

©1995 г.

КИСЛОРОД В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ZnSe⟨Te⟩

*Н.К.Морозова, Л.Д.Назарова, И.А.Каретников, В.Г.Галстян,
Л.П.Гальчинецкий, В.Д.Рыжиков, О.Р.Голованова*

Московский энергетический институт (Технический университет),
105835, Москва, Россия

(Получена 20 июля 1994 г. Принята к печати 12 января 1995 г.)

Обнаружено влияние легирования теллуrom на растворимость кислорода в монокристаллах ZnSe⟨Te⟩, выращенных из расплавов. Это определяет их оптические свойства. Показано, что в зависимости от отношения $[Te]/[O]$ при избытке цинка возможно образование различных типов комплексов O-Te — собственных точечных дефектов. На основании результатов исследования оптических свойств микроструктуры, с учетом равновесия собственных точечных дефектов обсуждается природа центров свечения в ZnSe⟨Te⟩ (O, Zn) (полос BE, 470–490, 550, 635, 720 и 1300 нм).

Роль изоэлектронной примеси (ИЭП) теллура в люминесценции ZnSe, CdS, ZnS неоднократно обсуждалась $[1-10]$. Первоначально с теллуrom связывали излучение на глубоких центрах, которое сопоставлялось с локализованными экситонами на изолированных атомах и ближних парах теллура $[8,10]$. Однако те же полосы были обнаружены и в чистых, не легированных теллуrom соединениях (600–630 и 700–720 нм для ZnSe) $[11-13]$. Для объяснения было высказано предположение $[2]$, что легирование ИЭП приводит к образованию собственных точечных дефектов (СТД) в концентрации, сравнимой с концентрацией теллура $[Te]$. Люминесценция в этом случае объяснялась присутствием собственного акцептора — вакансии металла и в чистом ZnSe и в ZnSe⟨Te⟩. Однако в работе $[12]$ обнаружена зависимость тех же полос люминесценции от присутствия в ZnSe кислорода, а в $[1,3,6,9]$ показано, что легирование ZnSe теллуrom определяет свечение только в краевой области спектра (EE). При этом свечение в области EE также объяснялось локализацией экситона, в данном случае на кластерах $(Te)_n$, содержащих от 2 до 5 атомов. Анализ всех работ, посвященных легированию соединений $A^{II}B^{IV}$ теллуrom, показывает, что ни в одной из них влияние кислорода не учитывалось. Это и составило предмет исследования в данной работе.

Изучены кристаллы ZnSe(Te), выращенные из расплава и легированные теллуrom в процессе роста. Кислород в кристаллы специально не вводился. После выращивания основная часть образцов была отожжена в парах цинка в течение 48 ч при 2 атм и 1000 °С. В отдельных случаях исследовались неотожженные образцы или проводили сложный отжиг в парах Se, Te и Zn при тех же условиях. Содержание кислорода определялось по методике [14], теллура — по методике [15]. Расчет равновесия СТД выполнен с учетом присутствия кислорода и теллура в ZnSe [16]. Методика исследования катодолюминесценции описана в [5]. Были исследованы спектры катодолюминесценции (КЛ) при 40, 80 и 300 К, уровень возбуждения составлял $10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Спектры отражения исследованы при 77 К. Возбуждение фотолюминесценции, фотопроводимость и удельное сопротивление исследованы только на отдельных образцах, полагая что все кристаллы однотипны. Спектры КЛ приводятся с учетом спектральной чувствительности фотоприемника. Особенности микроструктуры, в частности распределение примесей O и Te в ZnSe(Te), а также микрокатодолюминесценция, контролировались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ).

Как показали предварительные эксперименты, поведение системы ZnSe(Te) может быть разным в зависимости от концентрации кислорода, микроструктуры кристаллов и других факторов. Поэтому сравним результаты исследований ZnSe(Te, O) для трех групп образцов, выращенных в разных установках с разной степенью очистки исходной шихты и, условий охлаждения.

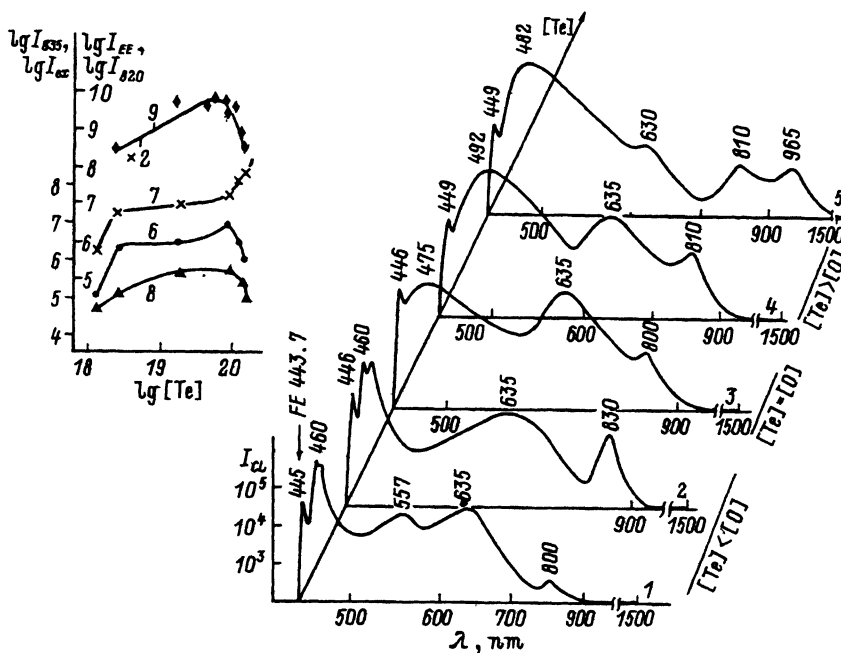


Рис. 1. Зависимость спектров КЛ сколов кристаллов ZnSe(Te) ($T = 80 \text{ K}$) от содержания теллура при постоянной концентрации кислорода: 1, 2 — $[\text{Te}] < [\text{O}]$; 3 — $[\text{Te}] = [\text{O}]$; 4, 5 — $[\text{Te}] > [\text{O}]$. Кристаллы отожжены в парах цинка. На вставке — интенсивности полос КЛ 635 нм (6), EE (7), экситонной (8) и 820 нм (9) в зависимости от $[\text{Te}]$ для большей группы кристаллов.

