет рассматривать обе полосы, 640 и 550 нм, как переходы, связанные с одним и тем же акцепторным уровнем меди Cu(I). Подобные две полосы наблюдались при ионной имплантации кислорода в ZnSe без Cu [6,7], т.е. возникновение полосы при  $\lambda \approx 550$  нм в сильно легированном медью селениде цинка не связано с образованием каких-либо новых „медных“ центров [17]. Медь влияет только на небольшое длинноволновое смещение полос, поскольку акцепторный уровень комплекса, включающего медь, расположен несколько глубже, чем уровень SA-центров, как отмечалось еще в [5,14–16].

Исследование кристаллов ZnSe·Cu(O) в РЭМ показало, что сильное легирование медью связано с образованием ее скоплений в объеме монозерен. На рис. 3, *b* представлена микроструктура монокристаллического скола зерна конденсата ZnSe·Cu(O) с содержанием меди  $[Cu] \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . На участках, где пересечение больше (например, при  $l = 3$  см), скопления оказываются множественными по объему. При  $l > 6$  см скопления почти не наблюдаются.

Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ), снятые при уровне возбуждения  $10^{25} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и энергии электронного пучка  $\sim 400$  кэВ по методике, описанной в [18], обнаруживают для тех же кристаллов ZnSe·Cu(O) дополнительно полосу излучения чистого ZnSe при  $\lambda \approx 600$  нм из более глубоких областей ( $\sim 200$  мкм) (рис. 4, кривая 4). В спектрах ИКЛ образцов, где скоплений мало, SA-полос при 600 нм отсутствует. Согласно зонной модели рис. 1, *b*, полоса ZnSe при  $\lambda \approx 600$  нм соответствует переходам  $E_c \rightarrow$  уровень SA(I). Наряду с этим более глубокие участки кристалла могут давать в спектрах ИКЛ и другие компоненты SA-свечения, например при 530 и 650 нм, соответствующие повышенной концентрации кислорода (рис. 4, кривая 5).

Рассмотрим неоднородность конденсата ZnSe·Cu(O) с содержанием меди  $[Cu] \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . На рис. 3, *b* представлена микроструктура монокристаллического скола зерна конденсата ZnSe·Cu(O) в режиме SEY, который дает лучший контраст, но не отражает состав.

Исследования состава на примере ZnS·Cu(O) [15] показали, что центральная часть специфических образований обязана меди. На рис. 3, *b* центральная часть такого образования — черная и частично скрыта светлыми трубками „чистого“ ZnSe. Согласно [15], участки, окружающие скопления меди — по сути дислокационные атмосферы: освобожденные от избытка примеси Cu, но содержащие кислород. Черные области между выделениями на рис. 3, *b* — твердые растворы



**Рис. 4.** Изменение спектров КЛ  $\text{ZnSe} \cdot \text{Cu}(\text{O})$  с ростом  $[\text{Cu}]$  по длине конденсата:  $l \approx 6.0$  (1), 5.0 (2) и 3.2 см (3). 4 и 5 (штриховые) — спектры ИКЛ, снятые со сколов тех же областей, что 3 и 2. Плотность возбуждения  $10^{22}$  (1–3) и  $10^{25} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  (4, 5). На вставке — распределение по длине конденсата общих концентраций  $[\text{Cu}]$  и  $[\text{O}]$ , а также изменение интенсивностей полос КЛ 640 и 550 нм (300 К), полуширина  $\Delta E_{\text{ex}}$  и интенсивность экситонной полосы КЛ 444 нм (80 К).

$\text{ZnSe} \cdot \text{Cu}(\text{O})$  сложного состава. Появления фазы  $\text{ZnO}$  не отмечается. На рис. 3, *b* светлые трубки — это наиболее ярко люминесцирующие части сильно легированного кристалла  $\text{ZnSe} \cdot \text{Cu}(\text{O})$  (см. также в [15] съемки в свете КЛ в РЭМ).

