

Аномальное краевое свечение ZnSe, сильно легированного кислородом

© Н.К. Морозова¹, И.Н. Мирошникова^{1,2}

¹ Национальный исследовательский университет „Московский энергетический институт“, 111250 Москва, Россия

² Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

E-mail: morozovank@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2019 г.

Принята к публикации 2 августа 2019 г.

Изучены особенности спектров излучения чистых CVD конденсатов ZnSe, выращенных при избытке селена и сильном легировании кислородом. Исследовано преобладающее в спектрах низкотемпературной катодолюминесценции ZnSe (O) аномальное краевое свечение 477(490) нм с целью выяснения его природы. Установлена связь этого свечения со стехиометрическим составом ZnSe и концентрацией растворенного кислорода. Получены данные, свидетельствующие о роли примеси меди. На основе теории антипересекающихся зон представлена зонная модель, объясняющая природу основных полос люминесценции ZnSe (O) и ZnSe (O, Cu) в прикрасовой области спектра. Показано, что модель ZnSe (O) аналогична установленной ранее для ZnS (O) и CdS (O).

Ключевые слова: самоактивированный, стехиометрический, точечные дефекты, изоэлектронные центры, комплексы.

DOI: 10.21883/FTP.2020.01.48775.9136

1. Введение

Спектры излучения ZnSe достаточно сложны и, кроме того, исследованы в меньшей степени, чем ZnS или CdS. Поэтому природа многих полос излучения, как и поглощения, не выяснена. Образование двух твердых оксидов ZnO и SeO₂ способствовало тому, что в некоторых работах особенности спектров ZnSe приписывались влиянию включений оксидов. Расшифровка спектров ZnSe (O) противоречива или отсутствует [1–11].

С появлением теории антипересекающихся зон (band anticrossing theory — ВАС), позволяющей учесть присутствие кислорода, получены объяснения самоактивированного свечения ряда кристаллов A^{II}B^{VI} и внесены поправки в зонную модель CdS (O), ZnS (O). Это стимулировало данную работу по интерпретации влияния кислорода на спектры краевого свечения селенида цинка при изменении стехиометрии и сильном легировании кислородом.

2. Образцы и методики исследования

Исследования влияния кислорода на оптические свойства ZnSe были проведены на наиболее чистых по посторонним примесям монокристаллах и поликристаллическом ZnSe, полученном химическим осаждением из газовой фазы (chemical vapor deposition — CVD) в Институте химии высокочистых веществ [12]. Конденсаты ZnSe (O) были выращены при контролируемом составе газовой фазы. Общее содержание примесей < 10¹⁶–10¹⁷ см⁻³. Общее содержание кислоро-

да [O] ~ 10²⁰ см⁻³ контролировалось методом химического газохроматографического анализа. Состав ZnSe задавался соотношением H₂Se/Zn. Кислород вводился в газовый поток до 4–4.3%. Контроль кристаллической структуры, микросостава, отсутствия скоплений избыточных компонентов и оксидов, осуществлялся по результатам электронно-микроскопических исследований в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Методики исследования и контроля содержания примесей описаны в работах [5,9,13].

Анализ и коррекция зонной модели ZnSe (O) в соответствии с теорией ВАС в данной работе выполнены с учетом ранее полученных нами данных. Это широкий набор спектров катодолюминесценции (КЛ) при 80–300 К и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) из объема кристалла при 300. Используются также результаты измерения поглощения, отражения, спектров возбуждения. На основании расчета равновесия собственных точечных дефектов и зависимости свечения от состава кристаллов ZnSe было определено строение акцепторных центров, связанных с присутствием растворенного O_{Se} кислорода в решетке самоактивированного ZnSe (O).

3. Эксперимент

Предварительные исследования чистого по иновалентным примесям ZnSe, не легированного специально кислородом, подтвердили имеющиеся в литературе данные для типичных спектров люминесценции.

На рис. 1 приведены спектры катодолюминесценции и импульсной катодолюминесценции парофазного монокристалла (1, 2) и CVD конденсата (3, 4) ZnSe (O).

Как видно, спектры включают узкие и интенсивные коротковолновые экситонные полосы: 444 нм при 80 К (или 461 нм при 300 К), которые близки по положению свободному экситону чистого ZnSe [5,9].