В группе 1 представлены спектры КЛ кристаллов с повышенной концентрацией кислорода $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и переменной концентрацией теллура. Спектры 1-5, приведенные на рис. 1, произвольно сдвинуты по оси [Te] в соответствии с возрастанием концентрации теллура в образцах; $3 \cdot 10^{18}$ (1), $3 \cdot 10^{19}$ (2), $1.2 \cdot 10^{20}$ (3), $1.6 \cdot 10^{20}$ (4) и $1.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (5). При этом спектры 1, 2 соответствуют образцам с содержанием теллура меньше, чем образцам с содержанием кислорода [Te] < [O]; 3 — [Te] \approx [O], а 4, 5 — кристаллам с [Te] > [O]. Как видно из рисунка, оранжевое свечение с максимумом 635 нм, которое в ряде работ связывалось с присутствием теллура, не обнаруживает прямой зависимости от концентрации теллура. Оно интенсивно в образцах с избытком кислорода и проходит через максимум при [O] \approx [Te]. В случае, когда [Te] > [O], полоса 635 нм ослабевает, но одновременно усиливается свечение в краевой области спектра (рис. 1, кривые 6, 7). Изменение интенсивности полосы 635 нм при комнатной температуре аналогично закономерности, выявленной при 80 К.

В экситонной области спектра кристаллов с [Te] < [O] при азотной температуре присутствуют две полосы излучения (отражения) — слабая коротковолновая 443.5–444.5 (444.0) нм и интенсивная длинноволновая 445–446 (444.6–445.4) нм. Полуширины полос отражения — 8–10 и 5 мэВ соответственно. Длинноволновая полоса близка по своему спектральному положению к свободному экситону твердого раствора $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$, положение которого в зависимости от состава определяется согласно [17] как

$$E_{FE-\text{ZnSe(O)}}(x) = 2.794 - 0.546x + 1.162x^2, \quad (1)$$

где x — концентрация кислорода, мол. дол., 2.794 эВ — энергия свободного экситона ZnSe при 80 К.

В спектрах КЛ коротковолновая полоса слабо проявляется на высокоэнергетическом спаде длинноволновой полосы и на рис. 1 не видна. (Свободный экситон чистого ZnSe 443.7 нм при 80 К [12] обозначен на рис. 1 FE). Положение экситонной полосы КЛ при 300 К соответствует положению свободного экситона твердого раствора $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ с учетом температурного смещения. При увеличении концентрации теллура длинноволновая экситонная полоса в КЛ (и отражении) исчезает, в то время как коротковолновая смещается в сторону низких энергий и становится более интенсивной. Изменение ее интенсивности дано на рис. 1, кривой 8. Величина спектрального сдвига коротковолновой полосы от [Te] как при 80, так и при 300 К соответствует изменению с легированием теллуrom ширины запрещенной зоны твердого раствора $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$. При 80 К, согласно [3], это смещение можно определить из соотношения

$$E_{FE-\text{ZnSe(Te)}}(x) = 2.74x^4 - 6.55x^3 + 6.33x^2 - 2.94x + 2.794, \quad (2)$$

где x — концентрация введенного теллура, мол. дол., 2.794 эВ — энергия свободного экситона ZnSe при 80 К.

В спектрах отражения кристаллов с [Te] < [O] при 77 К кроме экситонных полос наблюдается сильное дополнительное поглощение, простирающееся до бесфоновой полосы краевого свечения (EE). Длинноволновый край дополнительного поглощения резко выражен в том случае, если краевое свечение представлено одной преобладающей группой полос (например, EE_{462}). С появлением других серий EE край размывается.

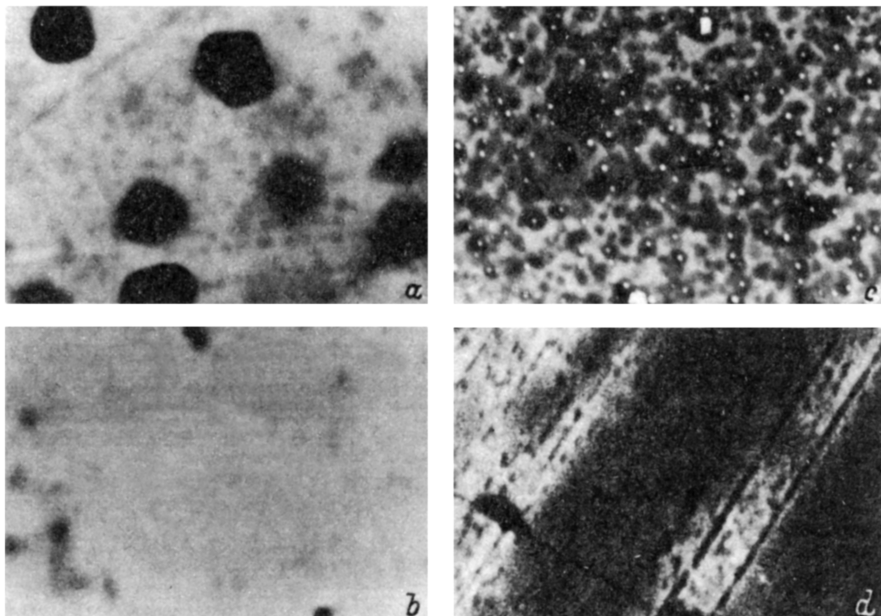


Рис. 2. Микрофото кристаллов ZnSe с содержанием примесей O (Te), см⁻³: a — 10²⁰(—), b — 7 · 10¹⁹(2 · 10²⁰), c — 10²⁰(10²⁰), d — 10²⁰(10²⁰). Увеличения: 1000 (a-c), 500 (d). Режимы съемки: SEY (c), COMPO (a, b), KL (d).

