

# Фотолюминесценция кристаллов $n$ -ZnSe, легированных донорной и акцепторной примесями из солевого расплава LiCl

© Г.Н. Иванова, В.А. Касиян, Д.Д. Недеогло

Молдавский государственный университет,  
2009 Кишинев, Молдова

(Получена 7 февраля 1997 г. Принята к печати 20 марта 1997 г.)

В интервале температур от 82 до 420 К исследованы спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) монокристаллов  $n$ -ZnSe, отожженных в расплаве LiCl. Установлено, что такая термообработка кристаллов существенно уменьшает интенсивность полос длинноволнового свечения и усиливает краевое излучение. Спектр возбуждения длинноволновых полос фотолюминесценции содержит несколько максимумов вблизи края фундаментального и примесного поглощения. Показано, что сложная структура спектров возбуждения люминесценции обусловлена перелокализацией неравновесной дырки с мелкого акцептора на более глубокий оже-процессом с участием носителей, локализованных на этих центрах.

Задачи современной оптоэлектроники требуют разработки приборов, работающих в сине-голубой области спектра. Перспективным материалом для этих целей является селенид цинка. Однако в спектре фотолюминесценции (ФЛ) нелегированного  $n$ -ZnSe наряду с краевой люминесценцией наблюдаются интенсивные длинноволновые широкие полосы излучения. В связи с этим возникает проблема идентификации центров свечения, ответственных за эти полосы, и поиска легирующих примесей, способных уменьшить число центров длинноволнового свечения и повысить интенсивность высокотемпературного краевого излучения ZnSe. Поскольку центрами длинноволнового свечения в ZnSe, как правило, являются собственные дефекты ( $V_{Zn}$ ) или такие примеси, как Cu, Ag, Au, создающие глубокие акцепторные центры, проблема увеличения интенсивности краевого излучения может быть решена посредством уменьшения центров такого типа в процессе легирования кристаллов мелкими акцепторными и донорными примесями.

## Легирование образцов и условия эксперимента

В качестве способа одновременного легирования кристаллов  $n$ -ZnSe мелкими примесями донорного ( $Cl_{Se}$ ) и акцепторного ( $Li_{Zn}$ ) типа нами был использован низкотемпературный (750°C) отжиг их в расплаве соли LiCl. Отжиг производился в откаченных ампулах в течение от 6 до 100 ч. По окончании отжига ампулы резко охлаждались до комнатной температуры. Известно [1], что расплав соли LiCl является типичной ионной жидкостью ( $Li^+$  и  $Cl^-$ ) с очень высокой электропроводностью ( $6.308 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Следует ожидать, что в процессе отжига кристаллов  $n$ -ZnSe в расплаве соли LiCl ионы лития и хлора, диффундируя в кристалл, будут внедряться в узлы цинковой и селеновой подрешеток, соответственно создавая донорные ( $Cl_{Se}$ ) и акцепторные ( $Li_{Zn}$ ) центры.

В интервале температур от 82 до 420 К исследовались спектры ФЛ исходного и легированных кристаллов. ФЛ возбуждалась излучением лазера ЛГИ-21 длиной волны

337 нм. При 82 К исследовались также спектры возбуждения люминесценции (СВЛ). Исследования спектров ФЛ и СВЛ проводились с использованием монохроматора МДР-23 с линейной дисперсией  $14 \text{ \AA/мм}$  в области длин волн от 440 до 700 нм.

