

Исследование центров люминесценции, обязанных присутствию меди и кислорода в ZnSe

© Н.К. Морозова*[¶], И.А. Каретников[#], В.В. Блинов[#], Е.М. Гаврищук[#]

* Московский энергетический институт (Технический университет),
111250 Москва, Россия

[#] Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук,
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 15 мая 2000 г. Принята к печати 17 мая 2000 г.)

На конденсатах ZnSe, полученных осаждением из газовой фазы и легированных Cu в процессе роста, исследовано влияние отклонения от стехиометрии, концентрации меди и кислорода на спектры катодоллюминесценции. Результаты дополнены изучением микроструктуры и микросостава в растровом электронном микроскопе, измерениями электропроводности и расчетами равновесия собственных точечных дефектов. Показано, что трем типам Cu-центров всегда сопутствуют самоактивированные центры, включающие кислород в узле решетки O_{Se}. Парные центры: SA(I)-Cu(I), SAL(II)-Cu(II) и III-Cu(III) типичны для всех соединений A^{II}B^{VI}. Все наблюдаемые I-III медные центры — ассоциативные. Предложены модели центров свечения. Смена типа свечения I-III связана с перезарядкой одной и той же группы дефектов, включающей O_{Se}, Zn(Cu) и V_{Zn}. Обнаружены новые эффекты в области полос I-III, связанные с глубокой очисткой материала.

Введение

Тип центров, которые образует медь в решетке ZnSe, и проявление их в спектрах люминесценции неоднократно обсуждался в литературе [1–8]. К основным полосам излучения, которые связывают в A^{II}B^{VI} с легированием медью, можно отнести три. Для ZnSe наиболее известны Cu-R 640 нм и Cu-G 510 нм [1–4,6,7]. Третья полоса детально изучена на ZnS: она определяет зеленое ~ 510 нм свечение ZnS:Cu-люминофоров [6,7,9,10]. Для ZnSe это свечение должно быть в области ~ 730 нм. В [11] была выяснена необходимость учитывать (при исследовании процессов излучения на медных центрах ZnSe) не связанное с медью, но сопутствующее самоактивированное свечение, обусловленное присутствием кислорода. Еще Бьюб [1] указывал, что в ZnSe:Cu полосе меди Cu-R всегда сопутствует близкое по структуре центров самоактивированное излучение.

Проведенные нами исследования [12–14] чистых кристаллов ZnSe (легированных исключительно медью и содержащих кислород как фоновую примесь) позволяют считать, что сопутствующее Cu-полосам самоактивированное свечение не связано с хорошо изученным "самоактивированным" свечением SA^{III-VII}, обязанным активации примесями III-VII групп Периодической системы. Для определенности дальнейшего изложения обозначим рассматриваемые полосы, возникающие за счет активации кислородом разных соединений A^{II}B^{VI}, как SA(I), SAL(II) и III, а те же полосы, связанные с присутствием Cu, — как Cu(I), Cu(II) и Cu(III).

Интерпретация природы центров свечения Cu в соединениях A^{II}B^{VI} противоречива. В частности, низкотемпературное зеленое излучение Cu-G в ZnSe [1] связывается с электронной конфигурацией Cu 3d⁸, но в [2] эта полоса

объясняется переходами с мелкого донорного на акцепторный уровень комплекса {Cu-X} меди с некоторой сопутствующей фоновой примесью X. В последнее время появились работы [15], где полоса излучения ZnSe в области Cu-G при 4.2 К связывается с V_{Se}, хотя по данным [13,16,17] вакансии селена определяют инфракрасное (ИК) свечение 820–960 нм.

Излучение Cu-R ZnSe:Cu, согласно [1,2], обязано переходу электрона из зоны проводимости на уровень изолированного Cu_{Zn}-центра. По данным [5] было высказано предположение, что Cu-R-полоса излучения ZnSe:Cu (642 нм, 300 К) вообще не определяется присутствием меди и не отличается от самоактивированной люминесценции ZnSe, поскольку она часто доминирует в номинально чистых кристаллах и сохраняется при глубокой очистке от меди, тем более, что методы оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) не подтверждают участия меди в формировании центров Cu-R [18].

Наряду с этим предполагалось [3,8], что медь может создавать в ZnSe изолированные центры в узлах решетки Cu_{Zn}^{x(/)} и в междоузлиях Cu_i^{x(•)}. Их ассоциаты {Cu_{Zn}^x-Cu_i[•]} и {Cu_{Zn}[/]-D_{Zn}[•]} как акцепторы в составе донорно-акцепторных пар ответственны за свечение Cu-G и Cu-R соответственно.¹

Постановка задачи, методика

Кислород является одной из неизбежных фоновых примесей в ZnSe, и предельная концентрация его может

¹ В литературе для обозначения возможных двух зарядовых состояний меди в узле решетки встречаются обозначения Cu_{Zn}¹⁺ (3d¹⁰) и Cu_{Zn}²⁺ (3d⁹) — относительно ближайшего окружения, или иначе Cu_{Zn}[/] (3d¹⁰) и Cu_{Zn}^x (3d⁹) — ближайшее окружение относительно основной решетки. Обозначения /, •, x идентичны -, +, 0.

[¶] E-mail: MorozovaNK@mpei.ru

достигать $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при обычных методах очистки. Понимание этого вопроса в последнее время все более утверждается в литературе. Мы предприняли изучение влияния легирования медью ZnSe с учетом присутствия кислорода. С целью решения поставленной задачи была использована технология осаждения из газовой фазы (CVD) [19], позволяющая получать достаточно чистый ZnSe, контролируемо легировать его Cu в процессе роста при варьировании избытка Zn или Se по отношению к стехиометрическому составу и вводить разное количество кислорода. Это предполагало достижение формирования различных типов Cu-центров или комплексов.

При выращивании ZnSe (из газообразных H_2Se и Zn) медь вводилась в процессе роста совместно с цинком через паровую фазу [11]. По данной технологии при 700°C был осажден ряд поликристаллических конденсатов ZnSe. Рассмотрим результаты, полученные на основных из них.