В спектрах ИКЛ, из глубины зерна, наиболее интенсивной является экситонная полоса при 470 нм (рис. 4, кривые 4, 5). Спектральное положение этой полосы отличается от полосы FE  $\text{ZnSe}$  и отвечает BE [36] на кислородных комплексах  $\text{Cu}(\text{I})$  (см. рис. 1, *b*). Полоса 470 нм с увеличением количества выделений усиливается в спектрах ИКЛ. Очевидно, что она соответствует в объеме сильно легированного неоднородного кристалла  $\text{ZnSe} \cdot \text{Cu}(\text{O})$  светлым трубкам.

Съемка КЛ поверхности тех же сколов (при малой глубине информационного слоя в широком пучке при меньшей плотности возбуждения) дает в экситонной области полосу свободного экситона с  $\lambda = 461$  нм при

300 К (рис. 4), причем интенсивность этой полосы также растет с увеличением количества выделений (см. вставку к рис. 4, где полоса свободного экситона 444 нм приводится при 80 К).

С ростом плотности возбуждения свечение связанного экситона на SA-центрах  $\text{ZnSe}$  становится преобладающим [36] аналогично  $\text{ZnS}$  [19].

### 3. Заключение

В качестве заключения можно отметить следующее. Распределение кислорода в кристаллах при росте чаще всего неоднородно, при этом спектр областей скоплений усложняет суммарный спектр КЛ.

Модель, построенная на основе теории непересекающихся зон, позволяет объяснить эти спектры и даже оценить  $[\text{O}_{\text{Se}}]$  в области скоплений.

Модель может быть использована и для других соединений  $A^{II}B^{VI}$ , поскольку присутствие кислорода в них неизбежно при обычных методах получения монокристаллов или люминофоров.