## Экспериментальные результаты

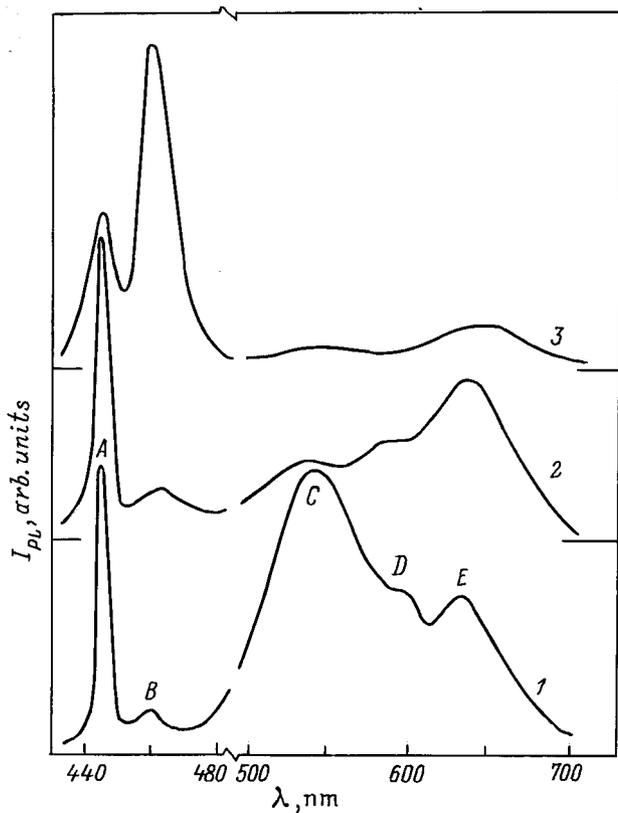
Спектр ФЛ нелегированного кристалла  $n$ -ZnSe при 82 К приведен на рис. 1 и состоит из равных по интенсивности полос  $A$  (445 нм) и  $C$  (540 нм). На длинноволновом спаде полосы  $C$  наблюдается слабая в виде перегиба полоса  $D$  (600 нм) и четко выраженная полоса  $E$  (635 нм). Минимальной интенсивностью обладает полоса  $B$ .

Непродолжительный отжиг в течение 6 ч исходных кристаллов в расплаве соли LiCl сильно уменьшает интенсивность полосы  $C$  (рис. 1, кривая 2), смещает максимум полосы  $E$  к 640 нм, более четко выделяет полосу  $D$ , не изменяя ее спектрального положения. Полосы  $A$  и  $B$  ФЛ при этом не претерпевают каких-либо изменений.

Более длительный отжиг (100 ч) кристаллов приводит к сильному росту интенсивности полосы  $B$  краевого излучения и смещению ее максимума к 456 нм (рис. 1, кривая 3). Эта полоса становится доминирующей в спектре ФЛ. Ее интенсивность вдвое превышает интенсивность наиболее коротковолновой полосы  $A$  на фоне исчезающе малых интенсивностей более длинноволновых полос ФЛ. Максимум полосы  $E$  смещается к 649 нм.

Таким образом, отжигая длительное время кристаллы  $n$ -ZnSe в расплаве соли LiCl, можно в значительной степени уменьшить интенсивность длинноволнового излучения и усилить краевое излучение.

Спектры возбуждения длинноволновых полос ФЛ нелегированного кристалла  $n$ -ZnSe при 82 К приведены на рис. 2 (кривые 1–3). Характерной особенностью этих спектров является наличие нескольких полос возбуждения вблизи края фундаментального поглощения. Так, например, СВЛ полосы  $E$  неотожженного кристалла



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции неотожженных (1) и отоженных в расплаве соли LiCl (2, 3) кристаллов *n*-ZnSe.  $T = 82$  К. Время отжига, ч: 2 — 6, 3 — 100.