Присутствие в спектрах двух экситонных полос может свидетельствовать о двухфазности образцов. Это подтверждается исследованиями микроструктуры кристаллов ZnTe<Te,O> в РЭМ. Так, в РЭМ обнаружено, что для многих исследуемых кристаллов характерно наличие множественных от 10⁴ до 10⁷ см⁻² неоднородностей, количество и размеры которых изменяются с [Te] (рис. 2). Исследование образцов в режимах работы, РЭМ, позволяющих судить о составе, показало преимущественное скопление кислорода в областях неоднородностей.

Для образцов без теллура или с небольшим его содержанием характерны крупные неоднородности с четко очерченными границами, а также участки более однородной матрицы (рис. 2, a). Именно для таких кристаллов свойственно наличие в спектрах двух экситонных полос, соответствующих областям, обогащенным кислородом (длинноволновая полоса КЛ и отражения), и областям, из которых эта примесь ушла за счет диффузии к скоплениям (коротковолновая полоса КЛ и отражения). Для некоторых кристаллов с примерно равным содержанием теллура и кислорода возможен, по-видимому, выход в скопления теллура, поскольку в спектрах отражения экситонная полоса ZnSe_{1-x}Te_x занимает более коротковолновое положение, чем должна занимать согласно формуле (2) в соответствии с известной [Te]. Это свидетельствует о существовании в кристалле областей, содержащих теллур в меньшей концентрации, чем в целом для данного образца. Увеличение содержания теллура до [Te] > [O] приводит к диспергированию скоплений с полной гомогенизацией ряда образцов (рис. 2, b). В спектрах КЛ таких образцов присутствует единственная экситонная полоса, соответствующая свободному экситону ZnSe_{1-x}Te_x.

В спектрах КЛ при отсутствии скоплений (рис. 2, *b*) оранжевое свечение не наблюдалось. При большом количестве мелкодисперсных скоплений в перекрывающихся полях деформаций (рис. 2, *c*) или на объемных сетках дислокаций оранжевое свечение достигает максимальной интенсивности, а краевое исчезает.

Рассмотрим выявленные закономерности на 2 группе кристаллов с постоянной концентрацией теллура $[Te] = 1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и изменяющейся концентрацией кислорода. Спектры КЛ их приведены на рис. 3. Концентрация кислорода в образцах составила: $7 \cdot 10^{19}$ (1), $1.2 \cdot 10^{20}$ (2), $1.7 \cdot 10^{20}$ (3), $1.8 \cdot 10^{20}$ (4) см^{-3} . Как видно из рисунка, усиление по интенсивности полосы 635 нм коррелирует с увеличением концентрации кислорода в кристаллах (кривые 1-5). При $[O] > [Te]$ резко ослабляется «краевое» и экситонное свечение (рис. 3, кривые 4, 6, 7). Для кристаллов 1 и 2 групп характерна также полоса КЛ в ИК области 810-830 нм. Рост $[Te]$ приводит к тому, что интенсивность этой полосы вначале увеличивается, а затем, когда $[Te]$ становится больше $[O]$, — падает (рис. 1, кривая 9). С увеличением концентрации кислорода полоса 810-830 нм ослабевает (рис. 3, кривая 8) и исчезает в образцах с интенсивным оранжевым свечением.

Исследования показали, что все кристаллы $ZnSe\langle Te \rangle$, выращенные из расплава, содержат кислород на уровне сильного легирования. Если не применяются специальные меры по очистке шихты (и газов) и нет раскисления расплава графитовым тиглем, то количество кислорода симбатно количеству вводимой примеси теллура в расплав,

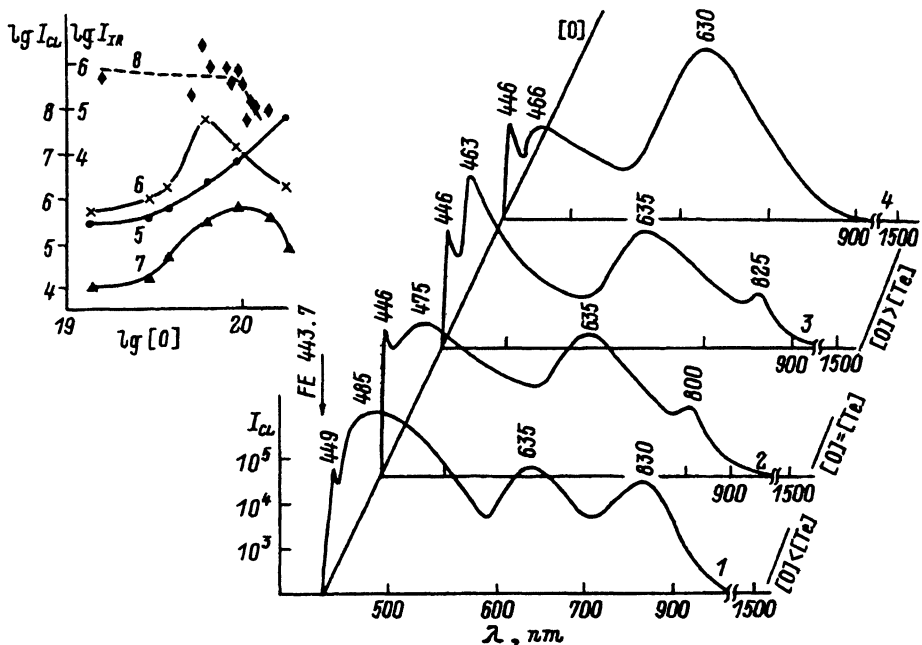


Рис. 3. Зависимость спектров КЛ сколов кристаллов $ZnSe\langle Te, O \rangle$ ($T = 80 \text{ K}$) от содержания кислорода при постоянной концентрации теллура: 1 — $[O] < [Te]$; 2 — $[O] = [Te]$; 3, 4 — $[O] > [Te]$. Кристаллы отожжены в парах цинка. На вставке — интенсивности полос КЛ 635 нм (5), EE (6), экситонной (7) и 820 нм (8) в зависимости от $[O]$ для более обширной группы кристаллов.

