

Влияние сверхстехиометрических компонентов на спектрально-кинетические характеристики люминесценции изовалентно легированных кристаллов ZnSe

© О.В. Вакуленко, В.Н.Кравченко, В.Д. Рыжиков, В.И. Силин, Н.Г. Старжинский

Киевский университет им. Тараса Шевченко, Физический факультет.
252127 Киев, Украина

(Получена 22 апреля 1996 г. Принята к печати 20 марта 1997 г.)

В интервале температур $T = 80 \div 500$ К исследованы спектрально-кинетические характеристики рентгенолюминесценции кристаллов ZnSe, легированных Zn, Se и Te в процессе роста и отожженных (или неотожженных) в парах Zn. Для кристаллов ZnSe, выращенных из шихты стехиометрического состава или с примесью халькогенов, свойственны минимальный уровень послесвечения, а также резкое возрастание интенсивности РЛ и смещение ее максимума из инфракрасной области в красную после их отжига в цинке. Кристаллы ZnSe, выращенные из шихты, содержащей избыток Zn, имеют относительно низкий выход РЛ при значительном уровне послесвечения. Предполагается, что при выращивании кристаллов, активированных Te, в них генерируются термодинамически устойчивые комплексы $V_{Zn}Te_{Se}$, являющиеся центрами излучательной рекомбинации. Введение избытка Zn в исходную шихту приводит к уменьшению концентрации V_{Zn} и, следовательно, центров излучательной рекомбинации.

Показано, что при концентрациях свободных электронов $n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ зависимость времени послесвечения τ от n может быть описана в рамках модели излучательной рекомбинации через один примесный уровень, а при $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ наблюдается уменьшение τ с ростом n , которое не может быть объяснено в рамках этой простой модели. Предполагается, что в кристаллах с $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$, полученных в результате длительного отжига в парах Zn, формируются центры излучательной рекомбинации нового типа.

Оптические и электрические свойства кристаллов селенида цинка во многом могут определяться, даже при наличии сторонних примесей, типом и концентрацией собственных точечных дефектов решетки (СТДР) [1,2]. В работах [3–5] теоретически обоснованы и реализованы принципы целенаправленного управления люминесцентными свойствами селенида цинка путем введения изовалентной примеси Te, что позволило получить материал, во многом превосходящий традиционные сцинтилляторы [6]. С учетом обнаруженного определяющего влияния ансамбля СТДР на сцинтилляционные процессы представляет интерес изучение влияния на механизм люминесценции кристаллов ZnSe(Te) избытка собственных компонентов (Zn, Se, Te), вводимых в сырье при синтезе этого материала.

1. Образцы и техника экспериментов

Исследовались кристаллы ZnSe, выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера, под давлением ≤ 60 атм. аргона. Во всех опытах использовалась одна и та же партия шихты селенида цинка, прошедшая вакуумную термообработку для уменьшения концентрации сторонних примесей и непрореагировавших компонентов [7]. Избыточные компоненты Zn, Se и легирующая примесь Te вводились в шихту в концентрации 2 вес%. После роста термообработка кристаллов проводилась в парах Zn (24 ч, 1290 К, 1 атм) или в жидком цинке (24–72 ч, 1000 К) [8].

Контроль элементного состава образцов осуществлялся методами рентгенолюминесцентного и химического

анализа. Содержание кислородосодержащих примесей составляло ≤ 0.1 вес%, углерода — $5 \cdot 10^{-4}$ вес% и других сторонних примесей не более 10^{-5} вес%. Содержание в кристаллах активатора Te, а также избытка цинка и селена приведено в таблице.

Спектральные характеристики люминесценции кристаллов изучались с помощью измерительно-вычислительного комплекса КСВУ-23, в качестве источника возбуждения использовался рентгеновский излучатель "РЕИС-И". Кинетика люминесценции исследовалась на специализированном измерительно-вычислительном комплексе [9]. При измерениях уровня послесвечения η образцы облучались рентгеновским источником "РАПАН-160/200" (W — анод, 160–200 кВ, 0.1–0.5 мА, $t_{IMP} = 2$ с), а при измерениях времени высвечивания τ — рентгеновским источником "Мира-2Д" ($h\nu \leq 200$ кэВ, $t_{IMP} \leq 10$ нс). Уровень послесвечения определялся как отношение интенсивности люминесценции $I(t)$ через $t = 10$ мс после возбуждения к максимальному ее значению I_M , умноженное на 100%. За время высвечивания принималось время, за которое интенсивность люминесценции уменьшалась в e раз после прекращения возбуждения.

