

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦЕНТРОВ ВОЛЬФРАМА В СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА

В. В. Ушаков, В. А. Дравин

Исследованы спектры люминесценции центров W в ZnSe. Идентификация излучательных d-d переходов проведена по диаграммам Танабе–Сугано теории кристаллического поля. Установлено, что в исследованных кристаллах при переходе от 3d- к 5d-электронной системе примесных центров происходит смена типа электронных переходов с существенным изменением спектральных характеристик примесного излучения.

Ключевые слова: люминесценция, полупроводники A_2B_6 , переходные элементы.

При постановке исследований имелось в виду выяснение особенностей люминесценции центров 5d-переходных элементов группы платины по сравнению со спектрами 3d-элементов группы железа в полупроводниковых соединениях A_2B_6 . В данной работе – на примере примеси вольфрама в селениде цинка.

Легирование исходных высокоомных кристаллов ZnSe (структура цинковой обманки) проводилось методом ионной имплантации при комнатной температуре с энергиями ионов до 350 кэВ и распределенной дозой 10^{14} см⁻², что обеспечивало получение равномерно легированных слоев толщиной ~ 150 нм с концентрацией примеси $\sim 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Далее образцы подвергались изохронному отжигу в вакууме при температурах до 350 °С. Для наблюдения люминесценции кристаллов использовалось, в основном, межзонное фотовозбуждение в области 250–400 нм. Однако излучение центров высокого давления вольфрама наблюдалось и при подзонном возбуждении лазером с длиной волны 473 нм, что, очевидно, связано с резонансным механизмом возбуждения люминесценции. Регистрация спектров проводилась при температурах 4.2–300 К по схеме синхронного детектирования.

Излучение центров ZnSe:W наблюдалось в области 800–850 мэВ (6400 – 6800 см⁻¹) (рис. 1). Непосредственно после имплантации интенсивность люминесценции образцов

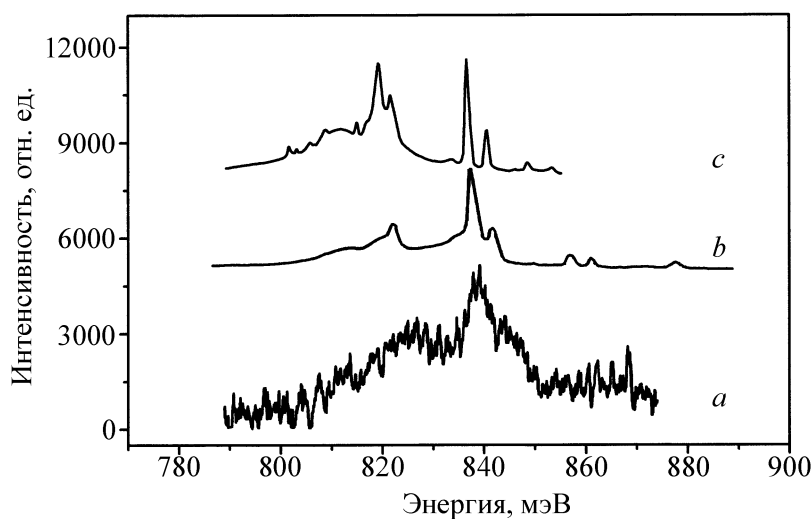


Рис. 1: Спектры люминесценции центров $ZnSe:W$ на различных стадиях изохронного (10 мин) отжига образцов: $a - 20\text{ }^{\circ}C$; $b - 220\text{ }^{\circ}C$; $c - 320\text{ }^{\circ}C$. λ_{exit} : интервал 250–400 нм, $T = 4.2\text{ K}$.

была мала, что можно отнести к присутствию в них многочисленных имплантационных дефектов. Для уменьшения их концентрации и активации люминесценции вольфрама было достаточно отжига при температуре $\sim 100\text{ }^{\circ}C$. При 4.2 К спектры состояли из большого числа линий шириной, как правило, менее 1–1.5 мэВ. При увеличении температуры отжига интенсивности линий в спектрах W изменялись различным образом. Наиболее заметно было появление новых линий на длинноволновом крае спектра (рис. 1). По соотношению относительных интенсивностей линий на различных стадиях отжига можно сделать заключение о существовании в образцах до 3 различных люминесцирующих центров, представляющих ассоциации атомов W с фоновыми примесями или дефектами решетки. Это соответствует принятому представлению о вольфраме как об эффективном комплексобразующем элементе.