Серия эквидистантных полос с головной компонентой 460 нм (рис. 1, кривая 1) представляет характерное при низких температурах „краевое“ (или SAL [6]) свечение ZnSe на мелких центрах $\{Zn_i^{2+}V_{Zn}^{2-}\}^0$. По структуре серии эквидистантных полос энергия оптического LO фонона определена как ~ 30 мэВ.

Более длинноволновые (ДВ) широкие полосы соответствуют самоактивированному SA излучению, обязанному глубоким кислородным центрам [5,6].

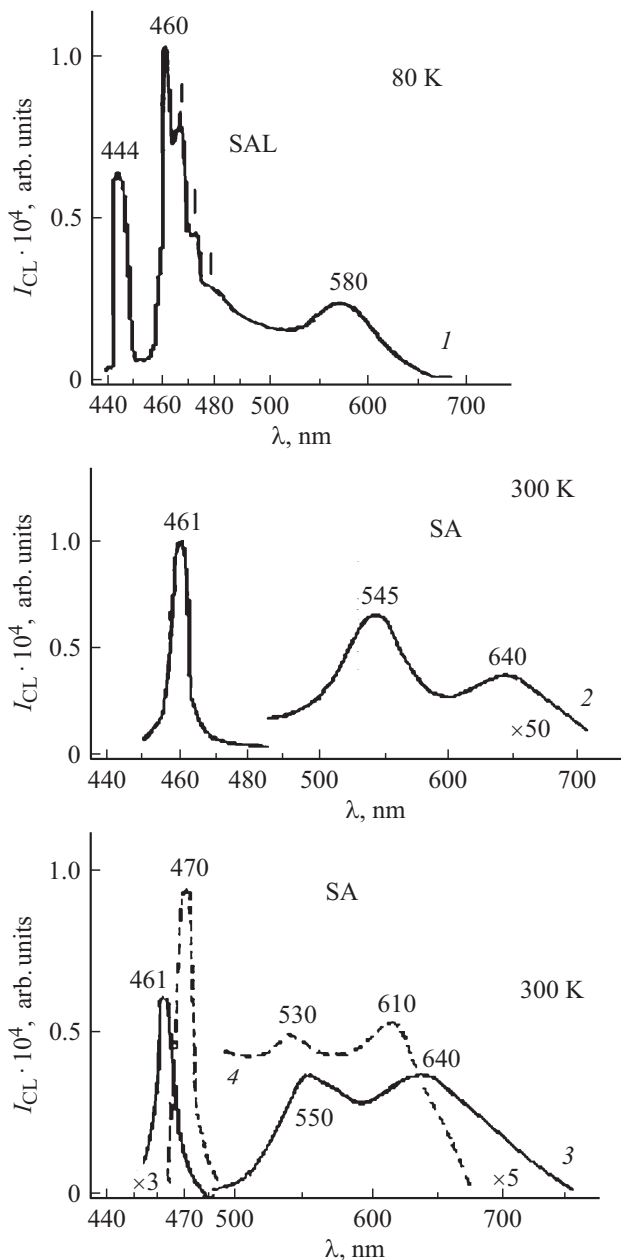


Рис. 1. Спектры КЛ (кривые 1–3) и ИКЛ (кривая 4) самоактивированного ZnSe(O). Плотность возбуждения составляла 10^{22} и 10^{25} $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$ для КЛ (1–3) и ИКЛ (4) соответственно.

Предметом многочисленных исследований являлась природа краевого свечения в материалах группы $A^{II}B^{VI}$. С позиций теории ВАС впервые самоактивированное SAL краевое свечение ZnSe(O) было исследовано в работах [5–6,8]. В этих работах краевое свечение ZnSe(O) сопоставлялось переходам из двух подзон E_+ и E_- расщепленной зоны проводимости как две ветви излучения. Эти данные были положены в основу описания зонной модели кристалла ZnSe(O) в работе [5].

