

## СТРУКТУРА ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ZnSe

Б. Ембергенов, Н. Е. Корсунская, В. Д. Рыжиков,  
Л. П. Гальчицкий, Е. К. Лисецкая

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина  
(Получена 31 октября 1992 г. Принята к печати 13 ноября 1992 г.)

Исследованы спектры возбуждения полос люминесценции 0.62 и 0.96 мкм в кристаллах ZnSe в диапазоне температур 77—350 К. Показано, что спектры возбуждения этих полос содержат несколько максимумов вблизи края фундаментального поглощения, обусловленных возбуждением мелких акцепторов, расположенных вблизи центров свечения, и переходом возникающей на них неравновесной дырки на центр свечения. Определено энергетическое положение мелких акцепторов.

Исследование глубоких центров свечения в монокристаллах ZnSe проводилось достаточно интенсивно различными методами: электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1, 2], оптического двойного магнитного резонанса (ОДМР) [3–5], фотолюминесценции (ФЛ) [6–14], лазерной модуляции двухступенчатого поглощения [15, 16], что позволило достаточно надежно установить природу ряда центров свечения. В то же время сведения о положении и числе энергетических уровней этих центров, а также стоковом сдвиге оказались довольно противоречивыми. Так, например, на основании экспериментов по оптическому возбуждению сигнала ЭПР от центра, обуславливающего полосу свечения 0.62—0.63 мкм, максимум возбуждения с  $\lambda_m = 0.465$  мкм был приписан переходу электрона с уровня, обуславливающего эту полосу, в зону проводимости, а энергетическая разница между квантами возбуждения и свечения ( $\Delta \approx 0.7$  эВ) интерпретирована как стоков сдвиг [1]. В то же время опыты по нелинейному поглощению [16] дают значение  $\Delta \approx 0.3$  эВ, а результаты экспериментов по термическому и оптическому гашению полосы 0.63 мкм обнаруживают присутствие еще одного уровня, связанного с соответствующим центром свечения [11, 13].

Необходимая для выяснения этих вопросов информация, а также сведения о структуре центров свечения могут быть получены из исследований спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) [13, 17]. Вместе с тем данных о СВЛ в кристаллах ZnSe явно недостаточно; в известных нам работах [6, 11–13] содержатся сведения о спектрах возбуждения только одной полосы свечения (0.63 мкм), а упомянутые выше вопросы вообще не рассматривались.

Поэтому в настоящей работе мы исследовали в широком интервале температур спектры фотолюминесценции и спектры ее возбуждения, а также спектры фотопроводимости в специально нелегированных кристаллах ZnSe, выращенных методом направленной кристаллизации из расплава под давлением инертного газа.

Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась светом ксеноновой лампы через монохроматор МДР-12, а регистрировалась через монохроматор МДР-23 с помощью ФЭУ-62 и узкополосного усилителя с синхронным детектором.

При 77 К кристаллы содержали, как правило, две полосы свечения — широкую красную с положением максимума, различающимся от образца к

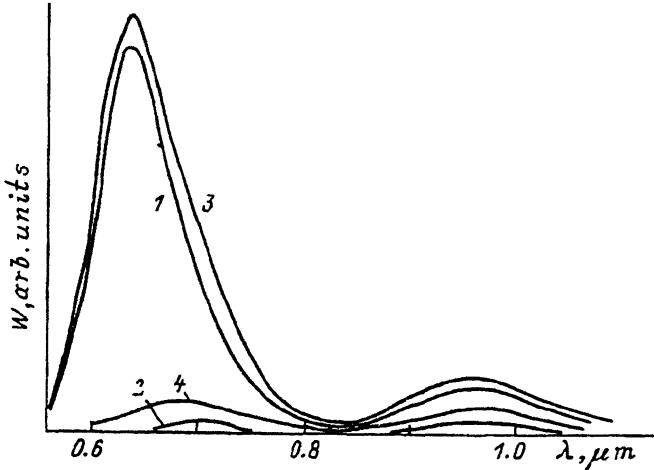


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnSe: 1, 2 — для образца 1; 3, 4 — для образца 2; 1, 2 — 77, 2, 4 — 300 К.

образцу и лежащим в области  $\lambda_m = 0.63\text{--}0.64$  мкм, и инфракрасную с  $\lambda_m = 0.96$  мкм (рис. 1).

