

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭКСИТОННОЙ И ДЛИННОВОЛНОВОЙ ( $\lambda_{\max} \sim 500$ нм) ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЕЛЕНИДА ЦИНКА, СОДЕРЖАЩЕГО ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

М.Е. Агельменев, А.Н. Георгобиани, З.П. Илюхина, М.С. Клейбанов, А.Д. Левит, Л.С. Лепнев

*Исследована связь ФЛ кристаллов селенида цинка р-типа с щелочными металлами (Li, Na). Обнаружено наличие двух полос ( $\lambda_{\max} \sim 500$  нм и  $\sim 540$  нм) в "зеленой" области спектра ФЛ, связанных с разными центрами излучения. Изменение интенсивности полосы "500" сопровождается перераспределением интенсивности полос излучения экситонно-примесных комплексов с участием  $Li_{Zn}$ ,  $Na_{Zn}$  (полосы  $I_1^{X,Y}$ ) и  $V_{Zn}$  (полоса  $I_1^D$ ).*

В настоящее время о природе фотолюминесценции (ФЛ) ZnSe в области от 490 и 560 нм существуют различные мнения. Так, в /1/ кристаллы ZnSe, отожженные в расплаве Zn, имплантированные  $Ag^+$  и покрытые пленкой  $Al_2O_3$ , последовательно отжигались в течение 15 мин в атмосфере Se при температуре от 250°C до 750°C. При этом в "зеленой" области спектра максимум ФЛ смещается от 518 до 540 нм. Согласно /2/, в зависимости от температуры послеплантационного отжига максимум смещается от 510 до 535 нм. В работе /1/ излучение в этой области связывается с переходом электрона с мелкого донора на однозарядную вакансию цинка, а в /2/ — на примесный центр. Основными причинами различия результатов явилось, по-видимому, различное содержание неконтролируемых примесей и невоспроизводимость окончательного состава собственных дефектов из-за значительных изменений состава образца за время отжига.

В настоящей работе была исследована экситонная и длинноволновая "зеленая" ФЛ кристаллов ZnSe в зависимости от условий приготовления /3/ с целью выяснения механизма образования центров, которыми она обусловлена.

Измерения ФЛ проводились при температурах от 10 до 293 К. Возбуждение ФЛ осуществлялось лазером ЛГИ-21 с  $\lambda = 337,1$  нм, что соответствует фундаментальному поглощению, то есть исследовался поверхностный слой образцов. Регистрация ФЛ проводилась на установке, состоящей из монохроматора МС-80 с обратной линейной дисперсией 3,5 нм/мм, ФЭУ-100 и усилителя постоянного тока В2-11.

На рис. 1а представлены спектры ФЛ кристаллов с различным содержанием лития и натрия. В одних образцах (кривая 1) анализ концентрации щелочных металлов (ЩМ) с помощью лазерного масс-спектрометрического анализатора LAMMA-1000, с порогом чувствительности по Li и Na  $10^{-6}$  г/г, уверенно обнаруживал их наличие; в других (кривая 2) они не обнаружены.

Как видно из рис. 1а в кристаллах с меньшей концентрацией ЩМ меньше и отношение интенсивностей полос  $I_1^{X,Y}$  к  $I_1^D$ ; при этом наблюдается рост интенсивности полосы с  $\lambda_{\max} \sim 500$  нм.

В литературе считается надежно установленной связь полос ФЛ  $I_1^X$  (443,8 – 444,2 нм),  $I_1^Y$  (на 2 Å ниже  $I_1^X$ ) с излучательной рекомбинацией в экситонно-примесных комплексах (ЭПК), связанных соответственно с нейтральными акцепторами  $Li_{Zn}$  и  $Na_{Zn}$  /4/. Полоса  $I_1^D$  (445,4 – 445,7 нм) приписывается /4/ ЭПК на нейтральном акцепторе ( $V_{Zn}$ ) в случае нелегированных медью кристаллов.

В связи с этим можно предположить, что в формировании излучения в области 500 нм принимают участие центры, включающие незанятые ЩМ узлы в подрешетке металла.