Несоответствие выявлено в последующих работах этого направления, в частности для CdS [14]. Было показано, что центры краевого свечения CdS связаны с вполне определенными собственными точечными дефектами кристалла. Как и для ZnSe [6–9], это комплексы типа $\{V_{Cd}^{2-}Cd_i^{2+}\}^0$, которые создают мелкие квазиакцепторные уровни 0.12 ± 0.02 эВ от потолка валентной зоны. Они типичны для области кристаллов вблизи стехиометрического состава. Краевое свечение SAL обусловлено рекомбинацией свободных электронов подзоны E_- с дырками, захваченными акцепторными SAL центрами. При этом свечение связано только с нижней подзоной E_- [5,14]. Излучение из высокоэнергетической E_+ подзоны попадает в область фундаментального поглощения кристалла и поглощается. Результаты подтвердились на монокристаллах ZnS(O) в работе [15].

Данная работа ставила целью проверить эти выводы для ZnSe(O). На рис. 2, а представлена построенная нами схема энергетических переходов с мелкими SAL-уровнями, типичными для кристаллов стехиометрического состава с малой концентрацией кислорода [5,6,9]. Величина смещения подзон на 1 мол% ($2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$) растворенного кислорода O_{Se} в ZnSe взята равной 100 мэВ [5]. Положение кислородного уровня E_O по отношению ко дну зоны проводимости 0.11 эВ, а также уровня SAL-центров в соответствии с литературными данными в работе [5].

Приведенная на рис. 2 зонная модель позволяет идентифицировать переходы, определяющие краевое SAL свечение ZnSe(O). Действительно, так как известны ширина запрещенной зоны чистого ZnSe $E_c = 2.813$ эВ (80 К) и положение рекомбинационного уровня SAL свечения ~ 0.1 эВ [5,3,9], то, очевидно, что полосу 460 нм (2.695 эВ) можно сопоставить только переходам из низкоэнергетической E_- подзоны на уровни SAL-центров. Излучение из высокоэнергетической E_+ подзоны приходится на область фундаментальной абсорбции ZnSe. Поэтому оно не должно наблюдаться в спектрах излучения. Эта закономерность для краевого свечения ZnSe(O) с основной линией 460 нм не отличается от выявленной нами на кристаллах CdS и ZnS, что позволило внести поправки для SAL свечения ZnSe(O) (см. рис. 2, а) по сравнению с результатами работы [5].

Что касается второго типа само-активированного свечения ZnSe(O) — SA на глубоких центрах $\{Zn_i^{1+}V_{Zn}^{2-}\}^{1-}$, то в отличие от SAL оно приходится на область пропускания ZnSe. Поэтому реализуются обе