2. Экспериментальные результаты

Основные характеристики люминесценции, измеренные при 300 К: положение максимума в спектре свечения λ_M , время высвечивания τ и уровень послесвечения η кристаллов селенида цинка, прошедших различные виды

Спектрально-кинетические характеристики кристаллов ZnSe с изовалентными примесями при 300 К

№	Кристалл	λ_M , нм	τ , мкс	η , % через 10 мс	I_{XL} , отн. ед.
A1	ZnSe	620	< 1	2	1
A2	ZnSe:Zn	628	55	17	12
A3	ZnSe(Se ⁰)	870	< 1	25	1.4
A4	ZnSe(Se ⁰):Zn	625	90	< 0.05	150
A5	ZnSe(Zn ⁰)	617	270	20	0.3
A6	ZnSe(Zn ⁰):Zn	625	220	23	2
A7	ZnSe(Te ⁰)	830	30	5	0.7
A8	ZnSe(Te ⁰):Zn	635	80	< 0.05	320
B1	ZnSe(Te ²⁻)	890	26	12	83
B2	ZnSe(Te ²⁻):Zn	640	100	< 0.05	980
B3	ZnSe(Te ²⁻ , Zn ⁰)	620	550	7	45
B4	ZnSe(Te ²⁻ , Zn ⁰):Zn	630	> 5000	31	28
B5	ZnSe(Te ²⁻ , Se ⁰)	850	70	5	75
B6	ZnSe(Te ²⁻ , Se ⁰):Zn	640	180	< 0.05	610
B7	ZnSe(Te ²⁻ , Te ⁰)	880	280	21	102
B8	ZnSe(Te ²⁻ , Te ⁰):Zn	640	140	< 0.05	820
B9	ZnSe(Te ²⁻):Zn*	595	≤ 3	< 0.05	580

Примечание. *Кристаллы B9 получены путем длительной термообработки кристаллов B1 в цинке.

термообработки, приведены в таблице. В скобках обозначена примесь, вводимая в шихту, через двоеточие — среда отжига образцов. Обозначения Zn⁰, Se⁰, Te⁰ соответствуют легированию элементарными компонентами, Te²⁻ — теллуридом цинка.

До отжига в цинке только в трех из восьми выбранных для исследования кристаллах, а именно в образцах A1, A5 и B3, максимум в спектре рентгенолюминесценции (РЛ) расположен в красной области. В остальных пяти образцах — A3, A7, B1, B5, B7 — до отжига доминирует полоса с максимумом в ИК области спектра, а после отжига максимум РЛ перемещается в красную область. При этом значительно возрастает интенсивность РЛ (I_{XL}) и уменьшается уровень послесвечения.

Кристаллы, выращенные из шихты, содержащей избыток Zn, менее чувствительны к отжигу в Zn. Так, в результате процесса A5 → A6 интенсивность РЛ возрастает в 6–7 раз, тогда как процесс A3 → A4 дает выигрыш в I_{XL} более чем в 100 раз. А в случае перехода B3 → B4 имеет место обратный результат: уменьшение I_{XL} при значительном возрастании τ и η .

При $T = 80$ К в спектрах большинства исследованных кристаллов доминирует широкая полоса с максимумом в области $\lambda_M = 620$ –640 нм. Исключением являются нелегированные кристаллы типа A1 и производные от них образцы A2 (т.е. отожженные в Zn), в спектрах которых преобладает полоса в $\lambda_M = 560$ нм. К разряду исключительных принадлежит также кристалл B4 с $\lambda_M \approx 500$ нм (рис. 1, а), который к тому же имеет относительно большое время высвечивания.

Для кристаллов B2 характерна очень высокая температурная стабильность I_{XL} и наличие только одной

примесной полосы РЛ во всей области $T = 4.2$ –350 К, а также наличие интенсивного прикраевого излучения (см. рис. 1, а). Эти результаты согласуются с описанными в [10].

Добавка в шихту ZnSe + ZnTe избытка Zn (кристаллы B3 и B4) приводит к значительной термической нестабильности полос РЛ, отсутствию прикраевого излучения и очень затянутой кинетике свечения.