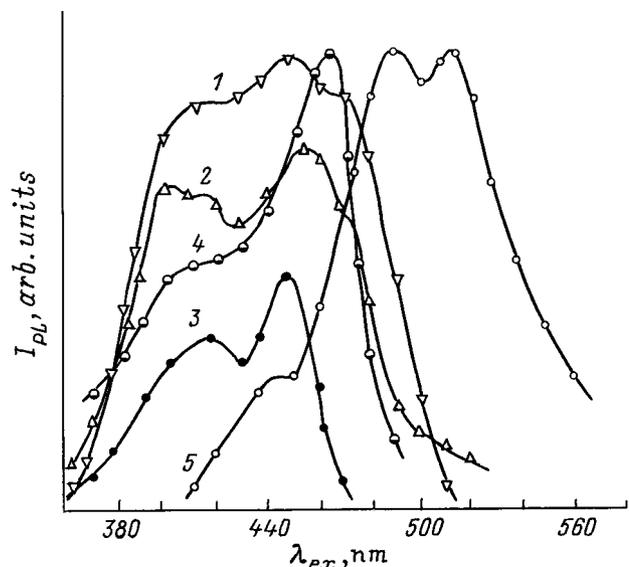
состоит из трех полос с максимумами при 420, 445 и 470 нм. СВЛ полосы *D* имеет примерно такую же структуру, а в СВЛ полосы *C* присутствуют только две полосы с максимумами при 420 и 450 нм. В СВЛ полосы *E* легированных кристаллов ZnSe:LiCl доминируют полосы, обусловленные возбуждением примесных уровней. Так, в СВЛ полосы *E* кристаллов, отоженных в течение 6 ч, примесный максимум наблюдается при 470 нм (рис. 2, кривая 4). Отжиг в течение 100 ч приводит к еще большему смещению СВЛ полосы *E* в область примесного возбуждения и появлению двух новых полос с максимумами при 490 и 510 нм, доминирующих по интенсивности (рис. 2, кривая 5). В легированных кристаллах свет из области фундаментального поглощения слабо возбуждает люминесценцию.

Большая ширина СВЛ, наличие нескольких максимумов и изменение их энергетического положения от образца к образцу являются следствием неэлементарности длинноволновых полос ФЛ [2].

Исследования температурной эволюции спектров ФЛ (рис. 3, 4) показали, что с ростом температуры интенсивности полос *A*, *B*, *C* и *E* уменьшаются. Несколько необычно поведение полосы *D* с температурой. Если при 84 К она является только перегибом на коротковолновом спаде полосы *E*, то при 93 К эта полоса ФЛ выделяется в

отдельный максимум, интенсивность которого сравнивается с интенсивностью полосы *E* при 174 К и становится доминирующей в спектре ФЛ при 192 К. С увеличением температуры до 330 К интенсивность полосы *D* растет, а затем уменьшается, как и интенсивности остальных полос в спектре ФЛ (рис. 5). Первоначальный рост интенсивности этой полосы с увеличением температуры, по-видимому, обусловлен температурным гашением более интенсивной, близко расположенной соседней полосы *E*. Динамика этого процесса хорошо просматривается на рис. 3. Максимум этой полосы с ростом температуры смещается к меньшим длинам волн, и при 350 К полоса оказывается центрированной при 580 нм (рис. 3, кривая 5). Полоса *E* практически не смещается с ростом температуры. Максимум полосы *A* смещается в длинноволновую область с коэффициентом температурного смещения, равным  $-3.8 \cdot 10^{-4}$  эВ/К и близким по значению к коэффициенту температурного изменения ширины запрещенной зоны ZnSe ( $-4 \cdot 10^{-4}$  эВ/К [3]). Полуширина полосы *A* растет от 24 мэВ при 84 К до 80 мэВ при 350 К. С ростом температуры интенсивность полосы *B* гасится значительно быстрее, чем интенсивность полосы *A* (рис. 4), и при температуре 180 К эта полоса ФЛ практически не детектируется. Коэффициент температурного смещения полосы *B* в длинноволновую область составляет  $-3.2 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Большая полуширина этой полосы ФЛ (68 мэВ при 82 К) обусловлена вкладом фононных повторений, о чем свидетельствует заметный перегиб на длинноволновом спаде (рис. 4, кривые 1 и 2).

Энергия активации температурного гашения полос *A* и *B* в интервале температур от 80 до 120 К (рис. 4, вставка) для различных образцов оказалась равной ( $10 \div 27$ )



**Рис. 2.** Спектры возбуждения ФЛ неотожженных (1–3) и отоженных в расплаве соли LiCl в течение 6 ч (4) и 100 ч (5) кристаллов *n*-ZnSe.  $T = 82$  К. Кривые СВЛ: 1, 4, 5 — полосы *E*; 2 — полосы *D*; 3 — полосы *C*.