Конденсат А имел повышенное содержание кислорода $[\text{O}] \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в основной части (рис. 1) и изменение отклонения от стехиометрии по длине, так что в средней части ($l = 7\text{--}20 \text{ см}$) имелся небольшой избыток Zn. Концентрация меди $[\text{Cu}]$ в основной части конденсатов А и В $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. С увеличением $[\text{Cu}]$ наблюдалось увеличение удельного сопротивления, которое по длине изменялось от $2 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Конденсат В с меньшим содержанием кислорода $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ получен с избытком Se по сравнению с конденсатом А за счет увеличения отношения H_2Se к Zn до 1.7. Конденсат С выращен без специального легирования медью в той же установке с добавлением в газовую фазу 0.9 об% кислорода при отношении H_2Se к Zn 1.2. Содержание посторонних примесей в конденсатах ZnSe не превышало $10^{15}\text{--}10^{16} \text{ см}^{-3}$ [14].

На свежих сколах пошагово по длине конденсатов мы исследовали спектры катодолюминесценции (КЛ). Детали методики описаны в [14,20,21]. Структуру и микрооднородность кристаллитов изучали в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Оценку удельного электрического сопротивления проводили контактным методом. Определение общего содержания кислорода осуществляли кинетическим методом с использованием газовой хроматографии [22], а меди — прецизионным спектральным анализом.

Эксперимент

Типичные спектры КЛ конденсата А приведены на рис. 1, а. Спектры имеют экситонную полосу 445 нм (80 К) полушириной 16–18 мэВ или 461 нм (300 К) полушириной $\sim 40\text{--}44 \text{ мэВ}$. По длине конденсата интенсивность экситонной полосы I_{Ex} , ее спектральное положение и полуширина почти не изменяются, что свидетельствует о структурной однородности конденсата по длине. Общий вид спектров КЛ типичен для образцов ZnSe, близких к стехиометрическому составу [14].

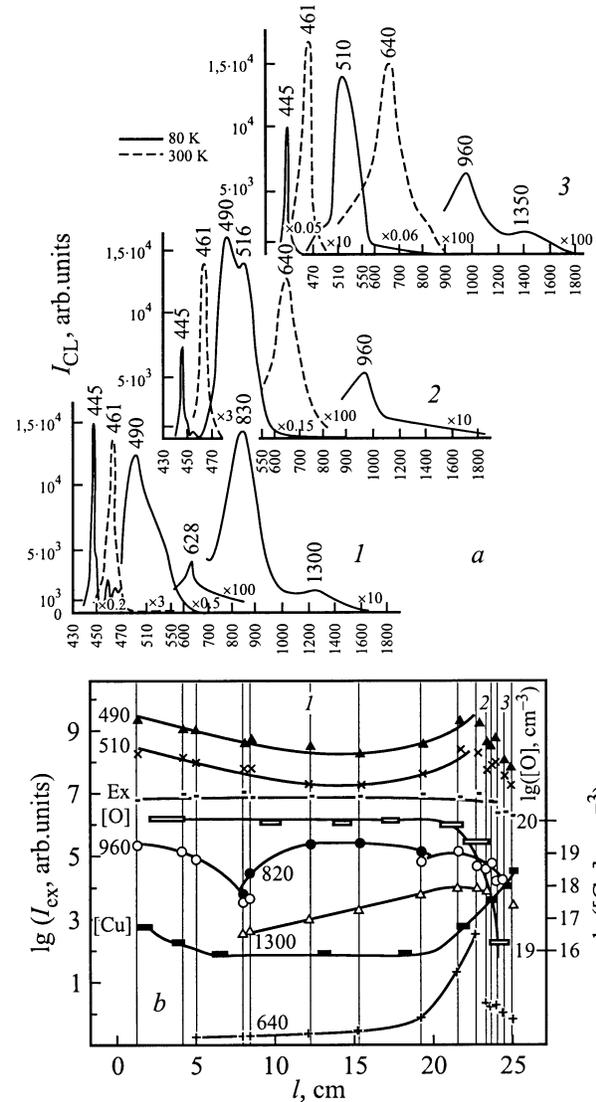


Рис. 1. Спектры КЛ конденсата А (а) и изменение интенсивностей его полос КЛ, а также $[\text{O}]$ и $[\text{Cu}]$ по длине (б). Для наглядности интенсивности полос умножены на коэффициенты: $I_{490,510} \times 10^2$ (80 К), $I_{820,960} \times 1$ (80 К), $I_{1300} \times 10^{-1}$ (80 К), $I_{640(\text{SA})} \times 10^4$ (300 К). Все интенсивности рассчитаны по площади под кривой, кроме экситонной $I_{\text{Ex}} \times 10^2$ (80 К), которая дана по максимуму. Спектры приведены для типичных участков конденсата А, l : скол 1 — 12 см, 2 — 22 см, 3 — 25 см.

Зеленая полоса меди Cu-G проявляется при 80 К в спектрах КЛ конденсата А ZnSe:Cu с $[\text{O}] \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ по всей его длине. Максимум полосы меди Cu-G на свежих сколах занимает при 80 К положение $\sim 510 \text{ нм}$ (рис. 1, а, кривая 3), что близко к бесфононной (БФ) компоненте, соответствующей, по данным [2], 508 нм. Характерно, что интенсивность зеленой полосы уменьшается с повышением содержания Cu до 10^{18} см^{-3} , когда снижается на порядок концентрация кислорода $[\text{O}]$ от 10^{20} до $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в конечной части конденсата (рис. 1, б). Для конденсата В с пониженной $[\text{O}] \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ зеленая