Для кристаллов B9, которые получены путем длительной термообработки образцов типа B1 в цинке при $T = 1000$ К, характерен необычный для кристаллов ZnSe(Te) спектр стационарной РЛ при 300 К — с $\lambda_M = 595$ нм (рис. 1, б) и быстрая кинетика затухания при отсутствии послесвечения и прикраевого излучения. С ростом температуры от 80 до 500 К для этих кристаллов обнаружена двойная инверсия доминирующей полосы РЛ: в диапазоне 80–100 К максимум РЛ расположен в области 620–630 нм, в диапазоне 110–350 К — при 595 нм, и в диапазоне 400–500 К — снова в области 620–630 нм. Кроме того, при $T < 130$ К в спектрах РЛ образцов B9 наблюдается инфракрасная (ИК) полоса излучения ($\lambda_M \approx 880$ нм). Вышеотмеченные особенности температурной перестройки спектра РЛ связаны с различными температурными зависимостями интенсивности излучения в максимумах каждой из названных полос (рис. 2). Интенсивность полосы с $\lambda_M = 630$ нм с повышением T от 80 К уменьшается с энергиями активации термогашения $\varepsilon_T = 0.05, 0.12$ и 0.6 – 0.7 эВ на температурных участках 80–100, 100–400 и 450–500 К соответственно; интенсивность полосы с $\lambda_M = 595$ нм при повышении T от 80 до 220 К увеличивается, а при более высоких температурах — уменьшается с $\varepsilon_T = 0.5$ эВ; интенсивность ИК полосы монотонно убывает с ростом температуры и исчезает при $T \approx 120$ К.

3. Обсуждение результатов

По совокупности физико-химических и оптоэлектронных свойств изученные кристаллы селенида цинка можно разделить на две группы: 1) кристаллы, выращенные из шихты стехиометрического состава или с примесью халькогенов, и 2) кристаллы, полученные из шихты, содержащей избыток цинка. Для первой группы до отжига в парах свойственно преобладание в спектрах РЛ ИК полосы, наличие полосы поглощения в области 500–550 нм, а после отжига — резкое возрастание интенсивности РЛ, смещение максимума РЛ в область 630–640 нм и минимальный уровень послесвечения. Формирование центров РЛ в данной группе кристаллов происходит в соответствии с моделью, предложенной в работах [3,4]: при выращивании кристаллов, активированных Te, в них генерируются вакансии цинка V_{Zn} , причем комплексы ($V_{Zn}Te_{Se}$) являются термодинамически устойчивыми даже при последующем отжиге кристаллов ZnSe(Te) в цинке, а также являются центрами селективного поглощения в области 500–550 нм и излучательной рекомбинации.

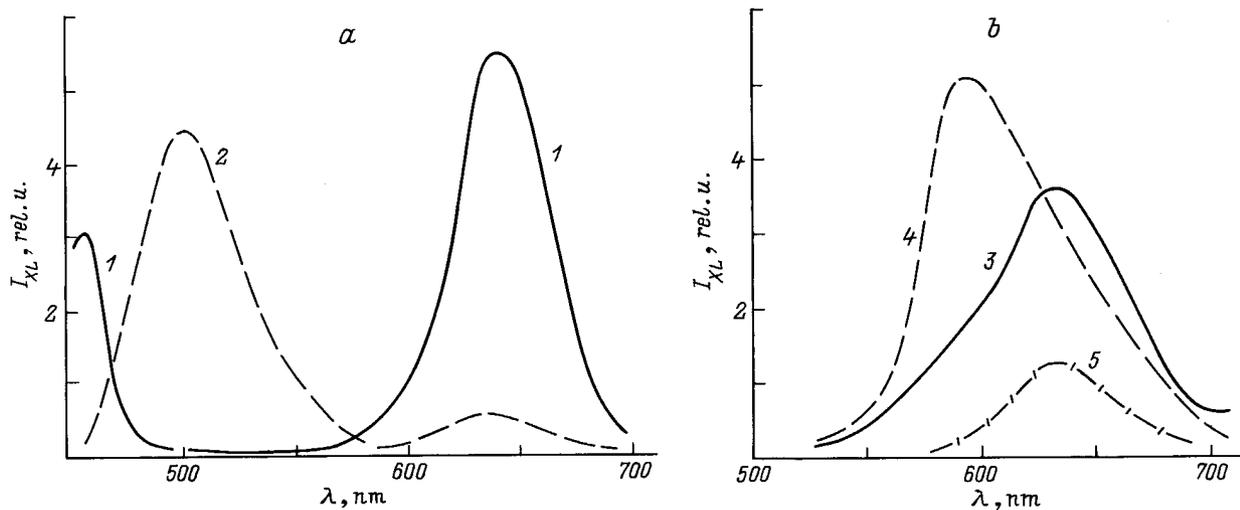


Рис. 1. Спектры РЛ кристаллов: 1 — B2, 2 — B4 при $T = 80$ К (а) и кристалла B9 при T , К: 3 — 80, 4 — 300, 5 — 470 (б).