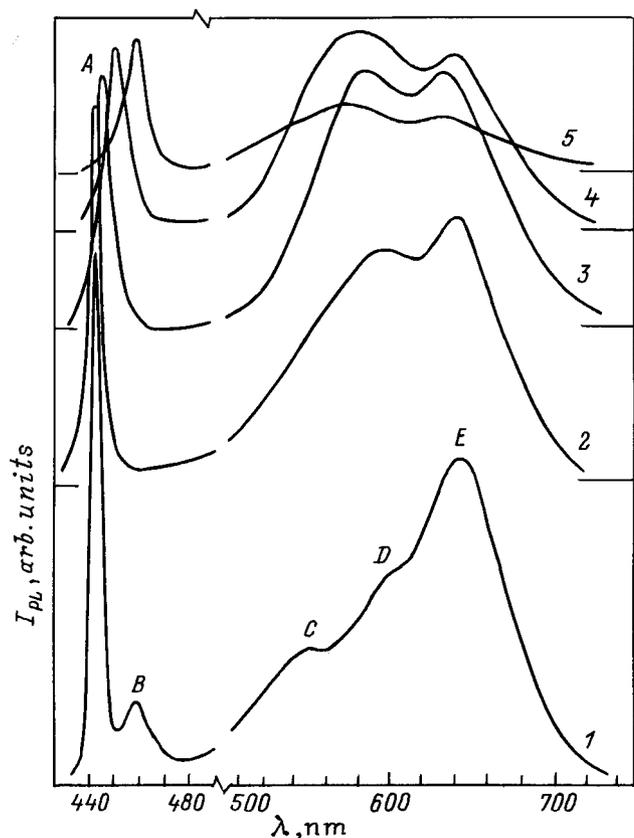


Рис. 3. Температурная эволюция спектров ФЛ кристаллов  $n$ -ZnSe, отожженных в соли LiCl в течение 6 ч.  $T$ , К: 1 — 84, 2 — 133, 3 — 185, 4 — 264, 5 — 350.

и  $(37 \div 39)$  мэВ соответственно. При температуре выше 220 К интенсивность в максимуме полосы  $A$  резко уменьшается и энергия активации температурного гашения этой полосы возрастает до  $(39 \div 52)$  мэВ (рис. 5). При температурах  $\sim (220 \div 250)$  К изменяется и температурное гашение полос  $E$  и  $D$ . Зависимости  $\ln I = f(10^3/T)$  для этих полос имеют два наклона. Энергии активации температурного гашения интенсивности полосы  $E$  низкотемпературной области составляют  $(4 \div 13)$  мэВ, а в высокотемпературной —  $(100 \div 150)$  мэВ для различных образцов.

## Обсуждение экспериментальных результатов

Полоса  $A$  при низких температурах располагается в непосредственной близости от линии излучения свободных экситонов и обусловлена их аннигиляцией. При увеличении температуры мелкие доноры переходят в ионизированное состояние и при  $T > 200$  К наиболее вероятным становится образование экситон-примесных комплексов, связанных с ионизированными донорами, вклад которых в формирование полосы  $A$  становится преобладающим. Это приводит к некоторой асимметрии

наблюдаемой полосы со стороны больших длин волн, ее уширению и смещению в длинноволновую область спектра (рис. 3), а также к увеличению энергии активации температурного гашения интенсивности этой полосы ФЛ (рис. 5). Наблюдаемый разброс значений этой энергии от образца к образцу связан, очевидно, с наличием нескольких видов мелкой донорной примеси. Более детальный анализ природы полос  $A$  и  $B$  был проведен нами ранее в работе [4]. Отмечалось, что с ростом температуры меняется структура центров свечения, ответственных за полосу  $B$ . При низких температурах это были ассоциативные акцепторы типа  $(V_{Zn}D)$ . При высоких температурах имел место распад ассоциативных центров на простые более глубокие акцепторы  $V_{Zn}$  и мелкие доноры. Поэтому отжиг кристаллов ZnSe в жидком цинке полностью гасил эту полосу, а отжиг в жидком селене приводил к сильному возгоранию ее интенсивности [4]. Малые значения энергии активации температурного гашения этой полосы не отражают глубину залегания центра свечения, поскольку гашение происходит, как было показано в [4], по внутреннему механизму.