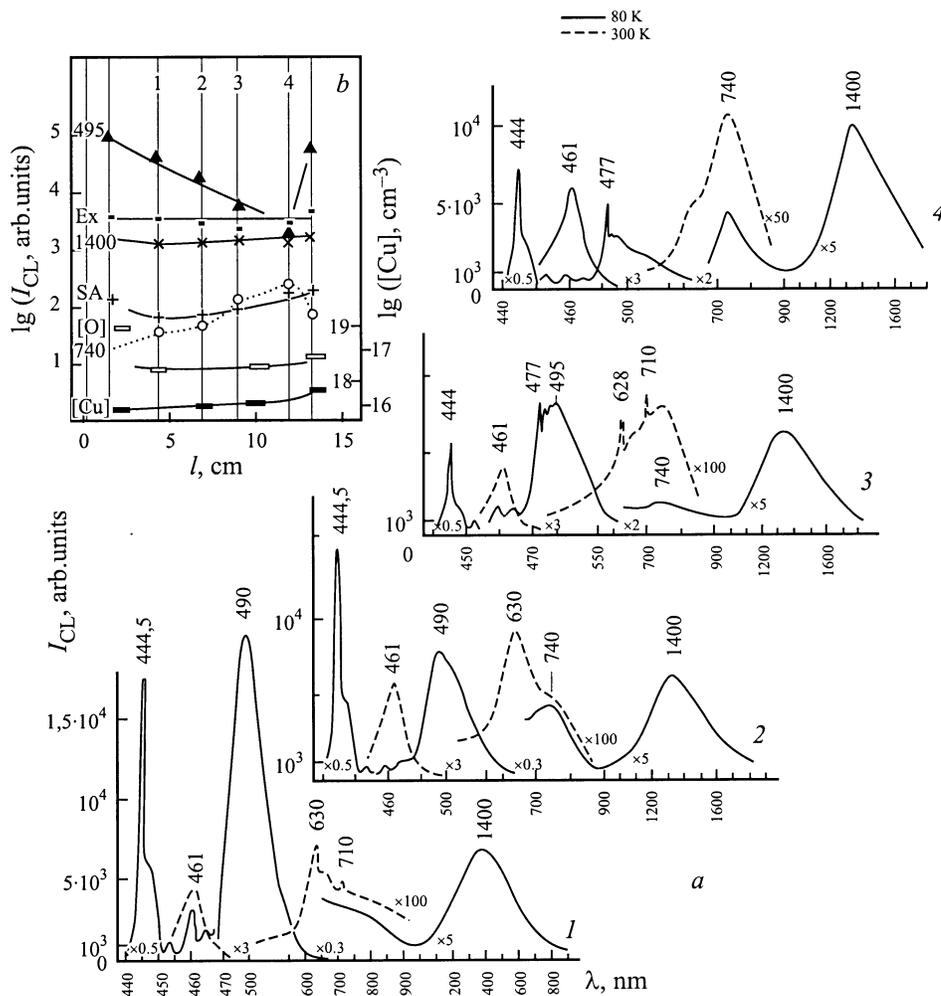


Рис. 2. Спектры КЛ конденсата *B* (*a*) и изменение интенсивностей полос, а также [O] и [Cu] по длине (*b*). Интенсивности по максимумам полос 495, 1400 нм даны при 80 К, а экситонной Ex, SA-630 и 740 нм — при 300 К. Обозначения 1, 2, 3, 4 для (*a*) и (*b*) одинаковы.

полоса Cu–G в КЛ вообще не характерна при той же [Cu] в основной части конденсата (рис. 2). Приведенные данные свидетельствуют о зависимости интенсивности полосы Cu–G от содержания кислорода (наряду с многочисленными другими примерами). По-видимому, ответственный, согласно [2], за полосу Cu–G в ZnSe комплекс {Cu–X} включает в качестве примеси X именно кислород.

Последнее подтверждается аналогичным поведением сопутствующей самоактивированной полосы с максимумом 490–495 нм, связанной с присутствием кислорода в узлах решетки ZnSe [23]. Полоса 490–495 нм аналогична самоактивированному SAL свечению ZnS и подробнее исследована в [12,14]. Полосы Cu–G и SAL появляются в конденсате ZnSe:Cu совместно, спектрально близки и поведение их сходно (рис. 1, *b*). С увеличением [Cu] по длине конденсата *A* увеличивается вклад полосы Cu–G по сравнению с 490 нм (рис. 1, *a*). Факты совместного присутствия SA люминесценции и свечения медных цен-

тров отмечались и ранее в литературе для всех соединений A^{II}B^{VI}. Эти данные систематизированы в таблице для трех соединений. Неоднократно отмечалась близость параметров глубоких акцепторных рекомбинационных уровней Cu и центров, обязанных активации кислородом (см. таблицу).

В литературе возникновение самоактивированных или Cu–G, Cu–R центров связывается чаще всего с изменением концентрации меди. Так, согласно [24], при 300 К и [Cu] < 3 · 10¹⁵ см⁻³ должна наблюдаться полоса, обязанная самоактивированным SA центрам 610 нм, а по мере увеличения [Cu] до ~ 2 · 10¹⁶ см⁻³ появляется полоса Cu–R 645 нм. Низкотемпературная полоса Cu–G 535 нм возникает, если [Cu] ≥ 4 · 10¹⁷ см⁻³. Наш эксперимент показал, что эти заключения оказываются частично приемлемыми только для конденсата *B* с пониженным содержанием кислорода. Для конденсата *A* с [O] ~ 10²⁰ см⁻³ в основной части при той же [Cu] ≈ 10¹⁶ см⁻³ зеленое и оранжевое свечение проявляются по всей длине. Эти

Сопоставление полос излучения самоактивированных кислородных и медных центров в соединениях $A^{II}B^{VI}$ [1–31]