Для второй группы кристаллов свойственны отсутствие селективных полос поглощения в области 470–1500 нм и ИК полос в спектрах РЛ, значительный уровень послесвечения и очень низкий выход РЛ, что можно объяснить следующим. Введение избытка Zn в исходную шихту приводит к тому, что в условиях выращивания в автоклаве, т.е. при температурах, достигающих 1900 К, и избыточных давлениях в десятки атмосфер данная сверхстехиометрическая компонента может входить в решетку кристалла, заполняя вакансии в узлах катионной подрешетки и препятствуя формированию комплексов типа $(V_{Zn}TeSe)$, и более того — вызывать генерацию вакансий в анионной подрешетке V_{Se} (и межузельных Se_I), образующих в запрещенной зоне глубокие донорные уровни с $E_a = 0.3–0.45$ эВ [11].

В такого рода кристаллах, обычно высокоомных, должна иметь место значительная пространственная неоднородность электрических и оптических параметров, вызванная флуктуационным потенциалом примеси [12]. Последний, как известно [13], обуславливает долговременную, так называемую "замороженную" фотопроводимость в полупроводнике. В этом, как нам кажется, причина затянутой кинетики затухания РЛ в образцах B3 и B4.

В подтверждение вышесказанному в образцах второй группы нами обнаружены нелинейные вольт-амперные характеристики типа варисторных.

Отсутствие призрачного излучения также можно объяснить влиянием флуктуационного потенциала примеси, который вызывает пространственное разделение зарядов в возбужденных электронно-дырочных парах [14], препятствуя образованию экситонов или прямой зонной рекомбинации.

Относительно временных характеристик люминесценции исследованных образцов заметим следующее. Известно, что в кристаллах n -типа со средней высокой проводимостью время высвечивания (τ) обусловлено

двумя основными факторами: временем захвата дырки на центр рекомбинации (τ_p) и временем рекомбинации электрона (свободного или донорного) со связанной дыркой (τ_n). В условиях, когда $\tau_p \ll \tau_n$, время высвечивания $\tau \approx \tau_n$. Величина τ_n , очевидно, обратно пропорциональна полной концентрации свободных электронов n , которая равна сумме двух концентраций: темновой (n_0) и неравновесной (n_1). При достаточно больших значениях n_0 можно принять $n \approx n_0$, так что $\tau \sim (n_0)^{-1}$. В соответствии с этим, на рис. 3 мы имеем прямую в зависимости $\ln(\tau^{-1})$ от $\ln(n_0)$ при $n \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

При $n_0 > 10^{15} \text{ см}^{-3}$ уменьшение τ с ростом n_0 ограничивается, по-видимому, величиной τ_p , которая определяется концентрацией центров захвата-рекомбинации (N). Как видно из рис. 3, в пределах $10^{15} \leq n_0 \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ время τ остается практически неизменным, что может свидетельствовать о постоянстве N в этих образцах. В

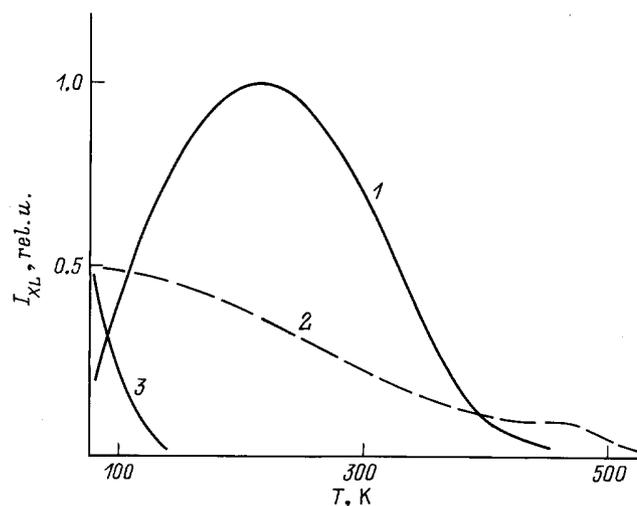


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности полос РЛ кристаллов B9 с λ_M , нм: 1 — 595, 2 — 630, 3 — 880.