При увеличении температуры измерений линии спектров быстро уширялись, образуя сначала упрощенную структуру, а к $\sim 200\text{ K}$ уже только одну линию шириной $\sim 50\text{ мэВ}$ (рис. 2). При этом интегральная интенсивность излучения во всей полосе W от гелиевой до комнатной температуры уменьшалась всего в 3.5 раза, а длинноволновый сдвиг полосы составил всего $\sim 2\text{--}3\text{ мэВ}$. Это свидетельствует о большой глубине возбужденных уровней в запрещенной зоне кристаллов.

В A_2B_6 соединениях оптически-активными являются центры переходных элементов с положением атомов в катионных узлах решетки, преимущественно, в зарядовом

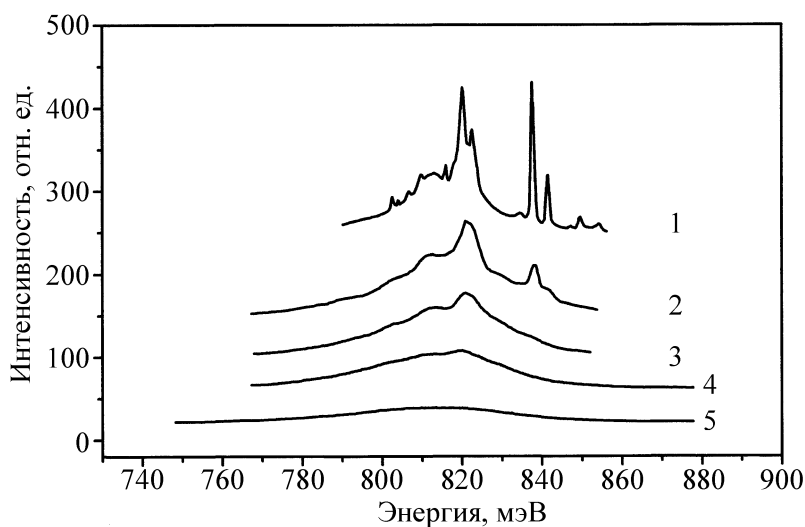


Рис. 2: Спектры люминесценции центров $ZnSe:W$ при различных температурах: 1 – 4.2 K; 2 – 93 K; 3 – 136 K; 4 – 196 K; 5 – 254 K. λ_{exit} – интервал 250–400 нм.

состоянии Me^{2+} [1]. В оптических спектрах центров группы железа ($3d$) в этих кристаллах даже при гелиевых температурах наблюдаются широкие полосы ~ 100 мэВ из слабых бесфононных линий (БФЛ) и доминирующих фононных крыльев (ФК). Непосредственным примером для сравнения с настоящей работой являются спектры центров Cr в $ZnSe$, где только двухзарядное состояние Cr_{Zn}^{2+} является стабильным [2, 3]. Вследствие предельно сильной локализации носителей результаты исследований трактуются по теории кристаллического поля. В данном случае ($Cr-ZnSe$) внутрицентровые излучательные переходы происходят в $3d^4$ -электронной системе между штарковскими 5E (возбужденным) и 5T_2 (основным) уровнями расщепленного тетраэдрическим кристаллическим полем основного атомного терма 5D . Энергия переходов 500–600 мэВ (4000 – 5000 cm^{-1}). Сильное электрон-фононное взаимодействие приводит к статическому эффекту Яна–Теллера в основном состоянии (тетрагональная симметрия) и динамическому эффекту в возбужденном состоянии [3].

Почти все наблюдавшиеся в спектрах $ZnSe:W$ при гелиевой температуре линии являются бесфононными (БФЛ). Интенсивности некоторых малоинтенсивных линий, которые можно определить как LA и TO фононные повторения, не превышали 2–3% от интенсивности соответствующих БФЛ. Таким образом, для излучательных переходов на центрах W характерно слабое электрон-фононное взаимодействие. Эта ситуация коренным образом отличается от свойств $3d$ -центров $ZnSe:Cr$.