Соединение		ZnS	ZnSe	CdS
$E_g^{80K}, \text{эВ}$		3.826	2.814	2.575
Характеристика центра	Зарядовое состояние			
SA(I) $\{O_S^* \cdot A_i^* \cdot V_A^{//}\}$ Избыток металла	$I^{(\times)}$	445 (415) $E_A = 0.69 (0.59)$	628 (605) $E_A = 0.61 (0.55)$	635 (594) $E_A = 0.38 (0.27)$
Cu(I) $\{O_S^* \cdot Cu_i^* \cdot V_A^{//}\}$ $3d^{10}$		450 $E_A = 0.7$	640 $E_A = 0.65$	640 $E_A = 0.36$
SAL(II) $\{O_S^* \cdot A_i^{**} \cdot V_A^{//}\}^{\times}$ Стехиометрия	$II^{(-)}$	355–370 $E_A \approx 0.3$	477 $E_A = 0.15$	520–545
Cu(II) $\{O_S^* \cdot Cu_i^{**} \cdot V_A^{//}\}^{\times}$ $3d^9$		380 $E_A = 0.37$	508 $E_A = 0.24$	$\sim 530-540$
III $\{O_S^* \cdot A_i^{**} \cdot V_A^{//}\}^{\bullet}$ Избыток металлоида	$III^{(-)}$	510 $E_A = 1.1$	735 $E_A = 0.87$	730 $E_A = 0.54$
Cu(III) $\{O_S^* \cdot Cu_i^{**} \cdot V_A^{//}\}^{\bullet}$ $3d^9$		520 $E_A = 1.13$	740 $E_A = 0.87$	730 $E_A = 0.5$

Примечание. Цифры в начале столбца указывают длину волны максимума бесфонной полосы излучения, нм при 80 К; положение акцепторного уровня центра свечения E_A , эВ дано от валентной зоны. Для SA(I) данные соответствуют двум компонентам дублета: коротковолновой (в скобках) и длинноволновой.

результаты подтверждают, что интенсивность Cu-полос зависит не только от [Cu], но и от [O].

Оранжевое свечение Cu–R в исследованных нами конденсатах почти не проявляется при 80 К (рис. 1–2, *a*). Это особенно относится к конденсату *B* с пониженной [O]. При комнатной температуре Cu–R полоса 640 нм сменяет зеленую в спектрах (рис. 1, *a*). При этом достаточно сложно провести различие между ней и SA полосой КЛ с максимумом ~ 630 нм, обязанной активации кислородом.

Обсуждение результатов

Поведение оранжевой самоактивированной полосы SA(I) селенида цинка достаточно подробно рассмотрено в [12,13,21], где показано, что ответственный за это излучение комплекс включает кислород в узле решетки, вакансию цинка $V_{Zn}^{//}$ и Zn_i^* . Кислород в узле решетки O_S (state) как изоэлектронный центр (ИЭЦ) нейтрален или можно допустить наличие у него некоего эффективного заряда — O_S^* (см. таблицу). Поскольку эта SA(I) люминесценция возникает и усиливается при избытке Zn, в ранних работах, выполненных на ZnS [25], она даже определялась как цинковая. Полоса термостабильна: сохраняется до 300–400 К для всех отмеченных в таблице соединений, как чистых, так и легированных

Cu. Полоса не смещается спектрально с температурой и интенсивностью возбуждения [1,13,26].

По данным многочисленных исследований [6,7,12–14,27], кислород в составе SA(I) центра располагается в узле решетки. Для характеристики ближайшего окружения кислородного центра в узле решетки O_S на рис. 3, *a* показан элемент структуры — элементарный тетраэдр. При расположении кислорода в узле решетки O_{Se} , согласно расчетам [27,28], должно иметь место смещение Zn из узла к O_{Se} . Воздействие изоэлектронного центра (ИЭЦ) приводит к уменьшению расстояния между взаимодействующими частицами до 40–50% [27,28], что в первом приближении можно представить как образование Zn_i и V_{Zn} [27]. Методы ОДМР и ЭПР подтверждают наличие в составе оранжевого центра вакансии цинка [18,29].

Однако нельзя формально отождествлять этот центр с донорно-акцепторной (Д–А) парой или А-центром, возникновение которых предполагается только за счет кулоновского взаимодействия. А-центр разрушается при термообработке в парах цинка, ближние пары Френкеля (например, созданные облучением) отжигаются уже при 150 К [18,29]. В отличие от них, как мы указывали выше, оранжевая люминесценция ZnSe не только усиливается при избытке Zn, но и сохраняется до 300–400 К. Причиной этого, очевидно, является кислород, стабилизирующий центр (рис. 3, *a*).

