

©1995 г.

## ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА, АКТИВИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ

*Ю. Ф. Ваксман*

Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова  
270000, Одесса, Украина  
(Получена 20 июня 1994 г. Принята к печати 26 июля 1994 г.)

Изучена люминесценция кристаллов селенида цинка, легированных ионами кислорода. В отличие от контрольных образцов спектр излучения ZnSe:O содержит две полосы свечения в области 495 и 560 нм. Предполагается, что соответствующая люминесценция обусловлена излучательной рекомбинацией, происходящей на точечных и бинарных центрах кислорода, расположенных в подрешетке селена.

Анализ данных о влиянии кислорода на люминесценцию полупроводников группы  $A^{II}B^{VI}$  позволяет выделить основные аспекты проблемы: 1) адсорбция кислорода на поверхности кристаллов и соответствующее перераспределение рекомбинационных потоков, 2) образование окислов катионов и их воздействие на спектр люминесценции, 3) образование изовалентных дефектов кислорода в узлах анионов, выступающих в качестве центров рекомбинации или захвата.

Данная работа посвящена изучению влияния кислорода на длинноволновую люминесценцию монокристаллов селенида цинка. В настоящее время показано, что примеси кислорода заметно влияют на краевую люминесценцию кристаллов ZnSe, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [1]. Эта методика позволила [2] осуществить дырочную проводимость в монокристаллических слоях ZnSe:O. Вместе с тем мы установили, что ионная имплантация кислорода в кристаллы селенида цинка приводит к образованию глубоких активаторных центров длинноволновой люминесценции в области 560 нм [3]. В данной работе приводятся дополнительные доказательства образования глубоких уровней кислорода в кристаллах ZnSe и обсуждается их природа.

Введение примеси осуществлялось путем диффузии ионов кислорода при температуре 600 К в течение 1–6 ч. Для этого использовалась вакуумная установка ВУП-4. Кристалл располагался на подогреваемой площадке вблизи катода. Во время термообработки давление воздуха составляло  $10^{-2}$  мм рт.ст., а сила тока между анодом и катодом — 1 мА.

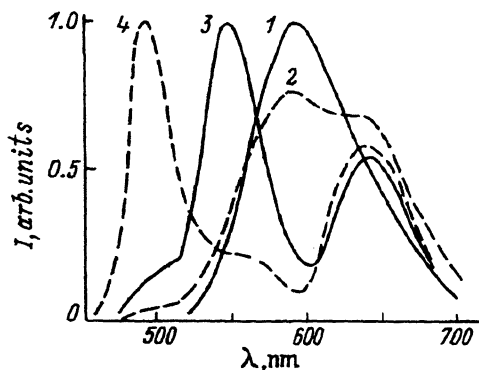


Рис. 1. Спектры излучения кристаллов селенида цинка, отожженных в вакууме (1, 2) и в атмосфере ионов кислорода (3, 4), до (сплошные линии) и после (пунктирные линии) их травления.

Спектры излучения измерялись на установке КСВУ-6. В качестве источника возбуждающего света использовался лазер ЛГ-70, работающий на длине волны 441.6 нм. Для сравнения использовались образцы, отожженные при аналогичных условиях в вакууме ( $10^{-6}$  мм рт.ст.) и в атмосфере чистого гелия.

В спектре излучения кристаллов ZnSe:O при 77 К наблюдаются полосы свечения в области 560 и 635 нм (рис. 1). Эти результаты аналогичны спектрам излучения кристаллов, имплантированных кислородом [3]. Последнее свидетельствует о наличии кислорода в исследуемых кристаллах в концентрациях  $(10^{17}-10^{18}) \text{ см}^{-3}$ . В спектре контрольных образцов наблюдается широкая полоса самоактивированной люминесценции в желто-красной области длин волн. При травлении кристаллов ZnSe:O на толщину снятого слоя  $x = 10$  мкм в спектре их излучения доминирующей оказывается полоса с  $\lambda_m = 495$  нм. Эта полоса вовсе не наблюдается при аналогичном травлении контрольных образцов.