Спектры возбуждения этих полос при 77 К приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, характерной особенностью спектров возбуждения обеих наблюдавшихся полос люминесценции является присутствие нескольких полос возбуждения вблизи края фундаментального поглощения при слабом возбуждении свечения в более коротковолновой области. СВЛ 0.63 мкм содержат в коротковолновой области, как правило, три полосы. Положение двух коротковолновых полос  $\lambda_{m1} = 0.448$  мкм (полоса 1) и  $\lambda_{m2} = 0.468$  мкм (полоса 2) хорошо воспроизводится от образца к образцу, а положение третьей варьирует в пределах  $\lambda_{m3} = 0.51\text{--}0.53$  мкм. Интенсивность ее обычно существенно меньше интенсивности полос 1 и

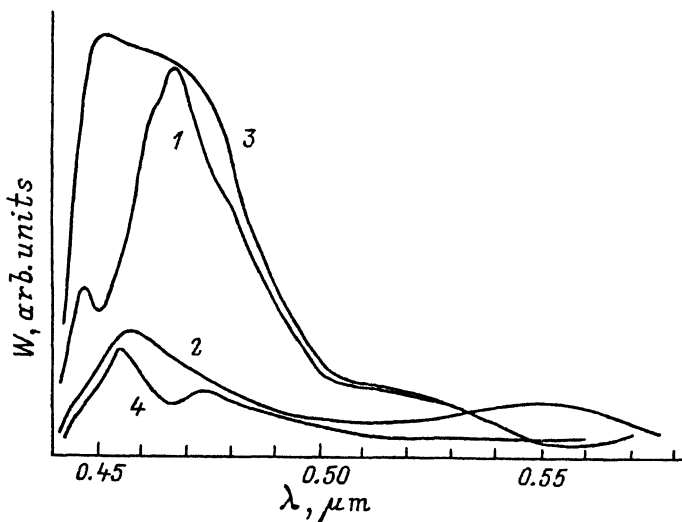


Рис. 2. Спектры возбуждения фотолюминесценции.  $T = 77$  К.  $\lambda_{lum}$ , мкм: 1, 3 — 0.64, 2, 4 — 0.96. 1, 2 — для образца 1; 3, 4 — для образца 2.

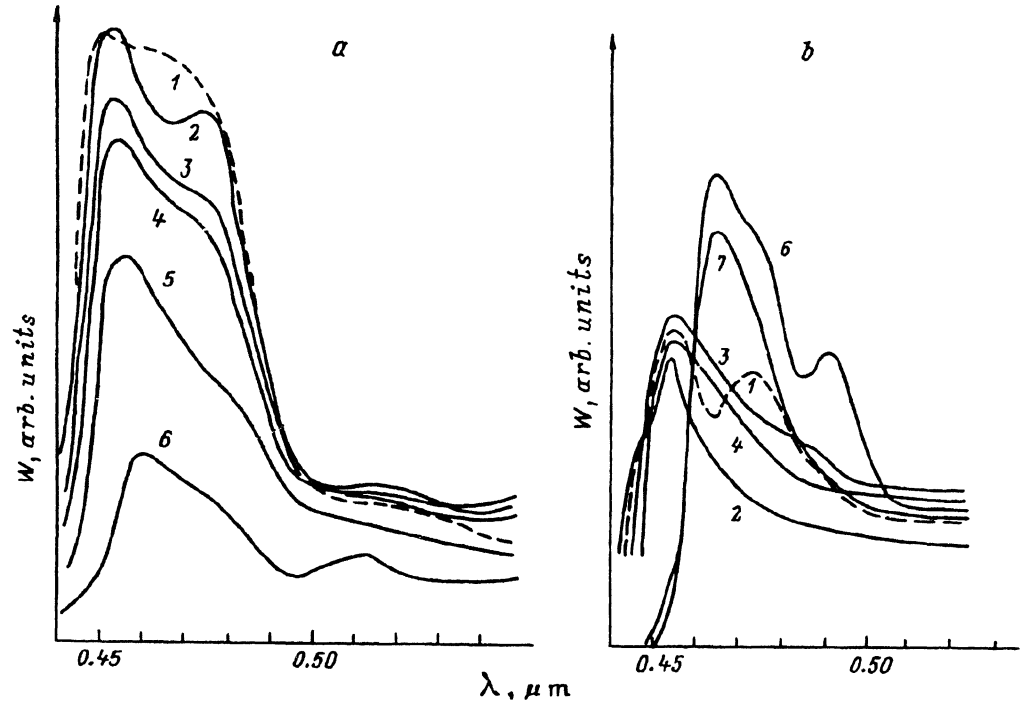


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции полос  $\lambda_m = 0.64$  мкм (а) и  $\lambda_m = 0.96$  мкм (б) образца 2 при различных температурах.  $T$ , К: 1 — 77, 2 — 105, 3 — 125, 4 — 150, 5 — 167, 6 — 200, 7 — 230.