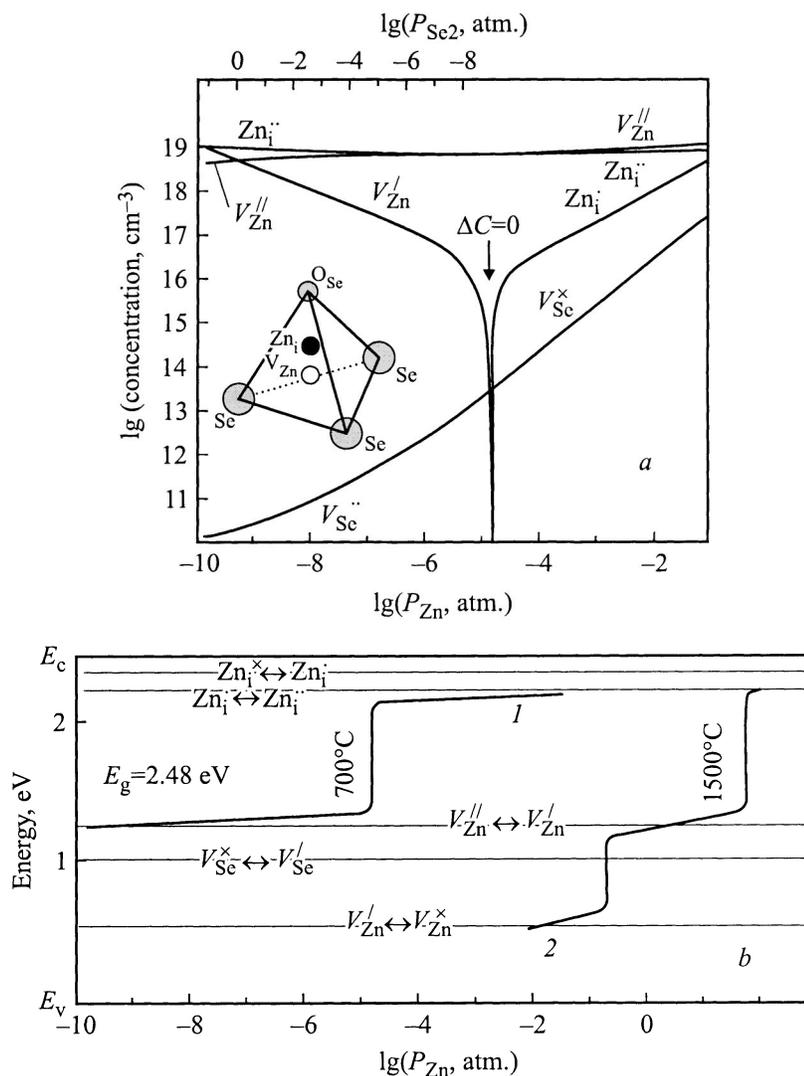


Рис. 3. *a* — равновесие СТД в ZnSe для 700°C, пересчитанное к условиям низких температур; $\Delta C = 0$ — точка стехиометрии. *b* — сдвиг уровня Ферми (300 К) в пределах области гомогенности ZnSe. Кривая 1 соответствует рис. 3, *a*; кривая 2 дана для сравнения при температуре равновесия, близкой к температуре плавления 1500°C [21]. На врезке (*a*) дан элемент структуры решетки сфалерита: тетраэдрическое окружение катионного узла.

Зарядовое состояние центра должно зависеть от окружения вмещающей решетки: зарядового состояния, типа и концентрации собственных точечных дефектов (СТД), влияющих на уровень Ферми [12]. Можно предположить, что смещение Zn из угла создает окружение O_{Se}^* центра (V_{Zn} и Zn_i^\bullet), которое может приобретать заряд в зависимости от количества и типа носителей в кристалле (рис. 3, *b*). При избытке цинка вакансии и межузельный цинк могут быть заряжены как $V_{Zn}^{//}$ и Zn_i^\bullet . В таком же зарядовом состоянии они могут находиться и в составе комплекса. В этом случае комплекс $\{O_S^* \cdot Zn_i^\bullet \cdot V_{Zn}^{//}\}^{\prime}$ заряжен отрицательно или, присоединяя еще один атом цинка Zn_i , дает Д–А пару $\{O_S^* \cdot Zn_i^\bullet \cdot V_{Zn}^{//}\}^{\prime} - Zn_i^\bullet$.

С моделью Д–А рекомбинации согласуется дублетная структура (см. таблицу) и поведение коротковолновой

(КВ) и длинноволновой (ДВ) составляющих SA полосы [13,20]. Энергетическая разница полос дублета близка к энергии ионизации межузельного Zn, при этом КВ полоса дублета усиливается с уменьшением [Zn] при отжиге в парах Se [13]. КВ составляющая дублета усиливается также с увеличением температуры, в то время как ДВ постепенно загасает к 300 К [13,30].

Остановимся на роли меди в формировании центров I—III. Предположения о том, что Cu не играет никакой роли, не точны. Поскольку строение SA центра в настоящее время приобретает достаточно отчетливые контуры (рис. 3, *a*; см. таблицу), очевидно, что медь может входить в состав этого центра вместо Zn. В [1] отмечалось, что легирование ZnSe медью дает в запрещенной зоне акцепторные уровни на 0.05–0.1 эВ более глубокие, чем SA центры, так что полоса Cu–R всегда несколько

смещена в ДВ сторону по сравнению с SA. Медь в узлах цинка Cu_{Zn} может играть ту же роль, что и Zn_{Zn} , так как Cu и Zn, располагаясь рядом в Периодической системе, имеют близкие размеры, электроотрицательность, зарядовые состояния +1 и +2 и т.д. С этих позиций нет необходимости отрицать роль Cu в формировании тех же центров. Кроме того, Cu_{Zn} вводит кислород, т.е. способствует комплексообразованию. Очевидно, что роль Cu менее важна при избытке Zn (условия формирования SA полос), и с этим, по-видимому, связано отрицание ее участия в формировании Cu-R (SA) полосы ZnSe [5] или с наблюдениями [6] усиления роли Cu и образовании SA центров в ZnS на дислокациях. Поведение изолированного иона Cu в узле решетки бескислородных кристаллов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ не исследовалось и представляется задачей искусственной.

Изучение конденсатов A и B подтвердило существенное влияние отклонения от стехиометрии на тип образующихся центров I, II или III. Действительно, возникновение Cu-G или Cu-R полос КЛ зависит не только от [Cu] и [O]. Так, выше мы уже отмечали, что усиление SA полосы требует избытка Zn. Эта же особенность просматривается и на конденсатах. Например, особенности роста конденсата A позволяют предполагать некоторое увеличение осаждения цинка в средней части конденсата A. Это подтверждается изменением интенсивности ИК полос 820 и 960 нм (рис. 1, b).² В ряде предшествующих работ [13,30] отмечалось, что с увеличением концентрации избыточного цинка в ZnSe усиливается полоса 820 нм (V_{Se}^{\times}) по сравнению с 960 нм (V_{Se}^{\bullet}). При уменьшении [Zn], что имеет место на концах конденсата A, полоса 820 нм изменяется на 960 нм.

Усиление в средней части (~ 10 см) конденсата A интенсивности полосы 820 нм объясняет усиление полосы Cu-R при постоянной [Cu] и уменьшение интенсивности полосы Cu-G 490 нм (рис. 1, b). Это один из многочисленных фактов, свидетельствующих о том, что интенсивности полос Cu-G(II) и Cu-R(I) связаны также с изменением стехиометрии кристалла. Недостаток избыточного Zn_i в исследуемых конденсатах A и B, близких по составу к стехиометрическому, препятствует возникновению Cu-R(I) и SA(I) центров [12,14]. Роль избыточного цинка прежде всего состоит в установлении зарядового состояния центра. При недостатке Zn центр SA(I) перестает существовать, так как изменяется его зарядовое состояние, и центр переходит в SAL(II) (см. таблицу). Условия возникновения свечения 495 нм соответствуют ZnSe стехиометрического состава или

² По данным [16,17], полосы 820 и 960 нм обязаны V_{Se} . Две полосы люминесценции обусловлены переходами с возбужденного уровня и из зоны проводимости на основной уровень $V_{\text{Se}}^{\times(\bullet)}$. Коротковолновая полоса обязана внутривалентному переходу, а длинноволновая — переходу из зоны проводимости на основной уровень V_{Se} [17]. Наблюдать оба зарядовых состояния $V_{\text{Se}}^{\times(\bullet)}$ вакансий селена можно, когда уровень Ферми близок к основному уровню F^+ -центра и увеличение количества заряженных V_{Se}^{\bullet} увеличивает вероятность переходов $E_c \rightarrow E(V_{\text{Se}}^{\bullet})$ по сравнению с внутривалентными.