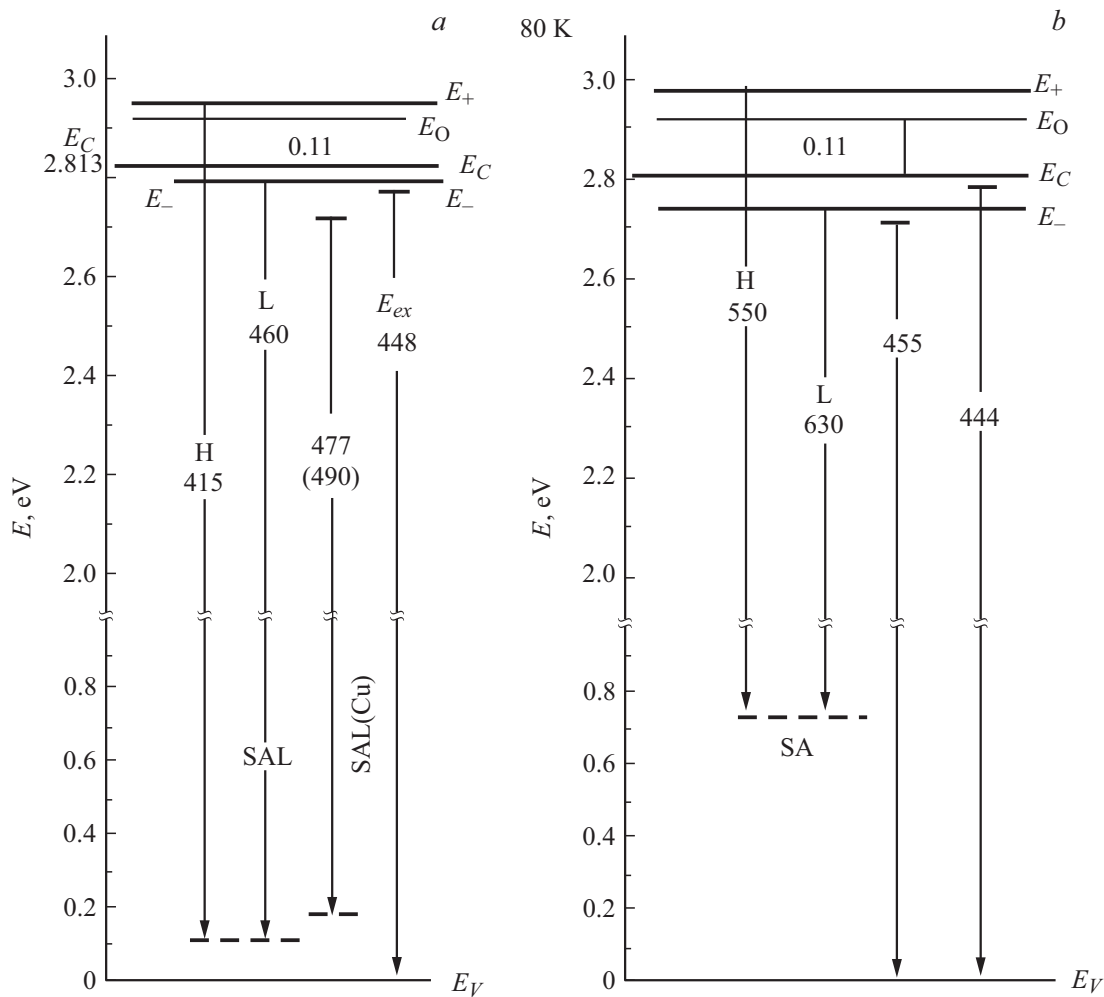


Рис. 2. Модели зонной структуры при 80 К для SAL и SA свечения самоактивированного ZnSe (O) с содержанием растворенного кислорода 0.1 при избытке селена (а) и 0.7 мол% при избытке цинка (b).

ветви излучения из подзон E_- и E_+ . Для ZnSe (O) — это полосы SA(L) и SA(H) на рис. 2, b или в спектрах рис. 1, (кривая 2). Это свечение ZnSe характерно для кристаллов с отклонением от стехиометрии к избытку Zn, определяющему повышенное содержание растворенного кислорода [6,9].

Зонная модель SA свечения ZnSe (см. рис. 2, b) построена для концентрации кислорода $[O_{Se}] = 0.7 \text{ мол\%}$ ($1.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), которая известна для исследуемых образцов по ДВ сдвигу экситонных полос в спектрах КЛ. Это, например, слабая полоса КЛ 454–455 нм при 80 К (рис. 3) или полоса импульсной люминесценции (рис. 1, кривая 4)¹, типичный ДВ сдвиг которой достигал 473 нм при 300К [9,13].

¹ Пример ДВ сдвига экситонной полосы с $[O_{Se}] \sim 0.5 \text{ мол\%}$ в спектрах ИКЛ, снятых из объема ($\sim 100 \text{ мкм}$), приводится на рис. 1 (кривая 4). Незменность спектрального положения узких и интенсивных экситонных линий 444 нм при 80 К или 461 нм при 300 К в независимости от $[O_{Se}]$ отражает содержание кислорода в поверхностном обедненном кислородом информационном слое, что детально описано в работе [16].

Для изучения влияния повышенного легирования кислородом и селеном на спектры излучения самоактивированного ZnSe (O) были выращены воспроизводимые по характеристикам конденсаты из области стехиометрии, включающие зоны с различным избытком Se. Кислород вводился в газовую фазу до 4.3%. Избыток Se и сильное легирование кислородом в процессе роста приводит к существенному изменению в спектрах (рис. 3).

В отличие от предшествующих спектров (см. рис. 1), наблюдается „аномальное“ свечение в области 477–490 нм. Набор узких эквидистантных полос с коротковолновой линией 477 нм и LO фонные повторения разрешаются для начальной части конденсата (рис. 3, a). С продвижением по длине конденсата в спектрах усиливаются LO повторения линии 477 нм, и формируется широкая полоса 490 нм. Тонкая структура ее коротковолновой части размывается, а максимум смещается ко второму или третьему LO повторению основной линии 477 нм (рис. 3, b). При максимальном избытке кислорода превалирует свечение с максимумом $\sim 490 \text{ нм}$ во всей области спектра (рис. 3, c).