Согласно /5/, увеличение коэффициента распределения ЩМ, т.е. отношения концентраций межузельных и замещающих атомов, наблюдается при температурах 350 – 400 К. Серия кристаллов, обладающих одинаковыми исходными спектрами ФЛ, аналогичными спектру на рис. 1а, подвергалась изохронному отжигу в атмосфере аргона при температурах от 50° до 800° С с последующей закалкой в воде. Время отжига составляло 15 мин. Изохронный отжиг проводился "параллельным" и "последовательным" методами /6/.

Зависимость интенсивности ФЛ в полосах с  $\lambda_{\max} \sim 500$  нм и  $\sim 540$  нм от температуры изохронного отжига представлена на рис. 2.

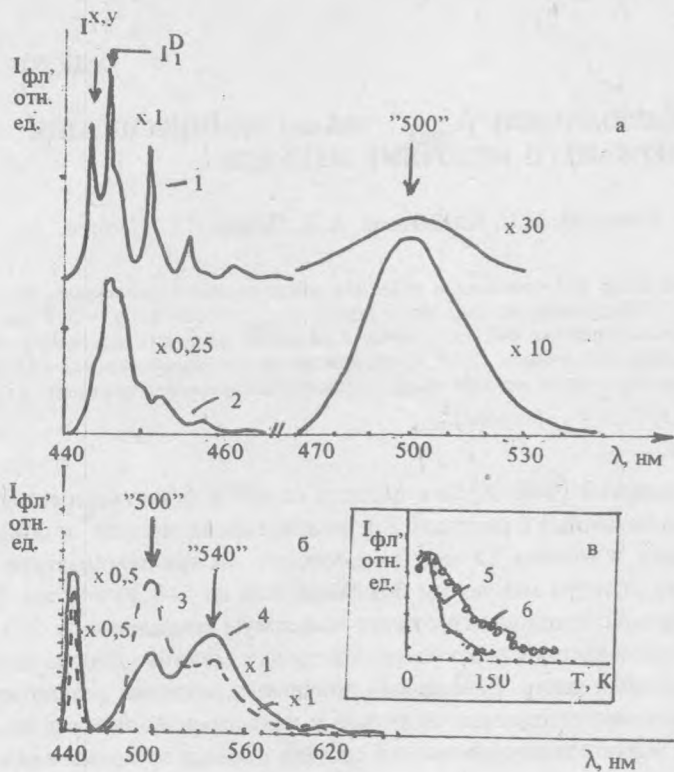


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe р-типа проводимости при температурах 10 К (а) и 77 К (б): с различным содержанием лития и натрия (1,2), после "последовательного" отжига при температурах 400°С (3) и 450°С (4); зависимость полос "500" (5) и "540" (6) от температуры (в).

Рис. 3. Спектры ФЛ ZnSe р-типа при 10 К: исходного кристалла (1), и после "параллельного" отжига (2) при  $T = 330^\circ\text{C}$ .

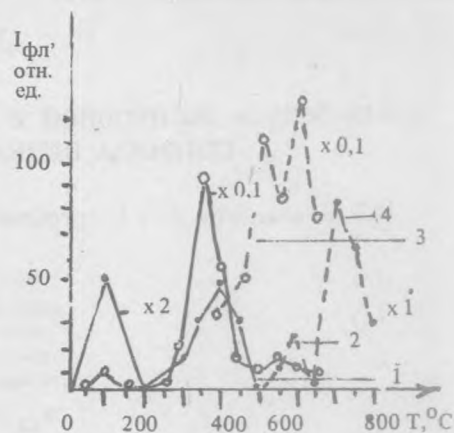
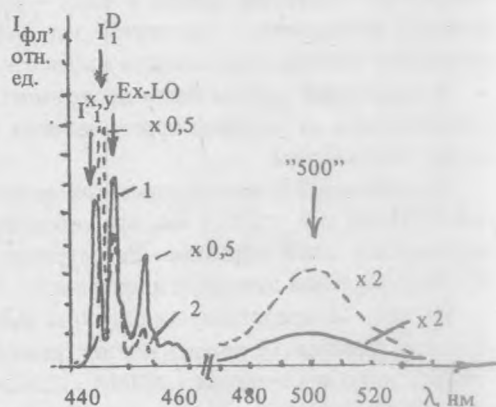


Рис. 2. Зависимость интенсивности ФЛ полос "500" (1,2) и "540" (3,4) от температуры при "параллельном" (1,4) и "последовательном" (2,3) изохронном отжиге.