2. Полоса 1 — уже других полос возбуждения и близка по положению к свободному экситону. Кроме указанных, в ряде образцов встречаются полосы с  $\lambda_m = 0.475\text{—}0.480$  и  $0.485\text{—}0.490$  мкм.

Спектр возбуждения полосы свечения  $0.96$  мкм, как правило, содержит полосу 1 и слабую полосу 3. Однако в ряде образцов наблюдается также полосу 2 и полосы с  $\lambda_m = 0.475\text{—}0.480$ ,  $0.485\text{—}0.490$  мкм. Следует отметить, что полоса 1 в СВЛ  $0.96$  мкм обычно значительно шире, чем соответствующая полоса в СВЛ  $0.63$  мкм, и может перекрывать область полосы 2, а положение ее максимума варьирует от образца к образцу в пределах  $0.448\text{—}0.456$  мкм. Полоса 3 обычно несколько более длинноволновая, чем СВЛ  $0.63$  мкм, и ее положение также изменяется от образца к образцу ( $\lambda_{m3} = 0.515\text{—}0.550$  мкм). Большая полуширина и вариация положения максимума полосы 1 в СВЛ  $0.96$  мкм, а также полосы 3 в СВЛ  $0.63$  и  $0.96$  мкм, по-видимому, являются следствием их неэлементарности.

С повышением температуры интенсивность полосы ФЛ  $0.63$  мкм уменьшается (термическое гашение), а максимум сдвигается в длинноволновую сторону. Интенсивность полосы  $0.96$  мкм сначала возрастает, что, по-видимому, обусловлено термическим гашением полосы  $0.63$  мкм, а затем тоже уменьшается. Положение максимума полосы  $0.96$  мкм с ростом температуры обычно практически не изменяется (рис. 1).

В СВЛ рост температуры приводит к сдвигу максимумов в длинноволновую сторону. Одновременно часто усиливаются или появляются полосы с  $\lambda_m = 0.475\text{—}0.480$ ,  $0.485\text{—}0.490$  мкм (рис. 3).

В принципе из температурной зависимости интенсивности люминесценции в области температурного гашения может быть определено энергетическое поло-

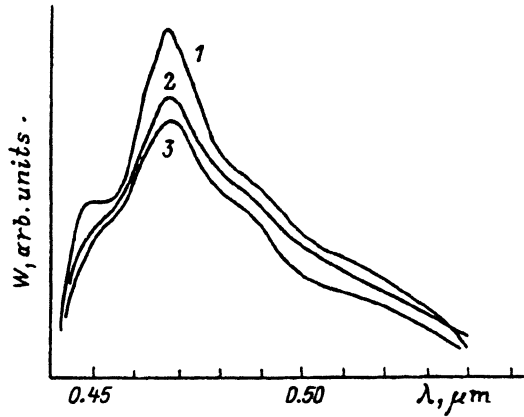


Рис. 4. Спектр возбуждения различных спектральных участков оранжевой полосы люминесценции  $\lambda_{lum}$ , нм: 1 — 630, 2 — 650, 3 — 610.

жение уровней центров свечения. Следует отметить, однако, что определение энергии активации температурного гашения  $E_a$  (положение уровней) представляет определенную проблему, поскольку, как следует из рис. 1, свет из области сильного поглощения слабо возбуждает люминесценцию, а положение максимумов полос возбуждения и их число, как правило, не остается постоянным при изменении температуры. Для правильного определения  $E_a$  необходимо следить за положением максимумов полос возбуждения при каждой температуре. Такие данные могут быть получены из СВЛ, измеренных при различных температурах. Перестроенные из СВЛ зависимости  $\lg W (10^3/T)$  для разных полос возбуждения (с учетом температурного смещения максимумов) приведены на рис. 4. Оказалось, что энергии активации гашения полос 0.63 и 0.96 мкм лежат для разных образцов в пределах 0.07—0.11 эВ, что существенно ниже обычно приводящихся значений энергетического расстояния уровней центров свечения от потолка валентной зоны [1].