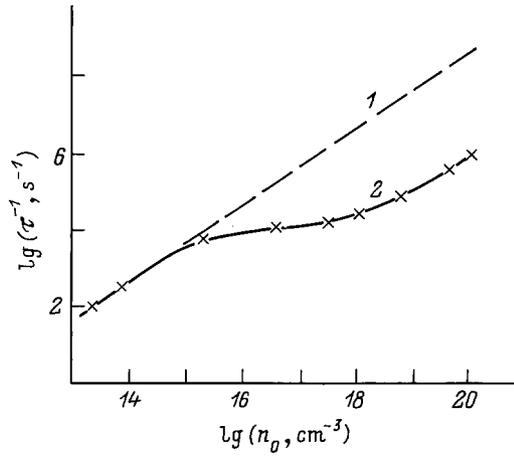


Рис. 3. Зависимость времени высвечивания τ от концентрации n_0 свободных носителей: 1 — теория, 2 — эксперимент на кристаллах ZnSe(Те).

независимости N от n_0 нет ничего необычного, поскольку концентрация основных центров рекомбинации задается, как мы уже отмечали, концентрацией V_{Zn} , а последняя определяется условиями роста кристалла, тогда как последующий отжиг образцов в Zn, завершающий формирование центров излучательной рекомбинации, определяет величину n_0 , которая при одних и тех же значениях концентраций вакансий Zn может меняться в широких пределах.

С целью более подробного описания рекомбинации неравновесных носителей зарядов в низкоомных образцах ZnSe n -типа (отожженных в цинке) рассмотрим простейшую схему электронных переходов с одним уровнем рекомбинации (E_a). Соответствующие кинетические уравнения будут иметь следующий вид:

$$dp/dt = g - C_p p(N - p_a), \quad (1)$$

$$dp_a/dt = C_p p(N - p_a) - C_n n p_a. \quad (2)$$

Здесь g — темп генерации электронно-дырочных пар при межзонном возбуждении, p — концентрация неравновесных свободных дырок в валентной зоне, p_a — концентрация локализованных на центрах рекомбинации неравновесных дырок, $C_{p,n}$ — коэффициенты захвата дырок или электронов, соответственно, на примесный центр. Остальные обозначения уже встречались в тексте. Интенсивность люминесценции $I_{XL} = C_n n p_a$.

В условиях неравенства $p_a \ll N$ решение системы (1)–(2) дает

$$p_a(t) = \frac{P_\infty}{\tau_p/\tau_n - 1} e^{-t/\tau_p} + \left[(p_a)_\infty - \frac{P_\infty}{\tau_p/\tau_n - 1} \right] e^{-t/\tau_n}, \quad (3)$$

где P_∞ , $(p_a)_\infty$ — стационарные (начальные) концентрации неравновесных свободных и локализованных дырок соответственно; $\tau_n = 1/nC_n$, $\tau_p = 1/C_p N$.

Как видно из (3), закон затухания люминесценции в общем случае не является экспоненциальным. Рассмотрим два частных случая. При $\tau_p \gg \tau_n$ доминировать будет первый член в правой части выражения (3), т.е. время затухания люминесценции будет определяться концентрацией центров рекомбинации. Для случая $\tau_p \ll \tau_n$ имеем $p_a(t) \sim \exp(-t/\tau_n)$, т.е. кинетика люминесценции определяется концентрацией свободных электронов.

Итак, предложенная схема электронных переходов позволяет объяснить поведение τ при $n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Однако при $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ время высвечивания снова уменьшается в ростом n . Это может означать, что в сильно легированных кристаллах или же формируются центры захвата-рекомбинации нового типа, или же каким-то образом видоизменяется форма электронного трека, возбужденного квантом рентгеновского излучения.

Еще одна возможная причина уменьшения времени высвечивания РЛ с ростом темновой концентрации электронов — это влияние безызлучательных переходов типа оже-процессов, когда энергия рекомбинирующего электрона передается другому свободному электрону (третьей частице), который благодаря этому становится "горячим" [13]. Оже-процессы на свободных носителях становятся существенными только при высоких концентрациях последних, что мы и имеем в данном случае. К тому же интенсивность РЛ кристалла B9 ниже, чем интенсивность РЛ родственного ему кристалла B2, так что роль безызлучательных переходов в случае кристалла B9 более существенна. В пользу оже-процессов может свидетельствовать и отсутствие прикраевого излучения в наиболее низкоомных кристаллах.