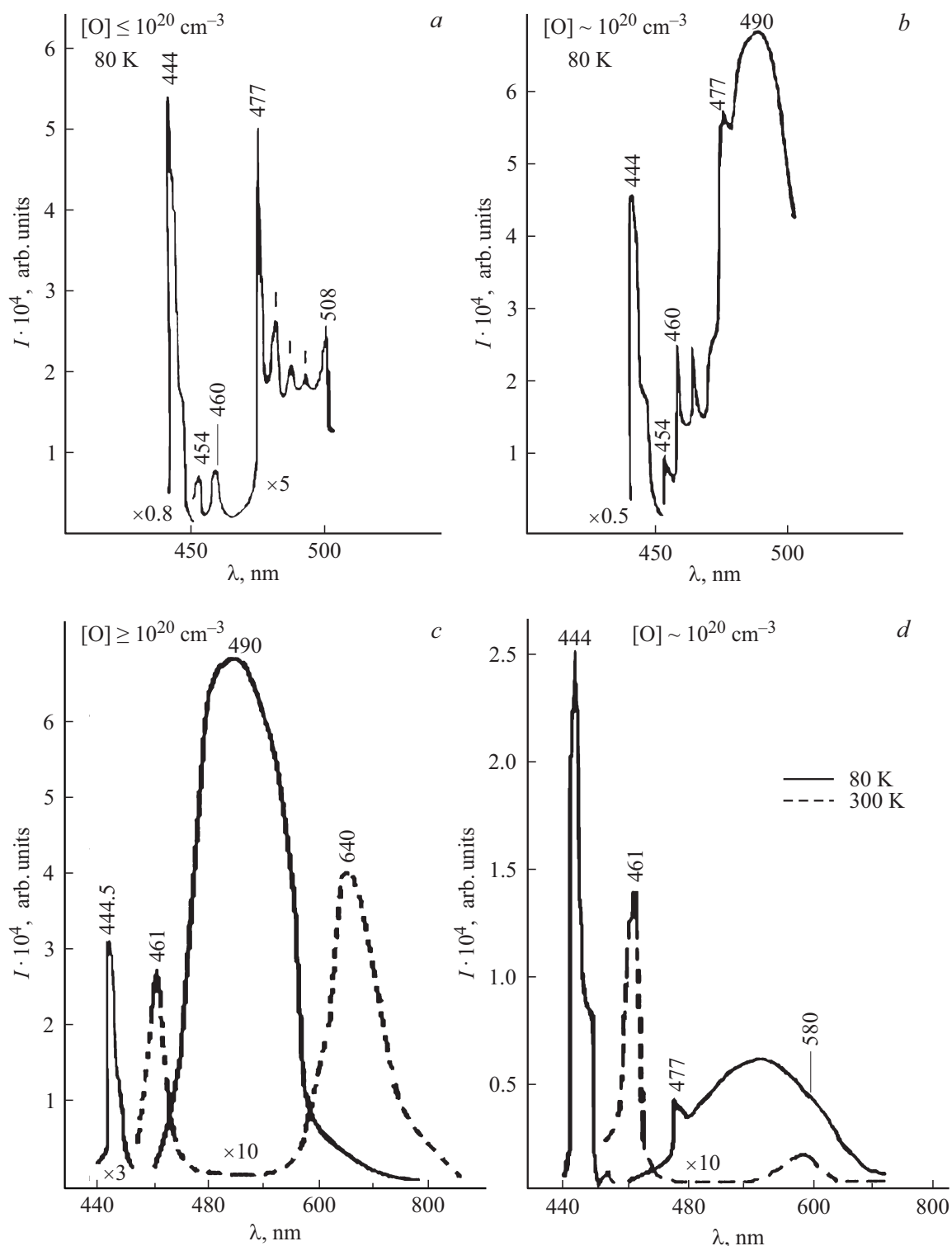


Рис. 3. Спектры КЛ разных участков двух конденсатов ZnSe(O), сильно легированных в процессе осаждения кислородом, и разным уровне легирования Se: *a* — с избытком Se, *b* и *c* — стехиометрического состава, *d* — с небольшим избытком Zn.