г.е. теллур увеличивает растворимость кислорода в ZnSe. Образование комплексов Te-O и дополнительное введение кислорода в кристалл при легировании теллуrom определяется тем, что деформация центров O_{Se} и Te_{Se} взаимокompенсируются. Если учесть кроме того результаты [18,19], то центры O_{Se} дают акцепторные уровни и имеют эффективный отрицательный заряд. С этих позиций Te_{Se} , являясь изоэлектронным донором, может давать положительно заряженные центры. Тогда взаимное влияние Te и O в процессе роста обусловлено не только объемной компенсацией, но и процессом взаимного взаимодействия с возможным образованием донорно-акцепторных пар (ДАП).

Рассмотрим с этих позиций следующую 3 группу кристаллов. Эти кристаллы были выращены с минимально возможным в условиях роста из расплава количеством кислорода порядка 10^{19} см^{-3} . Исследования в РЭМ подтвердили, что кристаллы в основном структурно однородны, т.е. не имеют выделений. На рис. 4 приведены спектры КЛ в зависимости от отношения концентраций $[Te]/[O]$. Поскольку выше было показано, что теллур удерживает кислород в твердом растворе и препятствует образованию кислородосодержащих скоплений в процессе охлаждения, увеличение $[Te]$ должно привести к увеличению концентрации комплексов Te-O и отношение $[Te]/[O]$ может коррелировать с их концентрацией.

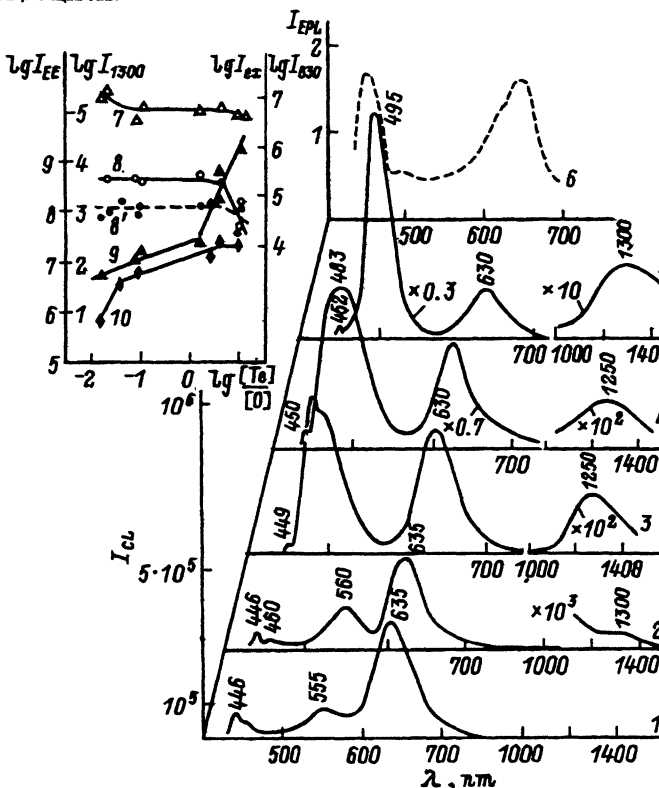


Рис. 4. Спектры КЛ кристаллов ZnSe(Te, O) (1-5), ВФЛ полосы 1300 нм (6) при 80 К. Отношение $[Te]/[O]$ соответствует: 1 — $2 \cdot 10^{-2}$, 2 — $1.6 \cdot 10^{-2}$, 3 — 2.8, 4 — 4.1, 5 — 10.7. Кристаллы отожжены в парах цинка. Зависимости интенсивности полос КЛ от соотношения $[Te]/[O]$: оранжевой (7), 1300 нм (9), экситонной (8), краевой (10) при 80 К, а также экситонной (8'), при 300 К.

Исследование спектров отражения образцов этой группы показало, что для кристаллов с $[O] > [Te]$ наблюдается одна полоса в экситонной области спектра — FE твердого раствора $ZnSe_{1-x}O_x$, спектральное положение которого определяется в зависимости от состава по формуле (1). Положение экситонной полосы КЛ при 300 К также соответствует положению свободного экситона твердого раствора $ZnSe_{1-x}O_x$ с учетом температурного смещения. В этих кристаллах присутствие теллура практически не влияет на изменение ширины запрещенной зоны, поскольку его концентрация мала $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для образцов с $[O] < [Te]$ характерно наличие в спектрах отражения при 77 К двух экситонных полос. Положение коротковолновой из них совпадает с расчетным значением для свободного экситона твердого раствора $ZnSe\langle Te \rangle$, определенным по (2) в зависимости от $[Te]$. Положение длинноволновой полосы соответствует связанному экситону I_1 с энергией связи 7.5–10 мэВ. Поскольку кристаллы однородны, т.е. весь кислород находится в узлах решетки, можно сопоставить эту полосу с экситоном, связанным на нейтральном изолированном кислородном акцепторе $[^{18}]$. При 300 К в спектре КЛ длинноволновая полоса пропадает, а сохраняется только свободный экситон твердого раствора $ZnSe\langle Te \rangle$. Изменение интенсивности свободного экситона от $[Te]/[O]$ при 80 и 300 К представлено на рис. 4 кривыми δ и δ' соответственно.

На рис. 4 видна эволюция излучения в краевой области кристаллов 3 группы. При $[Te]/[O] = 10^{-2}$ слабое краевое свечение имеет разрешающую структуру с LO -повторениями. Положение максимума бесфоновой линии соответствует 460–463 нм (EE_{462}). Исследование КЛ при 40 К для этих кристаллов выявляет помимо этой серии и более коротковолновую 455–456 нм $[^{17,18}]$. С увеличением $[Te]$ до 10^{19} см^{-3} свечение в краевой области спектра усиливается приблизительно на два порядка. При этом, по-видимому, усиливаются длинноволновые серии EE , исследованные в $[^9]$, поскольку максимум полосы при 80 К сдвигается до 495 нм. При 40 К максимум краевого свечения этих же кристаллов приходится на 470 нм.