Что же касается предположения о формировании центров рекомбинации нового типа при больших концентрациях свободных электронов, то оно подтверждается тем, что в наиболее низкоомном кристалле B9 наблюдается аномальный спектр РЛ с $\lambda_M = 595 \text{ нм}$ при $T = 300 \text{ К}$ с аномальной температурной зависимостью интенсивности свечения. Полоса с $\lambda_M = 595 \text{ нм}$ наблюдалась также в низкоомных кристаллах ZnSe:Zn ($n > 10^{19} \text{ см}^{-3}$), полученных после длительного отжига стехиометрических образцов в жидком цинке [15]. Исходя из предпосылок об образовании новых центров можно высказывать некоторые предложения относительно их структуры. Скорее всего новый центр будет иметь такой состав: $V_{Zn}^{2-} \text{Te}_{Se} (\text{Zn}_I^+)_n$, где $n \geq 2$. Атом Те, замещающий атом Se, играет в данном комплексе роль стабилизатора вакансий V_{Zn} , не давая атомам Zn занять пустые узлы. Итак, мы имеем комплекс $V_{Zn}^{2-} \text{Te}_{Se}$, окруженный двумя или большим числом межузельных атомов цинка. Такой центр будет иметь отталкивающий барьер для дырки и малую вероятность ее захвата при низких температурах. С ростом температуры вероятность захвата дырки резко возрастает и, как результат, увеличивается интенсивность высвечивания в полосе в $\lambda_M = 595 \text{ нм}$.

Заключение

Кристаллы ZnSe, выращенные из шихты стехиометрического состава или с примесью халькогенов, и кристаллы, выращенные из шихты, содержащей избыток цинка, существенно различаются по своим спектрально-кинетическим люминесцентным характеристикам, что указывает на доминирующую роль собственных дефектов решетки в формировании центров излучательной рекомбинации в этом материале.

Значительное изменение параметров рентгенолюминесценции кристаллов после их длительного отжига в цинке связано, по-видимому, с формированием центров рекомбинации нового типа, характеризующихся аномальной температурной зависимостью интенсивности люминесценции.

Экспериментальная зависимость времени высвечивания от концентрации свободных электронов в кристаллах ZnSe *n*-типа может быть интерпретирована в рамках модели рекомбинации через один примесный уровень, а также существенной ролью оже-процессов при высоких концентрациях свободных носителей.

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$* (М., Наука, 1986) с. 72.
- [2] В.Д. Рыжиков. *Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$. Получение, свойства, применение* (М., НИИТЭХИМ, 1989).
- [3] В.Д. Рыжиков, Э.Ф. Чайковский. Изв. АН СССР. Сер. физ., **43**, 1150 (1979).
- [4] В.Д. Рыжиков. *Высокоэффективные полупроводниковые сцинтилляционные детекторы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$* (М., НИИТЭХИМ, 1984).
- [5] В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. УФЖ, **33**, 818 (1988).
- [6] В.Д. Рыжиков. *Разработка автоматических систем контроля радиационной безопасности АЭС на базе детекторов нового поколения "сцинтиллятор-фотодиод"* (Харьков, ВНИИМ, 1990) с. 3.
- [7] Э.Я. Мелликов, Я.В. Хийе, П.Л. Кукк, И.В. Карпенко. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **18**, 363 (1982).
- [8] В.И. Силин, Н.Г. Старжинский, М.Ш. Файнер. Орг. и неорг. матер., № 26, 7 (1990).
- [9] С.М. Игнатов, В.Д. Рыжиков, В.И. Силин, Н.Г. Старжинский, Ю.А. Яковлев. Орг. и неорг. матер., № 26, 14 (1990).
- [10] H.L. Oczkowski. Phys. St. Sol. (a), **68**, 199 (1981).
- [11] S. Kishida, K. Matsuura, H. Nagase, H. Mori, F. Takeda, I. Tsurumi. Phys. St. Sol. (a), **95**, 155 (1986).
- [12] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [13] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [14] V.B. Sandomirskii, A.G. Zhdan, M.A. Messerer, I.B. Gurlyayev, Ya.A. Pyasta, A.S. Darevskii. Sol. St. Electron., **16**, 1097 (1973).
- [15] V.D. Ryzhikov, V.I. Silin, N.G. Starzhinsky. Nucl. Tracks Radiat. Meas., **21**, 53 (1993).

Редактор В.В. Чалдышев

The influence of super-stoichiometric components on spectral-kinetic characteristics of the luminescence of isovalent impurity doped ZnSe crystals

O.V. Vakulenko, V.N. Kravchenko, V.D. Ryzhikov, V.I. Silin, N.G. Starzhinskii

Taras Shevchenko Kiev University,
252127 Kiev, the Ukraine