Свечение на длинах волны 477 и 490 нм самоактивированного ZnSe(O) сравнительно мало изучено [1,2]. Определим его как SAL(II). Исследование нами спектров фотовозбуждения люминесценции (ФВЛ) при 80 К показало, что полосы 477 и 490 нм относятся к одному

и тому же центру и характеризуются одним узким максимумом возбуждения 455 нм. Спектры поглощения обнаруживают размытый край дополнительной абсорбции ~ 448 нм. Исследована также зависимость смещения полос от температуры и интенсивности возбуждения

свечения [9]. В общих чертах свойства SAL(II) свечения значительно не отличаются от свойств обычной краевой люминесценции ZnSe с основной линией 460 нм.

Изменение свечения с повышением температуры представлено на (рис. 3, *c, d*). При 300 К полоса SAL(II) не наблюдается. Однако свечение может резко уменьшаться по интенсивности даже при 80 К с уменьшением избытка Se (рис. 3, *d*). В результате при 80 К возникает слабая SA-люминесценция на глубоких центрах. Эта полоса 640 нм по спектральному положению подтверждает высокую концентрацию растворенного кислорода $[O_{Se}]$ в образцах. Изменение типа свечения SAL \rightarrow SA связано с изменением состава кристаллов при уменьшении избытка селена и неоднородностью конденсата.

Изменение состава кристаллов объясняет также усиление полосы 490 нм в спектрах ZnSe *p*-типа проводимости [1]. Проведенный нами расчет равновесия собственных точечных дефектов для условий роста рассматриваемых CVD конденсатов ZnSe [6,8,9] показал, что область конденсации охватывает диапазон составов, смещенный от точки стехиометрии к *p*-типу, и можно ожидать сходства их спектров.

В области конденсации собственная дефектная структура кристалла ZnSe с избытком селена определяется SAL комплексами $\{V_{Zn}^{2-}Zn_i^{2+}\}^0$, которые не обеспечивают соактивацию для кислорода. Количество растворенного кислорода O_{Se} в таких кристаллах $A^{II}B^{VI}$ даже падает до минимума (без специального легирования кислородом [5,9,17]). Однако в полученных для исследования конденсатах, согласно анализам, концентрация кислорода возрастает до ~ 1 мол%.

Сильное легирование кислородом возможно при вхождении в ZnSe меди, средняя концентрация которой в конденсате $\sim 10^{16}$ см $^{-3}$ и может быть выше в начальной части.

Обнаружение в спектре КЛ второй узкой полосы 508 нм (рис. 3, *a*) прямо свидетельствует о присутствии Cu, так как эта полоса типична для ZnSe, легированного медью² [6,7,9]. В работах по исследованию ZnSe, специально легированного медью [2], узкие полосы излучения, аналогичные 477 и 508 нм, действительно наблюдались как *Y* и *Z*, без идентификации их природы.

Для объемной и зарядовой компенсации изоэлектронного акцептора O_{Se} вхождение меди в междоузлия как донорного дефекта Cu_i^+ обеспечивает образование устойчивого комплекса $\{Cu;O_S\}$. При измерении спектров поглощения и возбуждения в рассматриваемых нами конденсатах обнаруживаются новые уровни ~ 2.72 эВ от E_V [8,9].

Сопоставление всех экспериментальных фактов с зонной моделью, приведенной на рис. 2 для ZnSe (O,Cu), позволяет идентифицировать узкие полосы люминесценции 477 и 508 нм как излучательные переходы с участием уровней ~ 2.7 эВ от E_V и акцепторных центров

² Линия 508 нм присутствует на рис. 3, *a*, а соответствующая ей фонная линия — 520 нм не показана.

E_{SAL} и E_{SALCu} . Не исключено, что уровень 2.7 эВ определяется краем E_- подзоны в скоплениях с повышенным содержанием $[O_{Se}]$ и меди.

Кроме того, согласно данным работ [9,11], в спектрах КЛ специально легированного медью ZnSe двумя узкими линиями 477 и 508 нм сопутствуют две широкие фонные полосы: 490 и 520 нм, которые наблюдаются одновременно.

Можно полагать, что узкие линии 477 и 508 нм (рис. 2) являются бесфонными составляющими краевого SAL свечения ZnSe (O, Cu), а широкие интенсивные полосы 490 и 520 нм — их фонными компонентами.