Характерно для спектров КЛ $ZnSe\langle Te \rangle$ 3 группы с концентрацией кислорода 10^{19} см^{-3} также оранжевое свечение 630–635 нм. Однако интенсивность оранжевой полосы практически не изменяется с $[Te]/[O]$ при резком увеличении интенсивности $EE_{470-490}$ (рис. 4, кривые 7 и 10). Аналогичная зависимость интенсивности оранжевой полосы от $[Te]$ наблюдалась и в спектрах кристаллов, снятых при комнатной температуре, когда положение максимума полосы соответствует 640 нм.

Кроме того, при исследовании ИК области излучения кристаллов группы 3 обнаружена полоса 1300 нм (рис. 4). В спектрах исходных образцов, выращенных из расплава, она отсутствует, а наблюдаются полосы 800, 960 нм $[^{20,21}]$. Полоса 1300 нм возникает после термообработки в парах цинка и усиливается с возрастанием концентрации теллура в кристаллах (рис. 4, кривая 9). Определяющая роль термообработки в парах цинка и зависимость от величины давления паров цинка может свидетельствовать, что полоса 1300 нм обусловлена не теллуrom, а связана с собственными точечными дефектами V_{Se} . При этом в кристаллах с повышенной концентрацией кислорода $> 10^{20} \text{ см}^{-3}$ полоса 1300 нм не наблюдается (рис. 1, 2; рис. 4, кривая 1).

Для выяснения природы полосы 1300 нм сняты спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) и ее температурное гашение $I = f(T)$. Как оказалось, с повышением температуры от 80 до 200 К полоса испытывает слабое коротковолновое смещение (до 100 мЭВ) и при температуре больше 260 К не наблюдается. Энергия активации ее температурного гашения — 60 мЭВ. Из спектра ВФЛ (рис. 4, кривая б) следует, что полоса 1300 нм возбуждается через зону проводимости, но имеет и внутривозбуждение 1.6 эВ, а также имеет широкую полосу возбуждения в области примесной проводимости 550–470 нм.

В кристаллах с повышенной концентрацией кислорода и отношением $[Te]/[O] < 1$, обычно неоднородных в РЭМ, вероятность образования изолированных кислородных центров (и их комплексов с Те) меньше по сравнению с вероятностью возникновения скоплений и сопутствующих им центров оранжевого и зеленого свечения. Действительно, согласно исследованиям в РЭМ, неоднородные образцы (в которых число скоплений таково, что поля их деформаций перекрываются и усиливается оранжевое свечение) не содержат в спектре полосу 1300 нм (рис. 4, кривая 1).

В ряде работ, например [22], с присутствием теллура связывали зеленую полосу 550 нм, хотя позднее выяснено, что она типична для «чистого» ZnSe [23]. Среди исследованных нами образцов полоса в зеленой области спектра 550–560 нм наблюдалась при низком содержании теллура, но повышенной концентрации кислорода 10^{20} см^{-3} . Исследование температурной зависимости спектров КЛ [5] показало, что эта полоса наблюдается при тушении краевого свечения, а при $T > 250 \text{ К}$ гаснет с усилением оранжевой полосы. В кристаллах с $[Te] > [O]$ полоса 550–560 нм не наблюдалась, поэтому нет оснований связывать ее с теллуrom.

Зеленое свечение обычно сопутствует оранжевому, которое в литературе интерпретируется как самоактивированное SA. По литературным данным, полоса 550 нм возникает при многих видах радиационной обработки одновременно с оранжевой, в частности при легировании Na, N, Li, Ga, In, Al и др. [24–26]. Зеленое свечение, как и оранжевое, по-видимому, связано с какими-то кислородосодержащими комплексами, дающими более мелкие уровни (0.3 эВ), чем оранжевые SA-центры (0.6 эВ). Спектры ВФЛ согласуются с таким выводом. Возбуждение ФЛ полосы 550 нм осуществляется через зону проводимости (так же, как и ФЛ 635 нм). Кроме того, эти полосы возбуждаются в области 2.35 эВ для 550 нм и 2.25 эВ для 635 нм. Такая же спектральная зависимость определяет и спектр фотопроводимости этих кристаллов. Поведение зеленой полосы позволяет сопоставить ее SAL-люминесценции ZnS [27].

Как мы уже отмечали, для ZnSe(Te) описано возникновение полосы люминесценции 700–720 нм при большой [Te]. Мы не наблюдали эту полосу при варьировании [Te] в широких пределах ни на одном образце ни при 80 К, ни при 300 К. Согласно [12], полоса 700–720 нм может быть связана с присутствием межузельного кислорода в ZnSe и должна проявляться в селениде цинка, выращенном при избытке селена. Для выявления ее мы провели отжиг монокристаллов в парах компонентов (и Те). Спектры таких образцов приведены на рис. 5. Исходный образец

лигирован теллурам до $2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Содержание кислорода в кристаллах: $4.8 \cdot 10^{19}$ (1), $8.6 \cdot 10^{19}$ (2), $2.4 \cdot 10^{20}$ (3), $5.2 \cdot 10^{19}$ (3'), $1.3 \cdot 10^{20}$ (4) и $3.4 \cdot 10^{19}$ (4') см^{-3} .

Как видно из рис. 5, термообработка не привела к возникновению свечения 700–720 нм. Анализ других полос КЛ на сколах показал следующее. Во всех случаях после термообработки несколько увеличивается вклад экситонной люминесценции в общую светосумму; что свидетельствует об уменьшении общей дефектности кристалла. Вклад длинноволнового краевого свечения $EE_{470-490}$ во всех спектрах примерно постоянен. В результате отжига существенно изменяется коротковолновое краевое свечение EE_{462} . Оно усиливается в пределах порядка после термообработки в парах Se(Te) и уменьшается после термообработки в парах цинка. Отжиг в цинке образцов, предварительно обработанных в парах Se и Te, полностью гасит эту серию EE_{462} . Отжиг в парах цинка гасит также ИК свечение 800–960 нм. Зеленая и оранжевая полосы по своему вкладу в общую светосумму КЛ, исследованной на сколах, мало изменяются (рис. 5, кривые 2–4).