с небольшим избытком селена [14]. В этом случае зарядовое состояние преобладающих дефектов: $V_{\text{Zn}}^{\prime\prime}$ и $\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$ (рис. 3, b), а в целом комплекс можно представить как $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Zn}_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{\text{Zn}}^{\prime\prime}\}^{\times}$ или $\text{II}^{\times(\bullet)}$ (см. таблицу). Полоса SAL загасает при 150–200 К, смещаясь с коэффициентом, близким к $\Delta E_g/\Delta T$. Последнее объясняется сравнительно неглубоким акцепторным уровнем центра SAL в запрещенной зоне [1,8].

Полоса III. На рис. 2 приведено изменение спектров КЛ в средней части конденсата B, выращенного с избытком Se. Избыток Se достигался при росте за счет увеличения отношения $\text{H}_2\text{Se}/\text{Zn}$. Кривые 1–4, соответствующие увеличению избытка Se, выявляют полосу ~ 740 нм. Полоса возникает только в средней части конденсата B — в зоне, обогащенной Se, и усиливается с избытком селена. При этом в той же части конденсата, где наблюдается увеличение [Se], уменьшаются по интенсивности полосы SAL и SA.³ Мы полагаем, что наблюдаем полосу III, мало исследованную на ZnSe [13,21]. Для конденсата A, полученного с дополнительным введением Zn (при легировании Cu), полоса III не типична.

Возникновение полосы III, очевидно, связано со значительным избытком металлоида в кристаллах, когда уровень Ферми опускается до уровня преобладающих собственных акцепторов $V_{\text{Zn}}^{\prime\prime}$. На рис. 3, b представлено изменение положения уровня Ферми в пределах всей области существования ZnSe при 700 и 1500°C [21]. Как видно, при больших избытках Se и температурах $> 1000^\circ\text{C}$ преобладающим типом дефектов становятся $V_{\text{Zn}}^{\prime\prime}$. Можно предполагать, что при этом решетка определяет перезарядку центра, который может быть описан моделью $\{\text{O}_s^* \cdot \text{A}_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{\text{Zn}}^{\prime\prime}\}$, т.е. зарядовое состояние комплекса переходит в последнее из возможных — $\text{III}^{\bullet(\bullet\bullet)}$. Анализ литературных данных показывает, что центр III реализуется при значительном избытке металлоида для всех соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (см. таблицу). По литературным данным, полосы III и Cu(III) термостабильны, сохраняются до 300 К и не смещаются с температурой. Неоднократно отмечалась зависимость этого типа свечения от [O], например в ZnS [6,25] CdS [31].

Предложенная нами модель центра III отличается от [6,10], где в качестве центра рекомбинации предлагается двукратно положительно заряженная вакансия металлоида. Однако модель [10] требует в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ преимущественного образования вакансий $V_B^{\bullet\bullet}$ при значительном избыточном давлении пара металлоида, в частности вакансий серы $V_S^{\bullet\bullet}$ в ZnS при избыточном давлении паров серы ~ 100 атм [10].

Таким образом, все три основные полосы I–III, возникающие как при легировании кислородом, так и медью, связаны с отклонением от стехиометрии. Роль Cu и ее зарядовые состояния при перезарядке центра с отклонением от стехиометрии отражены в таблице. Полоса SA(I), или в присутствии меди Cu(I), требует наличия донора

³ Следует отметить, что при избытке Se на 1–2 порядка усиливается ИК полоса ~ 1400 нм.

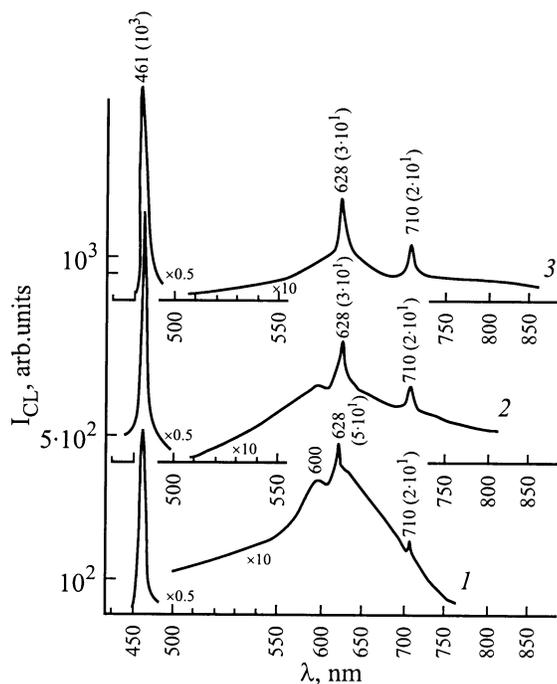


Рис. 4. Спектры КЛ при 300 К сколов центральной части конденсата *C* (при переходе от кривой 1 к кривой 3 возрастает степень очистки конденсата).

или в чистых кристаллах — избытка Zn. Полоса SAL(II), или в присутствии меди Cu(II), формируются в условиях, близких к стехиометрии или при небольшом избытке металлоида. Полоса III образуется при значительном избытке металлоида с понижением уровня Ферми и увеличением концентрации собственных акцепторов — V_{Zn}^{\prime} (рис. 3).