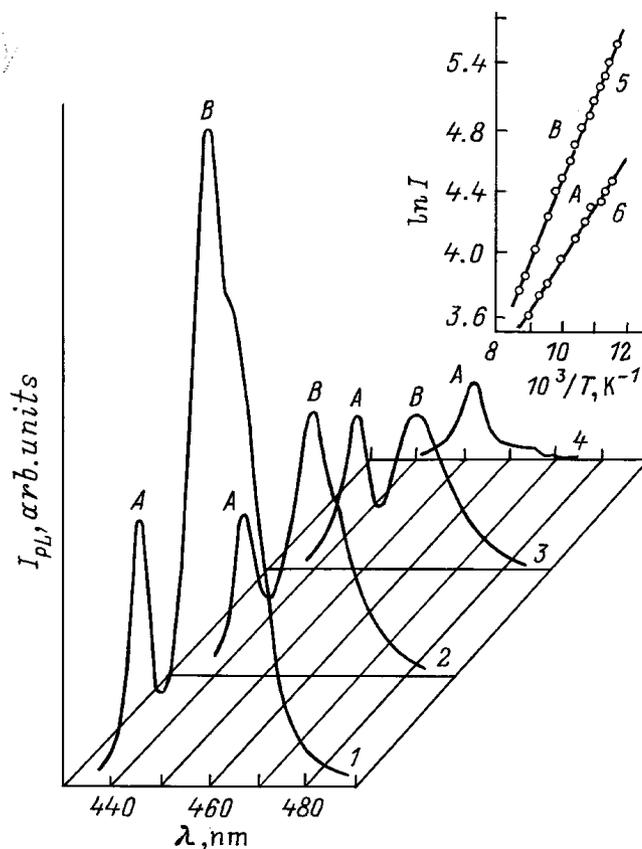
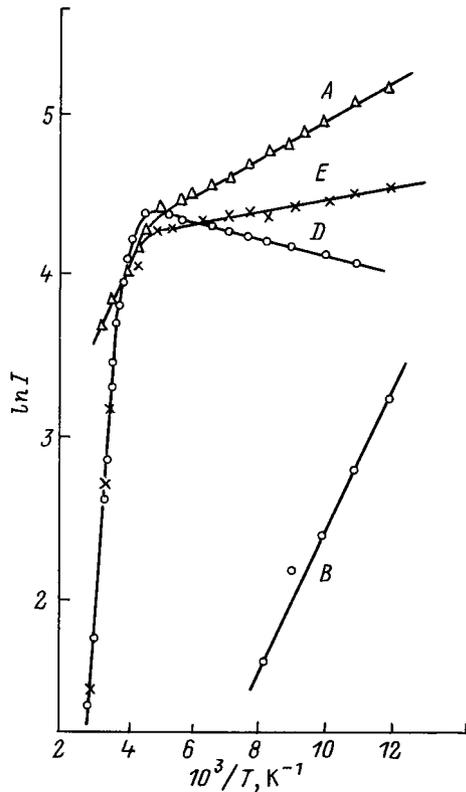


Рис. 4. Влияние температуры на спектры краевой ФЛ кристалла  $n$ -ZnSe, отожженного в соли LiCl в течение 100 ч.  $T$ , К: 1 — 82, 2 — 101, 3 — 112, 4 — 182. На вставке — кривые температурного гашения интенсивностей полос ФЛ  $B$  (5) и  $A$  (6).



**Рис. 5.** Температурная зависимость интенсивности ФЛ кристалла  $n\text{-ZnSe}:\text{LiCl}$  (6 ч) в максимумах  $A$ ,  $E$ ,  $D$  и  $B$ .