Спектр фототока одного из исследованных образцов при 77 К представлен на рис. 5. Как видно из сопоставления рис. 2 и 5, он содержит те же максимумы, что и спектры возбуждения полос 0.63 и 0.96 мкм, т. е. все переходы, вызывающие возбуждение люминесценции, являются фотоактивными.

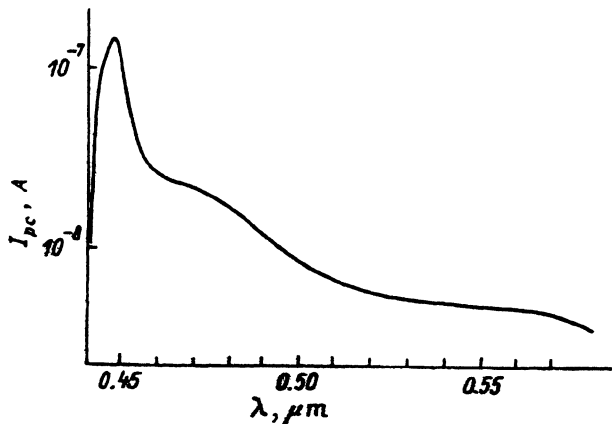


Рис. 5. Спектральная зависимость фототока для образца 1 при 77 К.

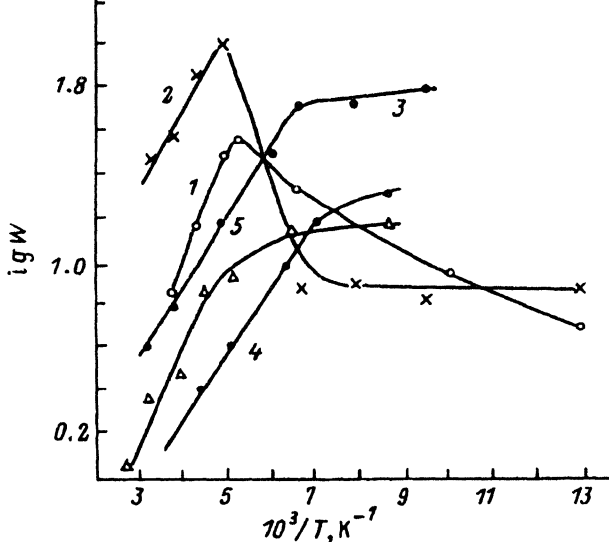


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивности люминесценции: 1 — образец 1  $\lambda_{lum} = 0.96$  мкм,  $\lambda_{exit} = 452$  нм; 2 — 2,  $\lambda_{lum} = 0.96$  мкм,  $\lambda_{exit} = 475$  нм; 3 — 2,  $\lambda_{lum} = 0.96$  мкм,  $\lambda_{exit} = 470$  нм; 4 — 2,  $\lambda_{lum} = 0.63$  мкм,  $\lambda_{exit} = 442$  нм; 5 — 4,  $\lambda_{lum} = 0.96$  мкм,  $\lambda_{exit} = 470$  нм. Значения  $\lambda_{exit}$  приведены для 77 К.

### Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, в СВЛ кристаллов ZnSe присутствуют несколько полос вблизи края фундаментального поглощения. Узкая полоса в спектре возбуждения 0.63 мкм близка по положению к свободному экситону и, по-видимому, соответствует зона-зонному возбуждению. В то же время полосы 2 и 3 в СВЛ 0.63 и 0.93 мкм явно связаны с наличием уровней в запрещенной зоне (примесные полосы). В полосе 1 СВЛ 0.96 мкм также, по-видимому, имеется часть, связанная с поглощением примесными центрами, о чем свидетельствует большая протяженность ее длинноволнового крыла.

Наличие нескольких максимумов в спектре возбуждения полосы люминесценции может быть в принципе обусловлено следующими причинами: 1) исследуемая полоса неэлементарна и все центры свечения, дающие в нее вклад, обладают разными уровнями, которые и проявляются в СВЛ; 2) центр свечения обладает системой уровней в запрещенной зоне; 3) центр свечения взаимодействует с другими центрами в кристалле, поглощающими свет и затем передающими возбуждение центру свечения.