При глубокой очистке все три наблюдающиеся на наиболее чистых (разных по отклонению от стехиометрии) участках конденсатов кислородные полосы обнаруживают некоторые общие характерные особенности, а именно появление очень узкой линии с KB стороны. В области полосы III это линия 710 нм, для полос SA и SAL — 628 и 477 нм (рис. 1–3).

Для проверки роли кислорода в формировании полос КЛ ZnSe I–III был выращен конденсат *C* при добавлении ~ 0.9 об.% кислорода в газовую фазу. Медь специально не вводилась, и содержание ее в конденсате, по данным анализа, было на уровне других фоновых примесей ~ 10^{15} см^{-3} . При 80 К спектры КЛ по длине конденсата *C* подобны конденсату *A*. При этом кислород в основном выводится, осажаясь в виде ZnO в начале конденсата (0–5 см по длине), как более высокотемпературное соединение, чем ZnSe. На сколах всей центральной части конденсата *C* (9–22 см) ZnO не обнаруживается по экситонным спектрам в области 370 нм. Концентрация кислорода по длине конденсата *C* не превышает ~ $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

При 300 К для этого более чистого (за счет снятия легирования медью) материала спектры КЛ необычны (рис. 4). Так SA полоса ZnSe, которая промеряется обычно при комнатной температуре в виде колоколообразной кривой (рис. 1, *a*), разрешается на узкие линии (рис. 4). Это линии при увеличении степени очистки от примесей несколько усиливаются по интенсивности и в спектрах наиболее чистой центральной части конденсата *C* преобладают. Эти линии: в области полосы SA(I) — линия 628 нм, в области полосы III — 710 нм. Полуширина обеих линий ~ 40 мэВ, как и экситонной полосы. Однако по интенсивности узкие линии почти на 2 порядка слабее экситонной полосы (рис. 4).

Ранее аналогичные линии наблюдались нами и для низкотемпературной полосы II в наиболее чистой начальной части CVD-конденсата ZnSe [14]. Эти линии соответствовали длинам волн 477 нм SAL(II) и 508 нм Cu(II) при полуширине 20–25 мэВ при 80 К и интенсивности $5 \cdot 10^3$ отн. ед., что сравнимо с экситонной полосой 444 нм.

Подобные узкие линии наблюдались при глубокой очистке соединений CdTe и ZnTe в [32] и названы линиями "Z-центров". Предполагаемые нами три возможных зарядовых состояния кислородного центра согласуются с описанными в [32] $Z^{-/0}$, $Z^{0/+}$ $Z^{+/+2}$. В [32] линии Z-центров отнесены к экситону, связанному (локализованному) на ИЭЦ кислорода в ZnTe. Отмечалось, что обнаружение Z-центров при малой концентрации примеси, ответственной за рассматриваемое явление, предпочтительно на дефектах структуры — дислокациях [33]. В материалах, недостаточно чистых, кислородный ИЭЦ, обладая близкойдействующим деформационным потенциалом, может быть окружен примесной атмосферой Коттрелла. Глубокая очистка от посторонних примесей привела к ослаблению электрон-фононного взаимодействия [32] и возгоранию узкой линии, обязанной ИЭЦ, которая по спектральному положению может быть отнесена к БФ компоненте.

Мы наблюдаем эти эффекты в ZnSe, в котором кислородный ИЭЦ, по литературным данным, не должен локализовать экситон [34]. Тем не менее эффект наблюдается именно на кислородных и медных центрах I–III (и только на них). Полосы Z-центров, которые наблюдались в CdTe [35], также близки по положению полосам I–III кислородных центров в CdTe [36].

Принадлежность узких линий кислородным центрам мы проверили при исследовании другого типа кристаллов ZnSe, выращенных из расплава с избытком селена и предельно насыщенных кислородом до $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. И в этом случае были обнаружены узкие линии 628 и 710 нм полушириной ~ 40 мэВ как при 80, так и при 300 К, у которых отсутствовало спектральное смещение с температурой. Интенсивность полос того же порядка, что и на рис. 4. Отсутствие спектрального смещения с температурой наблюдалось и для широких SA полос [11–14], как мы уже отмечали, т. е. узкая линия лежит в основе комплекса, а не является новой. Природа явления до конца не ясна.

Заключение

В результате можно отметить следующее.

1. Все наблюдаемые I–III медные центры — ассоциативные и в отличие от представлений, сохранившихся в настоящее время в ряде работ, их уровни в запрещенной зоне ZnSe, ответственные за излучения Cu–G и Cu–R, не определяются изолированными Cu_{Zn}-центрами, а обязаны комплексам. Кислород является составной частью комплексов. За типичные полосы меди в излучении ZnSe ответственны центры, аналогичные кислородным самоактивированным центрам.

2. Самоактивированные кислородные центры всегда сопутствуют трем типам Cu-центров. Cu_{Zn} в составе таких центров играет ту же роль, что и Zn_{Zn}. Парные центры, определяющие полосы КЛ SA(I)–Cu(I), SAL(II)–Cu(II) и III–Cu(III), типичны для всех исследованных ранее соединений A^{II}B^{VI}.

3. Все центры I–III фактически связаны с изолированным атомом кислорода в узле решетки, поскольку O_S не может существовать без рассмотренного дефектного окружения. С другой стороны, O_S^{*} ИЭЦ является комплексом.

4. В пределах области гомогенности ZnSe (при сравнительно низких температурах получения соединения) для кислородного центра возможны только три зарядовых состояния, что согласуется с представлениями о Z-центрах. Смена типа свечения I–III связана с перезарядкой одной и той же группы СТД, включающей кислород O_S^{*}, Zn_i (Cu) и V_{Zn}.

5. Основные полосы, обязанные легированию кислородом и медью зависят от стехиометрии кристаллов ZnSe: при избытке Zn преобладают полосы I; для кристаллов, близких к стехиометрии, полосы II, и имеющих существенный избыток металлоида — полосы III.

6. Спектр излучения центров I–III может характеризовать общую чистоту кристалла: высокая степень очистки до общего содержания по сумме примесей < 10¹⁷ см⁻³ сопровождается появлением узких линий на фоне широких полос.