Исследована температурная зависимость интенсивности излучения в максимумах полос при  $\lambda_m$ , равном 495, 560 и 635 нм (рис. 2). Участки роста интенсивности люминесценции при повышении температуры свидетельствуют о взаимодействии центров свечения посредством свободных носителей тока. Таким образом, люминесценция в области 495 и 560 нм носит рекомбинационный характер. Результаты исследования спектров излучения ZnSe:O свидетельствуют о значительном влиянии относительной концентрации кислорода на интенсивность излучения в этой области. Изучалось распределение центров свечения в объеме кристаллов. Для этого осуществлялось последовательное травление образцов и измерялись спектры фотолюминесценции. Установлено, что максимальная интенсивность свечения в области 560 нм наблюдалась при  $x < 10$  мкм. Интенсивность излучения в области

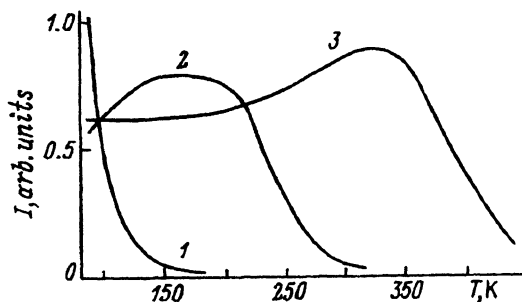


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности люминесценции ZnSe:O в области  $\lambda_m$ , нм: 1 — 495, 2 — 560, 3 — 635.

495 нм заметно возрастает при  $20 < x < 200$  мкм, где удельный вес желто-зеленого свечения небольшой. Эти результаты свидетельствуют о том, что центры излучения в области 560 нм сосредоточены в поверхностном слое кристалла, где концентрация кислорода достигает  $\approx 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Следует отметить, что при таких концентрациях кислорода среднее расстояние между примесными атомами достигает 60 Å. Это соответствует боровскому радиусу в селениде цинка.

Изложенные факты позволяют предположить, что полосы люминесценции с  $\lambda_m = 495$  и 560 нм обусловлены изолированными ( $O_{Se}$ ) и бинарными ( $O_{Se}-O_{Se}$ ) центрами кислорода соответственно. Подобная интерпретация природы центров свечения в кристаллах ZnSe:Te была предложена в работе [4]. Дополнительным подтверждением предлагаемой природы центров активаторного свечения являются следующие наблюдения.

1. Изменение спектра самоактивированной люминесценции при введении в кристаллы кислорода. Как видно из рис. 1, в ZnSe:O широкая полоса самоактивированного свечения имеет «провал» в области 590 нм. Это можно объяснить тем, что кислород, замещая вакансии селена, способствует уменьшению концентрации центров самоактивированного излучения  $(V_{Zm}V_{Se})^-$ , ответственных за излучение с  $\lambda_m = 585$  нм [5].

2. Энергии активации процесса температурного тушения люминесценции с областях 495 и 560 нм (0.13 и 0.27 эВ) соотносятся как 1:2.

3. Преобразования центров свечения в областях 495 и 560 нм при прогреве кристаллов ZnSe:O в нейтральной атмосфере. В результате прогрева ZnSe:O в атмосфере гелия при 600 К в течение 0.5 ч происходит полное гашение интенсивности излучения на 495 нм и разгорание излучения в области 560 нм. Это обусловлено связыванием точечных центров  $O_{Se}$  в бинарные центры желто-зеленого свечения. Образование связанных дефектов энергетически более выгодно по сравнению с простыми точечными дефектами.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют об образовании глубоких активаторных центров излучательной рекомбинации в кристаллах селенида цинка, активированных кислородом.

#### Список литературы

- [1] A. Katsuhiko, M. Takao, M. Yoshifumi. Phys. Rev. B, **39**, 84 (1989).
- [2] K. Akimoto, T. Miyajima, Y. Mori. Japan. J. Appl. Phys., **28**, L535 (1989).
- [3] Н.И. Азиз, Ю.В. Ваксман, В.В. Сердюк. ЖПС, **42**, 659 (1985).
- [4] F.J. Bryant, D.M. Standte, P.R. Jellery. Sol. St. Commun., **37**, 625 (1981).
- [5] V.V. Serdyuk, N.N. Korneva, Yu.F. Vaksman. Phys. St. Sol. (a), **91**, 173 (1985).

Т.А. Полянская

### Radiative recombination in zinc selenide single crystals activated with oxygen

*Yu.F. Vaksman*

I.I. Mechnikov Odessa State University, 270000 Odessa, the Ukraine