Известно [1, 7, 13], что полоса 0.63 мкм, как правило, действительно неэлементарна. Поскольку эта неэлементарность приводит к достаточно заметной вариации положения максимума полосы свечения, если реализуется случай 1, в спектрах возбуждения, измеренных для различных спектральных участков исследуемой полосы, должно различаться соотношение интенсивностей примесных максимумов или их положение. Результаты подобных измерений для полосы 0.63 мкм приведены на рис. 6. Видно, что спектры возбуждения для различных участков полосы практически не различаются (рис. 6).

Для разделения случаев 2 и 3 сопоставим СВЛ 0.63 и 0.96 мкм. Из рис. 2 и 3 видно, что полосы 2, 3, а также другие примесные полосы присутствуют в спектрах возбуждения обеих полос свечения; их число и интенсивность зависят от температуры и варьируют от образца к образцу; соотношение интенсивностей

примесных максимумов СВЛ для одной полосы отличается от их соотношения для другой полосы.

На основании этих фактов можно сделать вывод, что по крайней мере часть уровней, обуславливающих СВЛ, не являются уровнями самих центров свечения, а принадлежат другим центрам, при возбуждении которых имеет место передача энергии центрам свечения. Такая ситуация наблюдалась, например, в кристаллах CdS [17].

Если считать, что в СВЛ проявляется еще и переход, соответствующий возбуждению электрона в зону проводимости с того уровня, на который происходит излучательный захват, то с ним логично связать самую длинноволновую из наблюдающихся полос СВЛ (полоса 3).

Отметим, что полоса 3 многократно наблюдалась в спектрах фототока и ее происхождение объяснялось [20] именно таким образом. Неэлементарность полосы 3 может быть связана с неэлементарностью полосы свечения 0.63 мкм, что обусловлено присутствием центров рекомбинации различной природы с близкими положениями энергетических уровней [1, 7, 13].

Для полосы 3 в СВЛ 0.63 мкм разница в величине кванта возбуждения и излучения составляет ~0.4 эВ и следовательно стоксов сдвиг не превышает эту величину.

Исходя из вышеизложенного, максимум СВЛ полосы 2 и максимумы в области 0.48—0.50 мкм можно связать с центрами (центрами поглощения), от которых происходит перенос энергии к центрам свечения.

Примесные максимумы возбуждения глубоких центров свечения близки по положению к максимумам полос краевого излучения, связываемого с рекомбинацией носителей в донорно-акцепторных парах. Поэтому по аналогии с CdS можно предположить, что центрами поглощения могут быть те же центры, которые обуславливают краевое излучение в ZnSe (мелкие акцепторы или донорно-акцепторные пары). При этом поглощении света вызывает переход электрона с уровня мелкого акцептора на уровень донора (если центр поглощения донорно-акцепторная пара) или в зону проводимости (если центр поглощения акцептор), а дырка в конечном счете попадает на глубокий центр свечения, что приводит к появлению длинноволнового свечения [17].

Перенос дырки от центра к центру может осуществляться как через разрешенную зону (в результате термического выброса дырки из центра поглощения и последующего захвата центром свечения), так и непосредственно. Последний случай предполагает их пространственную близость.

Поскольку примесные максимумы СВЛ в исследованных кристаллах наблюдаются при 77 К, когда термическое отлипание дырки с уровней центров поглощения маловероятно ( $E_a > 0.07$  эВ), следует отдать предпочтение механизмам передачи дырки непосредственно от центра к центру. Эти механизмы подробно рассмотрены в [17] и представляют собой либо туннелирование дырки с мелкого акцептора на глубокий, либо оже-процесс, следующего типа: поглощение света приводит к возбуждению электрона с мелкого акцептора в зону проводимости или на уровень донора (в случае, если центр возбуждения донорно-акцепторная пара); затем происходит обратный безызлучательный переход электрона на акцептор, а выделяющаяся при этом энергия передается электрону на соседнем глубоком центре свечения, переводя его в зону проводимости. Последующий захват электрона центром свечения вызывает длинноволновую люминесценцию. Оба описанных механизма передачи дырки могут вызывать появление фотопроводимости при возбуждении кристалла в примесных максимумах (в случае поглощения света донорно-акцепторной парой и туннелирования это возможно за счет термического выброса электрона с мелкого донорного уровня в зону проводимости).

Учитывая вышесказанное, энергия активации температурного гашения полос люминесценции должна представлять собой расстояние от уровней, ответственных

за примесные полосы СВЛ до потолка валентной зоны. Полученная величина  $E_g = 0.07-0.11$  эВ согласуется с оценкой их энергетического положения по спектральному положению максимумов коротковолновых полос СВЛ ( $E_g - \hbar\nu_m = 0.07-0.17$  эВ). Отметим, что малая энергия активации температурного гашения люминесценции ( $\sim 0.2$  эВ) наблюдалась также в [11, 13].