Интенсивная полоса  $C$  с максимумом при 540 нм, наблюдаемая в спектрах излучения исходных кристаллов, обычно связывается с наличием меди в  $\text{ZnSe}$  [5,6]. Уменьшение ее интенсивности после термообработки кристаллов в соли  $\text{LiCl}$  (рис. 1) объясняется экстракцией меди из кристалла в процессе такого отжига.

Центры свечения, формирующие полосу  $D$  самоактивированного излучения с максимумом при 600 нм, представляют собой ассоциаты ( $V_{\text{Zn}}V_{\text{Se}}$ ) [7,8]. Полное исчезновение этой полосы при длительном отжиге кристаллов в соли  $\text{LiCl}$  (рис. 1), зафиксированное нами и в более ранней работе [9], обусловлено одновременным заполнением вакансий цинка и селена атомами  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  и  $\text{Cl}_{\text{Se}}$  соответственно.

Наличие трех максимумов в СВЛ полосы  $E$  (рис. 2, кривые 1, 5), смещение самой полосы ФЛ (рис. 1) и спектра ее возбуждения (рис. 2) в длинноволновую область при отжиге кристаллов в соли  $\text{LiCl}$  свидетельствуют о сложности структуры центров свечения, ответственных за полосу  $E$ , и механизма ее возбуждения. Недавно было показано [2], что в нелегированных кристаллах  $\text{ZnSe}$  в процессе возбуждения полосы ФЛ 630 нм имеет место перелокализация неравновесной дырки из центра поглощения (ПП) на более глубокий центр свечения (ПС). Наиболее вероятно, что этот процесс сопровождается передачей энергии возбуждения от ЦП более глубоким ЦС. При этом имеет место оже-процесс

с участием носителей, локализованных на ЦП и ЦС: после оптического возбуждения электрона с ЦП в зону проводимости (или на мелкий донор) он вновь возвращается безызлучательно на ЦП, передавая выделяющуюся при этом энергию электрону, локализованному на более глубоком ЦС, и возбуждая его в зону проводимости [10]. Последующий захват электрона центром свечения вызывает длинноволновую люминесценцию.

В соответствии с этой моделью наиболее коротковолновая полоса в СВЛ полосы  $E$  (рис. 2, кривая 1) обусловлена возбуждением электрона с относительно мелкого акцептора, являющегося ЦП, в зону проводимости. Разность энергии поглощаемого кванта в максимуме этой полосы возбуждения и энергии испускаемого кванта в максимуме полосы  $B$  составляет величину порядка 0.25 эВ и соответствует стоксовому сдвигу. Это дает основание полагать, что центрами поглощения являются центры свечения полосы  $B$ , т.е. ассоциаты ( $V_{\text{Zn}}D$ ). Полагая, что в СВЛ проявляется также и переход, соответствующий возбуждению электрона в зону проводимости с более глубокого ЦС полосы  $E$  в результате оже-процесса, логично связать с этим оптическим переходом наиболее длинноволновую полосу в спектре возбуждения (рис. 2, кривая 1). Разница энергий в максимумах этой полосы  $E$  излучения составляет 0.45 эВ и хорошо согласуется с величиной стоксового сдвига этой полосы излучения, найденной в работе [2].