Согласно исследованиям в РЭМ сколов кристаллов, отжиг в парах Zn, Se и сложные отжиги приводят к укрупнению в 1.5–2 раза выделений, имевшихся в исходном образце, размером порядка 0.05 мкм в количестве 10^3 см^{-2} . В то же время в результате отжига в парах Te контраст на неоднородностях падает, происходит, видимо, гомогенизация образца. В целом термообработка не привела в объеме монокристалла к существенной перестройке сложившегося при росте ансамбля СТД, хотя разрушаются EE_{462} и ИК центры, увеличивается вклад комплексов.

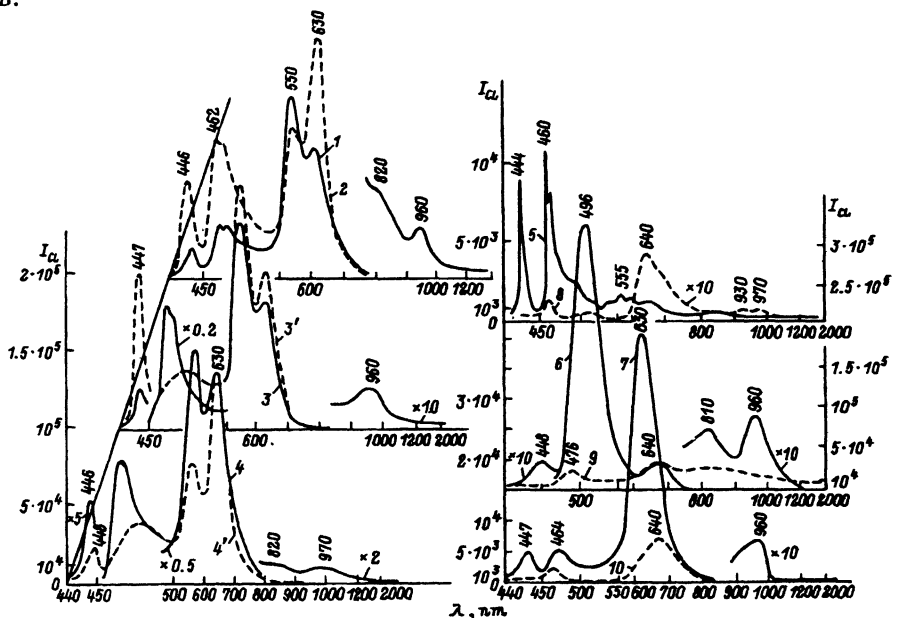


Рис. 5. Спектры КЛ ZnSe(Te) сколов кристалла: исходного (1) и отожженных в парах Zn (2), селена (3), последовательно Se и Zn (3'), теллура (4), последовательно Te и Zn — (4'); с поверхности тех же образцов, отожженных в парах Se — (5, 8), Te (6, 9) и Zn (7, 10), 1–7 при 80 К, 8–10 при 300 К.

Исследование КЛ на поверхности отожженных шайб выявило роль термообработки в парах компонентов более отчетливо. На рис. 5 приведены эти спектры КЛ при 80 (кривые 5-7) и 300 К (кривые 8-10). Как видно из рисунка, отжиг в парах Zn резко усиливает преимущественно оранжевое свечение 630 нм. В парах Te наблюдается столь же резкое усиление длинноволнового краевого свечения $EE_{470-490}$ (рис. 5, кривая 6). Судя по положению FE при 300 К содержание теллура в приповерхностном слое образца после отжига в парах Te достигает $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Спектры, снятые после стравливания поверхностного слоя толщиной более 2 мкм (образца, отожженного в Te), приближаются к спектрам сколов. По-видимому, в объеме диффундирует только цинк.

Отжиг в парах Se гасит как оранжевую, так и 496 нм полосу, сохраняя лишь коротковолновую часть спектра (экситонная полоса 444 нм и EE 459 нм).

В РЭМ обнаружено изменение поверхности отожженных шайб. Так, в парах Se поверхность кристалла становится губчатой из-за множества пор. Это, по-видимому, определяется выходом цинка из объема. Отжиг в парах Zn существенных изменений поверхности не дает, а в парах Te округление зерен свидетельствует о газовом травлении и перекристаллизации слоя.

Проведем некоторые обобщения по всем результатам с целью уточнения природы (или причин) возникновения основных полос КЛ $ZnSe(Te)$.

Как мы уже отмечали, усиление при легировании теллуrom свечения $ZnSe$ в краевой области спектра по данным $[1,6,9]$ связывается с локализацией экситона на кластерах теллура. Однако присутствие кислорода во всех кристаллах позволяет дать и другие объяснения. Кислород, как и теллур, может давать кластеры. Экситон на кислородных кластерах должен локализоваться с большей вероятностью, чем на $(Te)_n$. Кроме того, совместное вхождение при росте O и Te предполагает возможность образования ДАП или комплексов. Очевидно, что повышение взаимной растворимости примесей и их взаимная стабилизация существенно увеличивают вероятность образования и эффективность излучательной рекомбинации на таких центрах. Зависимость свечения кристаллов $ZnSe(Te)$ в краевой области спектра от присутствия кислорода косвенно подтверждается следующим. Согласно $[1,3,6]$, в системе $ZnSe-ZnTe$ наблюдается характерное уширение полос в краевой области спектра и размытие узколинейчатого экситонного спектра имеет место уже при 2% Te. В $[1]$ это объясняется локализацией экситона на теллуре в $ZnSe$. Такое же изменение спектра следовало бы ожидать и для второго соединения квазибинарной системы $ZnSe-ZnTe$, а именно $ZnTe$, легированного селеном. Этого не наблюдается почти до 40 (25)% Se, т.е. фактически до сдвига составов к $ZnSe(Te)$. Поэтому можно предположить, что на размытие спектров $ZnSe(Te)$ влияют кислородные полосы, спектрально расположенные в краевой области. В то же время в спектре $ZnTe$ кислородная полоса, смещенная в длинноволновую сторону на 400 мэВ $[28]$, выходит за пределы EE . Усиление длинноволнового краевого свечения $EE_{470-490}$ при увеличении $[Te]$ и отношения $[Te]/[O]$ до 5-10 особенно при сравнительно малых концентрациях кислорода (10^{19} см^{-3} в наших кристаллах) объясняется спецификой поведения кислорода. Действительно,

эти условия стабилизируют изолированные кислородные центры O_{Se} и соответствующие им комплексы. По-видимому, кислород может давать разные по глубине акцепторные уровни либо за счет образования комплексов с различными дефектами (в частности с Te), либо за счет образования парных центров $O_{Se}-O_{Se}$ с разными расстояниями между атомами по аналогии с $GaP(N)$, где дальние пары дают набор уровней, близких по глубине к уровню изолированных центров [28].