Список литературы

- [1] G.B. Stringfellow, R.H. Bube. Phys. Rev., **14** (3), 903 (1968).
- [2] M. Godlewski, W.E. Lamb, B.C. Cavenett. Sol. St. Commun., **39**, 595 (1981).
- [3] В.И. Соколова, Т.П. Суркова, М.В. Чукичев, Ву Зоан Мьен. ФТТ, **26**, 3681 (1984).
- [4] E.D. Wheeler, Jack L. Boone, J.F. Farmer, H.R. Chandrasekhar. J. Phys. Chem. Sol., **58** (1), 79 (1997).
- [5] V.D. Rujikov, V. Havrushin, A. Klazlauskaz et al. J. Luminesc., **52** (1–4), 71 (1992).
- [6] А.М. Гурвич. Автореф. докт. дис. (Тарту, 1970).
- [7] Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}, под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970).
- [8] Г.Н. Иванова, В.А. Касьян, Д.Д. Недеогло, С.В. Опря. ФТП, **32** (2), 171 (1998).
- [9] Н.П. Голубева, М.В. Фок. ЖПС, **35**, 551 (1981).
- [10] Физика соединений A^{II}B^{VI}, под ред. А.Н. Георгобани (М., Наука, 1986).
- [11] Н.К. Морозова, И.А. Каретникова, В.В. Блинов, Е.М. Гавришук, Э.В. Яшина, С.М. Мазовин. Матер. докл. XXX межд. научн.-техн. сем. "Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах" (М., МЭИ, 2000) с. 204.
- [12] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Е.М. Гавришук. Неорг. матер., **35**, 917 (1999).
- [13] Л.Д. Назарова. Автореф. канд. дис. (М., 1995).
- [14] Н.К. Морозова, Е.М. Гавришук, О.Р. Голованова и др. ЖПС, **63**, 731 (1996).
- [15] И.А. Горн, В.Н. Мартынов, Е.С. Волкова, В.И. Гринев. ФТП, **24**, 538 (1990).
- [16] F.J. Bryant, P.S. Manning. J. Phys. C, **5**, 1914 (1972).
- [17] А.П. Оконечников. Автореф. докт. дис. (Екатеринбург, 1996).
- [18] K.M. Lee, L.S. Dang, G.D. Watkins. Inst. Phys. Conf. Ser. (London, 1981) v. 59, p. 353. [Defects and irradiation effects in semiconductors].
- [19] Г.Г. Девярых, Е.М. Гавришук, Ю.А. Даданов. Высокочистые вещества, **2**, 174 (1990).
- [20] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, И.А. Каретников и др. ФТП, **28**, 1699 (1994).
- [21] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков и др. Селенид цинка. Получение и оптические свойства (М., Наука, 1992).
- [22] В.С. Зимогорский, Н.К. Морозова, Н.А. Яштулов, В.В. Блинов. Матер. докл. XXX межд. научн.-техн. сем. "Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах" (М., МЭИ, 2000) с. 211.
- [23] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов и др. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства (М., Наука, 1987).
- [24] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник (Киев, Наук. думка, 1987) с. 432.
- [25] Э.П. Польских. Автореф. канд. дис. (М., 1974).
- [26] Л.П. Гальчинецкий, И.А. Каретников, В.Е. Машенко и др. ЖПС, **58**, 488 (1993).
- [27] Ф.Н. Дмитриев, В.Д. Рыжиков, Л.П. Гальчинецкий. Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} (Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1990).
- [28] Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов. Электронные возбуждения и радиоломинесценция щелочно-галогидных кристаллов (Рига, Знание, 1979).
- [29] Дж. Уоткинс. Дефекты решетки в соединениях A^{II}B^{VI} (М., Мир, 1970) вып. 9, с. 221. [В кн.: Точечные дефекты в твердых телах. Сер. Новости физики твердого тела, под ред. Б.И. Болтакса].
- [30] О.В. Вакуленко, В.Н. Кравченко, В.Д. Рыжиков, В.И. Силин, Н.Г. Старжинский. ФТП, **31**, 1211 (1997).
- [31] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, В.Г. Галстян, И.А. Каретников, Л.Д. Назарова, И.И. Разуляев. Неорг. матер., **30**, 731 (1994).
- [32] А.В. Квит, С.А. Медведев, Ю.В. Клевков и др. ФТП, **40**, 1010 (1998).
- [33] A. Gukasyan, A. Kvit, Y. Klevkov, S. Oktyabrsky. Sol. St. Commun., **97**, 897 (1996).

- [34] G.S. Iseler, A.J. Strauss. J. Luminesc., **3**, 1(1970).
- [35] A.V. Kvit, Yu. V. Klevkov, S.R. Oktyabrsky, B.G. Zhurkin. Semicond. Sci. Technol., **9**, 1805 (1994).
- [36] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов и др. ЖПС, **67** (1), 96 (2000).

Редактор В.В. Чалдышев

Luminescence centers due to presence of copper and oxygen in ZnSe

N.K. Morozova*, I.A. Karetnikov#, V.V. Blinov#,
E.M. Gavrishuk#

* Moscow Power Engineering Institute
(Technical University),
111250 Moscow, Russia

Institute for the Chemistry Clean Materials,
Russian Academy of Sciences,
603600 Nizhni Novgorod, Russia

Abstract CVD-condensates ZnS Cu-doped during the preparation, the influence of a diversion from stoichiometry, concentration of copper and oxygen found by spectra of a cathodoluminescence is explored. The results are complemented by a study of microstructure and microcomposition by scanning electron microscopy measurements of electric conductivity and calculations of equilibrium of native point defects. It is shown, that three types of Cu centres always are accompanied with self-activated luminescence centres including oxygen in a selen site O_{Se} . Pair centres: SA(I)-Cu(I), SAL(II)-Cu(II) and III-Cu(III) are typical of all $A^{II}B^{VI}$. All I-III copper centres is associative. The models of luminescence centres are offered.