Если принять в качестве рабочей гипотезы, что ЦС полосы ФЛ 630 нм полосы  $E$  представляет собой трехчастичный ассоциат, состоящий из вакансии цинка, донора и удаленного на значительное расстояние от них мелкого акцептора [2], то отжиг кристаллов  $\text{ZnSe}$  в соли  $\text{LiCl}$  должен привести к распаду этих сложных ассоциатов по двум причинам. Во-первых, как было показано нами ранее [9], даже непродолжительный отжиг (10 ч) кристаллов  $\text{ZnSe}$  в соли  $\text{LiCl}$  приводит к экстракции из кристалла мелких доноров ( $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ) и акцепторов ( $\text{Na}$ ), входящих по всей вероятности, в состав рассматриваемого ассоциата. Во-вторых, в процессе такого отжига вакансии цинка, так же входящие в состав ассоциата, заполняются атомами лития ( $\text{Li}_{\text{Zn}}$ ). Увеличение длительности отжига до 20 ч и более, согласно [9], вновь приводит к резкому возрастанию концентрации вакансий цинка за счет выхода атомов лития из узлов подрешетки цинка и перехода их в межузельное состояние. Это приводит к уменьшению числа мелких акцепторов  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  ( $E_A = 114$  мэВ), что затрудняет повторное образование ЦС полосы  $E$ , несмотря на значительную концентрацию  $V_{\text{Zn}}$  и мелких доноров  $\text{Li}_i$  ( $E_D = 17 \div 20$  мэВ). При этом, однако, создаются благоприятные условия для формирования ассоциатов ( $V_{\text{Zn}}\text{Li}_i$ ), ответственных за полосу  $B$  излучения в кристаллах, отожженных в  $\text{LiCl}$ . Рост концентрации ассоциатов ( $V_{\text{Zn}}\text{Li}_i$ ) при длительном отжиге кристаллов в соли  $\text{LiCl}$  и увеличение вероятности излучательных переходов на эти центры, поскольку неравновесные дырки в условиях малой концентрации ЦС полосы  $E$  остаются локализованными на центрах ( $V_{\text{Zn}}\text{Li}_i$ ), приводит

к резкому возрастанию интенсивности полосы  $B$  ФЛ (рис. 1, кривая 3). Увеличение суммарной концентрации примесей ( $Li_i$ ,  $Cl_{Se}$ ) и собственных дефектов ( $V_{Zn}$ ) в процессе длительного отжига кристаллов в соли LiCl ухудшает возможности экситонной люминесценции, что приводит к некоторому уменьшению интенсивности и размытию полосы  $A$  излучения.

## Список литературы

- [1] *Справочник по расплавленным солям* (Л., Химия, 1970) т. 1.
- [2] Б.Е. Ембергенов, Н.Е. Корсунская, В.Д. Рыжиков, Л.П. Гальчинский, Е.К. Лисецкая. ФТП, **27**, 1240 (1993).
- [3] В.В. Соболев, В.И. Донецких, Е.Ф. Загайнов. ФТП, **12**, 1089 (1978).
- [4] Г.Н. Иванова, В.А. Касиян, Н.Д. Недеогло, Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. ФТП (представлена для публикации).
- [5] M. Godlewski, W.E. Lamb, V.C. Cavenett. Sol. St. Commun., **39**, 595 (1981).
- [6] Г.Н. Иванова, В.А. Касиян, Д.Д. Недеогло, С.В. Опря. Изв. АН РМ. Физика и техника, № 2, 34 (1995).
- [7] П.А. Кукк, Н.В. Палмре. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **16**, 1916 (1980).
- [8] М.Б. Котляревский, А.А. Пегов, О.В. Леонтьева, Б.Г. Чернявский. Деп. N506-B86 (1986).
- [9] В.З. Болбошенко, Г.Н. Иванова, Д.Д. Недеогло, Б.В. Новиков. Опт. и спектр., **72**, 149 (1992).
- [10] В.В. Дякин, Е.А. Сальков, В.А. Хвостов, М.К. Шейнкман. ФТП, **10**, 2288 (1976).

*Редактор В.В. Чалдышев*

## Photoluminescence of $n$ -ZnSe crystals doped by donor and acceptor impurities from LiCl salt melt

G.N. Ivanova, V.A. Kasiyan and D.D. Nedeoglo

Moldovian State University,  
2009 Kishinev, Moldova

**Abstract** The photoluminescence spectra and the luminescence excitation (LE) spectra of  $n$ -ZnSe crystals annealed in LiCl salt melt have been investigated in the temperature range from 82 K to 420 K. It has been established that such heat treating of the crystals decreases essentially the intensity of long-wave luminescence bands and increases the edge emission intensity. The LE spectrum of the long-wave contains several maxima near the fundamental and impurity absorption edge. It has been shown that the complex structure of LE spectrum is caused by a re-localization of a nonequilibrium hole from a shallow acceptor to a more deep one by Auger process assisted by carriers located on these centres.