В связи с этим уширение полосы $ZnSe\langle Te \rangle$ в краевой области спектра можно объяснить перекрытием различных серий EE . Они образуются не только за счет различных кислородных акцепторов, концентрация и стабильность которых повышается при легировании Te , но и за счет множественности доноров: Zn_i , $(Te)_n$ (рис. 6).

В отличие от длинноволнового краевого свечения $EE_{470-490}$ оранжевое свечение усиливается при легировании теллуром с увеличением $[O]$ до 10^{20} см^{-3} и $[Te]/[O] < 1$. Вторым необходимым условием является присутствие доноров Zn_i . Действительно, оранжевое свечение усиливается и превалирует в кристаллах с отклонением от стехиометрии в сторону избытка цинка. Но даже при выполнении этих условий оранжевое свечение не наблюдалось нами в структурно-однородных кристаллах $ZnSe\langle Te \rangle$. По-видимому, оно связано с возникновением кислородосодержащих скоплений. Число таких скоплений в $ZnSe\langle Te \rangle$ возрастает за счет увеличения растворимости кислорода при росте и последующем распаде ограниченного твердого раствора $ZnSe\langle O \rangle$ в процессе охлаждения.

Сам факт легирования $ZnSe$ теллуром в присутствии кислорода при $[O] > [Te]$ не может объяснить причину усиления оранжевого свечения, если за него ответственны A -центры, включающие V_{Zn} (рис. 6) [29]. Проведенный нами расчет равновесия СДЛ в $ZnSe\langle Te, O \rangle$ показал [16], что теллур может увеличивать $[V_{Zn}]$ только при отсутствии кислорода. В присутствии кислорода и при $[O] > [Te]$ эти примеси входят совместно, а избыток кислорода компенсируется Zn_i . Введение в $ZnSe$ кислорода при $[O] > [Te]$ резко подавляет образование собственных акцепторов. Не может кислород в узлах решетки увеличивать $[V_{Zn}]$ и по причине объемного несоответствия. При избытке цинка, который способствует усилению оранжевого свечения, вакансии цинка также должны подавляться. Единственной причиной, приводящей к образованию

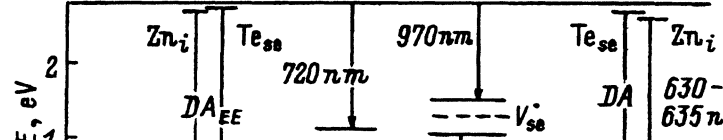


Рис. 6. Энергетическая диаграмма центров свечения в $ZnSe\langle Te \rangle$, $E_g = 2.814 \text{ eV}$ (80 K), A_{EE} — акцепторный уровень $D A_{EE}$: O_{Se} или $O_{Se}-D$, где D — дефект, компенсирующий O_{Se} . A_{OE} — акцепторный уровень A -центра оранжевого свечения.

вакансий, может являться распад твердого раствора $ZnSe(Te, O, Zn)$ с выделением цинка и кислорода в скопления. Возможен также частичный выход Te в скоплениях, как показано выше, хотя в отличие от кислорода, теллур обладая неограниченной растворимостью в $ZnSe$, не дает пересыщенный твердый раствор при охлаждении. Отсутствие краевого свечения в кристаллах с множественными неоднородностями согласуется с таким выводом, как и факт, что оранжевая полоса наблюдалась только в структурно-неоднородных кристаллах $ZnSe(Te, O, Zn)$.

В связи с этим дополнительно проведено исследование микроструктуры кристаллов в свете КЛ в РЭМ. Использование фильтров и ФЭУ чувствительных в красной области, позволило выделить область спектра КЛ 600–630 нм. Распределение МКЛ по поверхности свежего скола образца приведено на рис. 2, *d*. Видно, что образец имеет множественные темные кислородосодержащие выделения. При этом оранжевое свечение реализуется не в самих выделениях, а на участках кристалла, окружающих эти выделения. Участки матрицы, не имеющие выделений, слабо люминесцируют — темные в режиме КЛ. Светящиеся области занимают достаточно большую площадь скола.

При распаде пересыщенного твердого раствора количество дефектов может быть существенно выше, чем в равновесных условиях, учитывая, что исходная концентрация кислорода в кристаллах достаточно высокая. Избыточный цинк провоцирует начало распада твердого раствора $ZnSe(Te)$ при охлаждении.

Полученные данные подтверждаются результатами, полученными на хорошо изученной системе кремний–кислород. Как известно ^[30], в кремнии при выделении кислорода с образованием фазы SiO_2 имеет место несоответствие объемов. В результате большая по объему фаза SiO_2 вытесняет атомы кремния в междоузлия, т.е. способствует образованию СТД. В $ZnSe$ выделяющаяся фаза ZnO имеет объем меньший, чем объем матрицы. Это может приводить к насыщению областей, окружающих выделения, вакансиями. Присутствие теллура в таких кристаллах должно стабилизировать вакансии цинка в силу объемной и зарядовой компенсации.