## Список литературы

- [1] F.A. Kroger, J.A.M. Dikhoff. J. Electrochem. Soc., **99**, 144 (1952).
- [2] *Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$* , под ред. М. Авена, Д.С. Пренера (М., Мир, 1970).
- [3] М.А. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1971).
- [4] Н.П. Голубева, М.В. Фок. ЖПС, **35** (3), 551 (1981).
- [5] G.V. Stringfellow, R.H. Bube. Phys. Rev., **171** (3), 903 (1968).
- [6] Ю.А. Пашенко. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 1986).
- [7] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков, В.Г. Галстян, Д.В. Костомаров. *Селенид цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1992).
- [8] Н.К. Морозова, И.Н. Разгуляев, А.В. Морозов, И.А. Каретников, Л.Д. Назарова, В.Г. Галстян. Неорг. матер., **30** (6), 731 (1994).
- [9] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, И.А. Каретников, Л.Д. Назарова, Н.Д. Данилевич. ФТП, **28** (10), 1699 (1994).
- [10] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, В.С. Зимогорский. Неорг. матер., **29** (7), 1014 (1993).
- [11] Д.В. Костомаров. Автореф. канд. дис. (М., ИКАН, 1987).
- [12] Н.К. Морозова, Л.Д. Назарова, В.Г. Галстян, В.Д. Рыжиков, И.А. Каретников, Л.П. Гальчинецкий, О.Р. Голованова. ФТП, **29** (9), 1678 (1995).
- [13] Н.К. Морозова, Е.М. Гавришук, И.А. Каретников, В.Г. Галстян. ЖПС, **63** (5), 731 (1996).
- [14] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гавришук. ФТП, **35** (1), 25 (2001).
- [15] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1987).
- [16] Н.К. Морозова, Е.М. Гавришук, И.А. Каретников, В.В. Блинов, В.Г. Галстян, В.С. Зимогорский, Э.В. Яшина. Неорг. матер., **38** (6), 674 (2002).
- [17] Г.Н. Иванова, В.А. Касиян, Н.Д. Недеогло, Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. ФТП, **32** (2), 171 (1998).
- [18] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, К.В. Голуб, Н.Д. Данилевич, В.М. Лисицын, В.И. Олешко. ФТП, **39** (5), 513 (2005).
- [19] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Е.М. Гавришук, В.Г. Плотниченко, Э.В. Яшина, В.Б. Иконников. ФТП, **38** (1), 39 (2004).
- [20] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz. Phys. Rev. Lett., **82** (6), 1221 (1999).
- [21] K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, J.W. Beeman, M.A. Scarpulla, O.D. Dubon, P. Becla. Phys. Rev. Lett., **91** (24), 246403 (2003).
- [22] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, K.M. Yu, J. Wu, E.E. Haller, Y. Nabetani, T. Mukawa, Y. Ito, T. Matsumoto. Appl. Phys. Lett., **83** (2), 299 (2003).
- [23] Jingbo Li, Su-Huai Wei. Phys. Rev. B, **73**, 41201 (2006).
- [24] Д.А. Мидерос, Н.К. Морозова. *Матер. докл. 36-го Межд. научн.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2006) с. 163.
- [25] N.K. Morozova, D.A. Mideros, E.M. Gavrishchuk. Изв. вузов. Физика, **10**, 166 (2006).
- [26] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Е.М. Гавришук, Д.А. Мидерос. ФТП, **40** (10), 1185 (2006).
- [27] Н.К. Морозова, В.Г. Плотниченко, Е.М. Гавришук, В.В. Блинов. Неорг. матер., **39** (8), 920 (2003).
- [28] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, В.Г. Галстян, В.И. Муратова. *Сб. науч. труд. матер. и элем. электронной техники* (М., МЭИ, 1988) № 171, с. 49.
- [29] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, В.Г. Галстян. *Сб. МЭИ „Физические процессы в полупроводниковых материалах“* (М., МЭИ, 1989) № 224, с. 22.
- [30] Я.М. Зеликин, Н.К. Морозова, В.Г. Галстян, В.И. Муратова, С.М. Бердников. ЖПС, **53** (3), 464 (1990).
- [31] X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, D. Liu, H.C. Ong, S. Yang. J. Cryst. Growth, **252**, 275 (2003).
- [32] D.C. Look, B. Claflin, Ya.I. Alivov, S.J. Park. Phys. Status Solidi A, **201** (10), 2203 (2004).
- [33] R. Triboulet, J.O. Ndar, A. Tromson-Carli, P. Lemasson, C. Morhain, G. Neu. J. Cryst. Growth, **159**, 156 (1996).
- [34] Н.К. Морозова, Д.В. Жуков, В.Е. Машенко, В.В. Блинов. *Матер. докл. 32-го Межд. научн.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2002) с. 234.
- [35] В.С. Зимогорский, Н.А. Яштулов, В.В. Блинов. *Матер. докл. 30-го Межд. научн.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2000) с. 211.
- [36] Н.К. Морозова, В.М. Лисицын, В.И. Олешко, С.Н. Путинцева. *Матер. докл. 33-го Межд. научн.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2004) с. 223.

Редактор Л.В. Шаронова

## Role of impurities O and Cu in optics of ZnSe crystals from positions of the band anticrossing model

N.K. Morozova, D.A. Mideros, E.M. Gavrishchuk\*, V.G. Galstian<sup>+</sup>

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

\* Institute of High-Purity Substances,  
Russian Academy of Sciences,  
603600 Nizhni Novgorod, Russia

+ Institute of Crystallography,  
Russian Academy of Sciences,  
117333 Moscow, Russia

**Abstract** A new interpretation of the  $A^{II}B^{VI}$  self-activated luminescence spectra is given as a result of the conduction band split under the action of oxygen isoelectronic impurity. Interpretation of the spectra is based on an extensive experimental material. This allowed to explain the nature of the spectra from general positions.