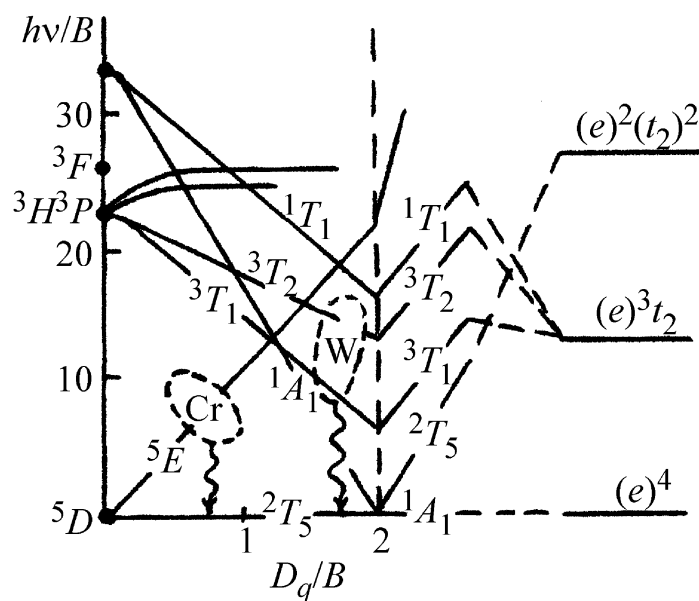


Рис. 3: Диаграммы Танабе–Сугано (зависимость энергетических уровней в единицах B от силы кристаллического поля D_q/B ; B – параметр Рака) для d^4 -электронной системы в T_d -кристаллическом поле. Овалы с символами “Cr” и “W” указывают на ветви, с которых происходит излучение. Излучательный переход обозначен волнистой стрелкой.

Согласно вышесказанному, экспериментальные спектры люминесценции интерпретированы как излучение центров W_{Zn}^{2+} , имеющих $5d^4$ электронную систему в T_d кристаллическом поле. Наложение излучения различных центров W в исследованных кристаллах не позволило провести детальный анализ спектров, ограничившись диаграммами Танабе–Сугано (ТС) [4] без учета спин-орбитального взаимодействия и кристаллических полей низкой симметрии (рис. 3). При идентификации переходов было принято во внимание следующее:

1. В низкотемпературных спектрах конкретных центров W имелось несколько бесфононных линий, что указывает на мультиплетную структуру основного состояния, и, следовательно, наблюдаемые переходы относятся к области слабого кристаллического поля ТС-диаграмм, поскольку в области сильного поля основной 1A_1 уровень не вырожден.

2. Слабое электрон-фононное взаимодействие свойственно переходам без изменения спина. При реалистической оценке параметра Рака $B \sim 400 \text{ см}^{-1}$, которая определяется большим радиусом $5d$ орбит и фактором ковалентности электронных связей, величина

ординаты $h\nu/B$ на ТС-диаграмме составляет $\sim 15-17$. В этих пределах находятся триплетные 3T_1 и 3T_2 (3H , 3P) ветви ТС-диаграммы. Запрет на переходы по спину снимается за счет спин-орбитального взаимодействия, более значительного для $5d$ элементов по сравнению с $3d$.

Из изложенного следует, что в противоположность случаю Cr, в области кристаллического поля для центров W для наблюдаемых излучательных переходов возбужденные триплетные 3T_1 и 3T_2 уровни располагаются при меньшей энергии, чем уровень 5E , который является возбужденным для переходов на $3d$ центрах ZnSe:Cr (см. рис. 3).

Таким образом, в отличие от примесей $3d$ элементов люминесценция W ($5d$) в ZnSe связана с излучательными переходами между уровнями с различным значением спина ${}^3T_1/{}^3T_2 - {}^5T_2$. Это приводит к кардинальным изменениям спектральных характеристик примесного излучения. Аналогичная описанной смена типа излучательных переходов наблюдалась и для центров GaAs:W [5].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 15-32-21036 и 14-02-01074).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Физика и химия соединений A_2B_6* . Пер. с англ. под ред. С. А. Медведева (М., Мир, 1970) [Physics and Chemistry of II-VI Compounds. Ed. V. Aven, J. S. Prener (North-Holland, Amsterdam, 1967)].
- [2] J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, A. E. Hughes, Phys. Rev. **B2**, 4313 (1970).
- [3] M. Kaminska, J. M. Baranowski, S. M. Uba, J. T. Vallin, J. Phys. C **12**, 2197 (1979).
- [4] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-metal Ions in Crystals* (N.Y., Academic Press, 1970).
- [5] V. S. Vavilov, V. V. Ushakov, A. A. Gippius, Physica **117B & 118B**, 191 (1983).

Поступила в редакцию 30 июня 2016 г.