Таким образом, наиболее вероятно предположить, что центры оранжевого свечения A_{OE} (рис. 6) соответствуют А-центрам ($V_{Zn}-Te_{Se}$), ($V_{Zn}-Zn_i$). Распад твердого раствора $ZnSe(O)$ с возникновением вакансий селена может быть причиной усиления и зеленого свечения. Так, по данным ^[31], полоса ФЛ 531 нм обусловлена внутрицентровым переходом возбужденное–основное состояние, а полоса ФЛ 810–830 нм — переходом зона проводимости–основное состояние V_{Se}^+ .

Рассматривая все кислородные центры во взаимодействии, можно объяснить и возникновение ИК свечения 1300 нм. Как уже отмечалось, легирование кристаллов $ZnSe$ теллуrom увеличивает содержание растворенного в них кислорода, который при $[Te] > [O]$ в однородных кристаллах присутствует не в скоплениях, а в твердом растворе (O_{Se} , комплексы с теллуrom). Термообработка в парах цинка способствует возникновению большого количества собственных глубоких доноров — вакансий селена. В таких условиях возможно образование донорно-акцепторных пар $V_{Se}-O_{Se}$, которые могут определять излучение 1300 нм (рис. 6). Результаты исследования спектров возбуждения ФЛ и температурного гашения полосы 1300 нм не противоречат этой модели.

- [1] А.Ю. Наумов, С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий и др. ФТТ, **29**, 377 (1987).
- [2] В.Д. Рыжиков. *Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^{II}B^{VI}. Получение, свойства, применение* (М., НИИТЭХИМ, 1989).
- [3] А.Ю. Наумов, С.А. Пермогоров, Т.Б. Попова и др. ФТП, **21**, 350 (1987).
- [4] В.Д. Рыжиков, В.И. Гаврюшин, А. Казлаускас и др. ФТП, **25**, 841 (1991).
- [5] Л.П. Гальчинецкий, И.А. Каретников, В.Е. Мащенко и др. ЖПС, **58**, 488 (1993).
- [6] A. Naumov, H. Stanzl. J. Appl. Phys., **74**, 6178 (1993).
- [7] О.В. Вакуленко, В.С. Лысый, О.П. Мельничук и др. ЖПС, **53**, 673 (1990).
- [8] J.D. Cuthbert, D.G. Thomas. J. Appl. Phys., **39**, 1573 (1968).
- [9] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, 1984).
- [10] A. Abdel-Kaden, F.J. Bryant, J.H.C. Hogg. Phys. St. Sol., **81**, 333 (1984).
- [11] И.В. Акимова, А.В. Ахенян, В.И. Козловский и др. ФТТ, **27**, 1734 (1985).
- [12] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков и др. *Селенид цинка. Получение и оптические свойства* (1992).
- [13] М.К. Шейнкман, И.Б. Ермолович, Г.Л. Беленький. ФТП, **10**, 2628 (1968).
- [14] В.С. Зимогорский, Н.К. Морозова, Н.А. Караванов. *Новости ИАИ. Информ. бюл.*, **1**, 21 (1989).
- [15] Е.К. Лисецкая, Автореф. канд. дис. (Харьков, 1990).
- [16] Н.К. Морозов, Л.Д. Назарова, К.Н. Бутнев. *Тез. докл. 1 междунар. конф. по материаловедению алмазоподобных полупроводников* (Черновцы, 1994) т. 1, с. 115.
- [17] М.П. Кулаков, В.Д. Негрий. Неорг. матер., **26**, 2280 (1990).
- [18] K. Akimoto, T. Miyajima. Y. Mori. Phys. Rev. B, **39**, N5, 3138 (1989).
- [19] K. Akimoto, H. Okuyama, M. Tkeda, Y. Mori. Appl. Phys. Lett., **60**, 91 (1992).
- [20] F.J. Bryant, P.S. Manning. J. Physica C, **5**, 1914 (1972).
- [21] А.П. Оконечников, В.М. Лифенко, И.Н. Кассандров, Ф.Ф. Гаврилов. ЖПС, 1994 (в печати).
- [22] D. Lee, A. Mysyrowicz, A.V. Nurmikko. Phys. Rev. Lett., **58**, 1475 (1987).
- [23] S. Fujita, A. Tanade, T. Kinoshita. J. Cryst. Growth, **101**, 48 (1990); J. Cryst. Growth, **101**, 91 (1990).
- [24] М.Е. Агельманов, А.Н. Георгобиани, З.П. Илюхина и др. Неорг. матер., **25**, 731 (1989).
- [25] M. Migita, A. Taïke, M. Shiiki. J. Cryst. Growth, **101**, 835 (1990); J. Cryst. Growth, **101**, 425 (1990); J. Cryst. Growth, **101**, 305 (1990).
- [26] M. Yamaguchi, A. Yamamoto, M. Kondo. J. Appl. Phys., **48**, 5237 (1977).
- [27] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* (1987).
- [28] D.J. Thomas, J.J. Hopfield, G.J. Frosch. Phys. Rev. Lett., **15**, 857 (1965).
- [29] K.M. Lee, Le Si Dang, G.D. Watkins. In: *Defects and Irradiation Effects in Semiconductors 1980* [Inst. Phys. Conf. Ser. №59 (London, 1981) p. 353].
- [30] В.В. Батавин, З.Ф. Сальник. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **18**, 185 (1982).
- [31] В.Н. Мартынов, Е.С. Волкова, В.И. Гринев. *Тез. докл. 1 междунар. конф. по материаловедению алмазоподобных и галькогенидных полупроводников* (Черновцы, 1994) т. 1, с. 157.

Редактор В.В. Чалдышев

Oxygen in the ZnSe:Te luminescence

*N.K.Morozova, L.D.Nazarova, I.A.Karetnikov, V.G.Galstyan,
L.P.Galchinetskii, L.P.Ryzhikov, O.P.Golovanova*

Moscow Power Engineering Institute, 105835 Moscow

It has been found that Te-doping increases oxygen solubility in ZnSe(Te) single crystals grown from the melt. This determines their optical properties. Taking into account the effect of oxygen and intrinsic point defects (IPO), we discuss the nature of luminescence centres in ZnSe(Te) (bands BE, 470–490, 550, 635, 720 and 1300 nm).