Описанные механизмы возбуждения центров свечения могут доминировать, если центр свечения по какой-то причине плохо захватывает свободные фотодырки (например, из-за слабого заполнения электронами или присутствия большого числа центров безызлучательной рекомбинации).

Именно такая ситуация реализуется в исследованных кристаллах ZnSe: в области сильного поглощения люминесценция возбуждается слабо и зона—зонный максимум, как правило, существенно слабее примесных.

Таким образом, из приведенных результатов можно сделать вывод, что в кристаллах ZnSe имеет место непосредственная передача возбуждения от мелких центров к глубоким центрам свечения, т. е. центры свечения, по-видимому, являются довольно сложными комплексами, включающими как минимум три дефекта. Так, например, центр свечения, обуславливающий полосу 0.63 мкм и представляющий собой комплекс вакансии цинка + донор ( $V_{Zn} + D$ ) [1, 3], включает также по крайней мере один мелкий акцептор (или донорно-акцепторную пару), который может быть расположен на значительном расстоянии от  $V$  и  $D$  [19]. С последним, вероятно, связано то, что мелкие акцепторы не наблюдались в спектрах ЭПР и ОДМР.

Несколько различное положение примесных максимумов и их число в СВЛ 0.63 и 0.96 мкм может быть связано как с разной энергией взаимодействия между мелкими акцепторами и соответствующими центрами свечения (разным расстоянием между ними), так и с преимущественным комплексованием разных центров свечения с тем или иным акцептором.

Поскольку максимум возбуждения с  $\lambda_m = 0.468$  мкм является характерным для полосы 0.63 мкм, возможно, что он связан с собственным дефектом решетки, всегда входящим в комплекс, что согласуется с данными [1, 18].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Дж. Уоткинс. Точечные дефекты в твердых телах, 221 (1979).
- [2] W. C. Holton, M. de Wit, T. L. Estle. Int. Lum. Sump. Phys. Chem. Szintillator, 454. Munchen (1965).
- [3] J. E. Nicholls, D. J. Dunstan, J. J. Davies. Semicond. a. Insulator, 4, 119 (1978).
- [4] K. M. Lee, Le Si Dang, J. D. Watkins. Sol. St. Commun., 35, 527 (1980).
- [5] J. J. Davies, J. E. Nicholls. J. Phys., C12, N 16, 3329 (1979).
- [6] G. Jones, J. Woods. J. Luminesc., N 9, 389 (1974).
- [7] Ю. Ф. Ваксман, Н. В. Малушин, В. В. Сердюк. ЖПС, 25, 832 (1976).
- [8] И. А. Миронов, Л. Я. Марковский. ФТТ, 6, 2245.
- [9] Д. Д. Недеогло, А. В. Симашкевич. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. Кишинев (1984).
- [10] Р. Л. Шевченко. Автореф. канд. дис. Кишинев (1975).
- [11] Н. Н. Корнева, Ю. Ф. Ваксман. Деп. в УкрНИИНИТИ. № 1215, Ук-90 (1990).
- [12] J. Apperson, Y. Vorobiov, G. F. J. Garlick. J. Appl. Phys., 18, 389 (1967).
- [13] С. С. Остапенко, М. А. Танатар, М. К. Шейнкман. УФЖ, 26, 1523 (1981).
- [14] В. Д. Рыжиков. Обзоры инф: НИИТЭХИМ. М. (1989).
- [15] В. Д. Рыжиков, В. И. Гаврюшин, А. Казлаускас, Г. Рачюкайтис. ФТП, 25, 841 (1991).
- [16] Р. Балтрамеюнас, В. Гаврюшин, Г. Рачюкайтис и др. ФТП, 22, 1163 (1988).
- [17] В. В. Дякин, Е. А. Сальков, В. А. Хвостов, М. К. Шейнкман. ФТП, 10, 2288 (1976).
- [18] J. Gutowski, N. Presser, G. Kudlek. Phys. St. Sol. (a), 120, 11 (1990).
- [19] Е. И. Толпыго, К. Б. Толпыго, М. К. Шейнкман. ФТТ, 7, 1790 (1965).
- [20] И. Я. Городецкий, К. К. Дубенский, В. Е. Лашкарев и др. ФТП, 1, 1666 (1967).