При повышении температуры отжига интенсивность полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 500$  нм в спектре ФЛ при 77 К увеличивается и проходит через два максимума; при  $T > 500^\circ\text{C}$  эта полоса исчезает, и в спектре ФЛ появляются полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 540$  нм и  $\sim 640$  нм.

В случае "последовательного" отжига при температурах  $400^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$  полосы "500" и "540" наблюдаются одновременно (рис. 1б). Эти полосы, по-видимому, связаны с различными центрами, что подтверждается характером их температурного гашения (рис. 1в). Изменение положения максимума "зеленой" полосы в /1/ можно объяснить перераспределением интенсивности полос "500" и "540". Из рис. 2 видно, что максимумы разгорания полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 540$  нм претерпевают больший сдвиг, чем полосы "500" при переходе от одного вида отжига к другому. Увеличение температуры отжига, приводящее к росту интенсивности полосы "500", сопровождается перераспределением интенсивности экситонных полос  $I_{x,y}^D$  и  $I_1^D$  (рис. 3). В отличие от аналогичного эффекта при уменьшении абсолютного количества ЩМ (рис. 1а), изменение интенсивностей  $I_{x,y}^D$ ,  $I_1^D$  и "500" в результате отжига при  $330^\circ\text{C}$  следует связать с выходом ЩМ из узлов подрешетки металла. При этом увеличение интенсивности полосы  $I_1^D$ , по-видимому, не связано с ростом концентрации за счет взаимодействия кристалла с паровой фазой, так как спектры

кристаллов ZnSe, отожженных при  $330^{\circ}\text{C}$ , до и после травления идентичны. Различие в свойствах по глубине проявляется при температурах отжига выше  $450^{\circ}\text{--}500^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, процесс выхода ШМ из узлов подрешетки металла сопровождается увеличением концентраций центров, ответственных за излучение в области 500 нм. Полоса "500" (коротковолновый край  $\sim 465$  нм) может быть связана с переходами электронов из зоны проводимости или с уровней вблизи нее на уровни ассоциативных центров  $(V_{\text{Zn}}Li_i)^X$ , либо на уровни, образованные  $V_{\text{Zn}}^X$  ( $E_V + 0,2$  эВ) /5/.

Для теоретической оценки расстояния между вакансией цинка и атомом межузельного лития в ассоциате  $(V_{\text{Zn}}Li_i)^X$  использовалась модель /7/, в основу которой положено рассмотрение обменного взаимодействия между компонентами ассоциата. Полученное значение расстояния ( $2,6\text{\AA}$ ) согласуется с расстоянием от узла цинка до центра октаэдрической пустоты ( $2,83\text{\AA}$ ) /4/.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Георгобиани А. Н. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 2, 55 (1984).
2. Park Y. S., Chung C. H. Appl. Phys. Lett., 18, № 3, 99 (1971).
3. Агельменев М. Е. и др. Изв. АН СССР, сер. неорганич. матер., 22, № 3, 387 (1986).
4. Hartmann H., Mach R., Selle B. Wide gap II-VI compounds as electronic materials. Current topics in Materials Science, v. 9, Edited by E. Kaldis, 1982.
5. Vodolazskii P. V., Kojak B. R., Matsko M. G. Phys. status solidi, a, 87, K69 (1984).
6. Риссел Х, Руге И. Ионная имплантация. Наука, М., (1983).
7. Георгобиани А. Н., Грузинцев А. А., Тигиняну И. М. Изв. АН СССР, сер. физ. 49, № 10, 1899 (1985).

Поступила в редакцию 27 мая 1986 г.