В заключение отметим, что теория антипересекающихся зон позволяет объяснить как особенности спектров самоактивированного ZnSe O_{Se} , так и более сложной системы ZnSe O_{Se} (Cu)

4. Заключение

1. Введена коррекция зонной модели самоактивированного ZnSe (O), определяющей оптические переходы с участием SAL- и SA-центров.

2. Показано, что краевое свечение SAL в не легированном посторонними примесями ZnSe (O) связано только с E_- подзоной, что аналогично исследованному нами ранее подобному свечению кристаллов CdS (O) и ZnS (O).

3. На базе собственной дефектной структуры углублено понимание природы аномальных полос 477 (490) нм и 508 (520) нм в спектрах низкотемпературной катодолюминесценции ZnSe с избытком Se и кислорода.

4. Показано, что возникновение при низкой температуре длинноволнового „аномального“ краевого свечения ZnSe связано не только с сильным легированием кислородом и селеном, но и с присутствием меди.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.Е. Агельманов, А.Д. Левит, Е.И. Панасюк. Неорг. матер., **22** (3), 387 (1991).
- [2] R. Triboulet, J.O. Ndap, A. Tromson-Carli, P. Lemasson, C. Morhain, G. Neu. J. Cryst. Growth, **159**, 156 (1996).
- [3] G.D. Watkins. Bull. Amer. Phys. Soc., **15** (3), 290 (1970).
- [4] Д.Д. Недоогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства ZnSe* (Кишинев, Штиинца, 1984).
- [5] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Н.Д. Данилевич. *Кислород в оптике соединений II–VI в свете теории антипересекающихся зон.* (Saarbrücken, Germany, LAP, 2013).
- [6] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гавришук. ФТП, **35** (1), 25 (2001).
- [7] G.B. Stringfellow, R.H. Bube. Phys. Rev., **171** (3), 903 (1968).

- [8] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук, В.Г. Галстян. ФТП, **42** (2), 131 (2008).
- [9] В.В. Блинов. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2003).
- [10] <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/56199>
- [11] Н.К. Морозова, Е.М. Гавришук, И.А. Каретников, В.В. Блинов, В.Г. Галстян, В.С. Зимогорский, Э.В. Яшина. Неорг. матер., **38** (6), 674 (2002).
- [12] Г.Г. Девярых, Е.М. Гавришук, А.И. Даданов. Высокочистые вещества, № 2, 174 (1990).
- [13] В.И. Олешко. Автореф. докт. дис. (Томск, ТПУ, 2009).
- [14] Н.К. Морозова, Н.Д. Данилевич, В.И. Олешко, С.С. Вильчинская. Изв. вузов. Электроника, **95** (3), 3 (2012).
- [15] Н.К. Морозова, И.Н. Мирошникова, В.Г. Галстян. ФТП, **53** (6), 793 (2019).
- [16] Н.К. Морозова, Н.Д. Данилевич, В.И. Олешко, С.С. Вильчинская. Изв. вузов. Электроника, **93** (1), 14 (2012).
- [17] Н.К. Морозова, Б.Н. Мирошников. ФТП, **52** (3), 296 (2018).

Редактор А.Н. Смирнов

Anomalous edge emission from ZnSe, heavily doped with oxygen

*N.K. Morozova*¹, *I.N. Miroshnikova*^{1,2}

¹ National Research University
„Moscow Power Engineering Institute“,
111250 Moscow, Russia

² Institute of Nanotechnology of Microelectronics,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract The features of the emission spectra of high-purity CVD ZnSe condensates grown with excess selenium and strong oxygen doping were studied. Investigated prevalent in the spectra of low-temperature cathodoluminescence of ZnSe (O) abnormal edge emission 477–490 nm to ascertain its nature. The connection of this luminescence with the stoichiometric composition of ZnSe and the concentration of dissolved oxygen is established. Obtained data indicating the role admixture of copper. Obtained data indicating the role admixture of copper. Based on the theory of anti-crossing zones, a band model is presented, explaining the nature of the main luminescence bands of ZnSe (O) in the near edge region of the spectrum. It is shown that the model is identical for ZnSe, ZnS and CdS.