

ВЛИЯНИЕ ЛИТИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА

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

Исследованы зависимости положения максимумов полос фотолюминесценции с $\lambda_{\text{max}} \cong 449$ и 500 нм от времени затухания и интенсивности возбуждающего света. Измерены спектры возбуждения и оптического гашения ФЛ. Установлена связь указанных полос с излучением донорно-акцепторных пар (ДАП). Обсуждается взаимосвязь содержания лития и мелких (0,06 эВ) и глубоких (0,2 ÷ 0,3 эВ) акцепторов, входящих в ДАП.

Среди широкозонных соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ селенид цинка ($E_g \cong 2,7$ эВ при 300 К) является наиболее перспективным материалом для светоизлучающих р-п структур, работающих в "голубой" области спектра. Одной из основных проблем в этом плане является получение низкоомного селенида цинка с дырочной проводимостью. В качестве необходимых для этой цели акцепторов в настоящее время рассматривают собственные дефекты /1/, а также элементы первой /2/ и пятой /3/ групп в положении замещения в подрешетках соответственно металла и металлоида. Одним из наиболее "мелких" акцепторных центров в этом ряду является Li_{Zn} ($E_a \cong 0,1$ эВ) /2/. Очевидно, что даже в этом случае ($E_a \cong 0,1$ эВ) получение достаточной проводимости возможно лишь при значительных концентрациях некомпенсированных центров, которые трудно достижимы в широкозонных соединениях. В этом плане представляется актуальным рассмотрение практически незатронутых в литературе вопросов, связанных с образованием и разрушением центров Li_{Zn} , а также ассоциатов с участием лития. Образование ассоциатов, как известно /4/, приводит к изменению "глубины" исходных неассоциированных центров, что может повлиять на процессы компенсации.

В работе /5/ показано, что изменение концентрации лития в селениде цинка, а также термообработка данного материала в различных условиях приводят к изменению интенсивности экситонных полос фотолюминесценции (ФЛ), связанных с Li_{Zn} и V_{Zn} .

Наряду с этим наблюдалось изменение интенсивности ФЛ в области 449 и 500 нм. Исходя из анализа условий приготовления исследованных кристаллов селенида цинка, было сделано предположение /5/, что полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 500$ нм связана либо с ассоциативным центром, включающим V_{Zn} и литий, либо с изолированной вакансией цинка.

Целью данной работы явилось изучение строения и оценка глубины центров, ответственных за ФЛ в области 449 и 500 нм. Для этого измерялись зависимости положения максимумов указанных полос ФЛ от времени затухания и интенсивности возбуждающего света. Кроме того, измерялись спектры возбуждения и оптического гашения ФЛ.

Методика измерения ФЛ описана в /3/. При измерении оптического гашения ФЛ в качестве гасящего света использовалось излучение глобара, прошедшее через спектрометр ИКС-12. Измерение спектра возбуждения осуществлялось при использовании излучения ксеноновой лампы ДКСШ-1000, прошедшего через монохроматор ЗМР-3. Регистрация спектров люминесценции во время затухания проводилась с помощью оптического многоканального анализатора QMA-2 с временным окном 70 нс.

Спектры ФЛ образцов ZnSe с различным содержанием лития представлены на рис. 1. В одних образцах (кривая 1) анализ концентрации щелочных металлов 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) содержание лития было ниже порога чувствительности. Как видно из рисунка, в кристаллах с меньшим содержанием лития появляется ряд эквидистантных полос (с максимумом первой полосы 449 нм), разделенных интервалами, соответствующими энергии продольного оптического фона.

Спектры люминесценции таких кристаллов в послесвечении представлены на рис. 2 а,б. Из рисунка видно, что максимум полосы 449 нм сдвигается в длинноволновую (ДВ) область с возрастанием времени

затухания, что соответствует излучению донорно-акцепторных пар (ДАП). При этом трудно предположить, что проявляющийся через 30 нс сдвинутый максимум при 457 нм связан с фоновыми повторениями экситонных полос, поскольку, как видно из рисунка, интенсивность ФЛ в области 442-446 нм становится низкой, что согласуется с данными /6/, согласно которым время жизни экситонных полос I_2 , I_1 , I_1 -deep, I_1 -long не превышает 10 нс.

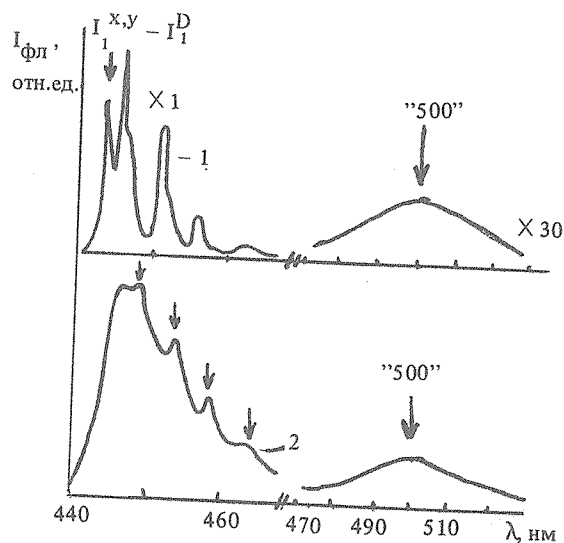


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe с различным содержанием лития ($T = 10$ К).

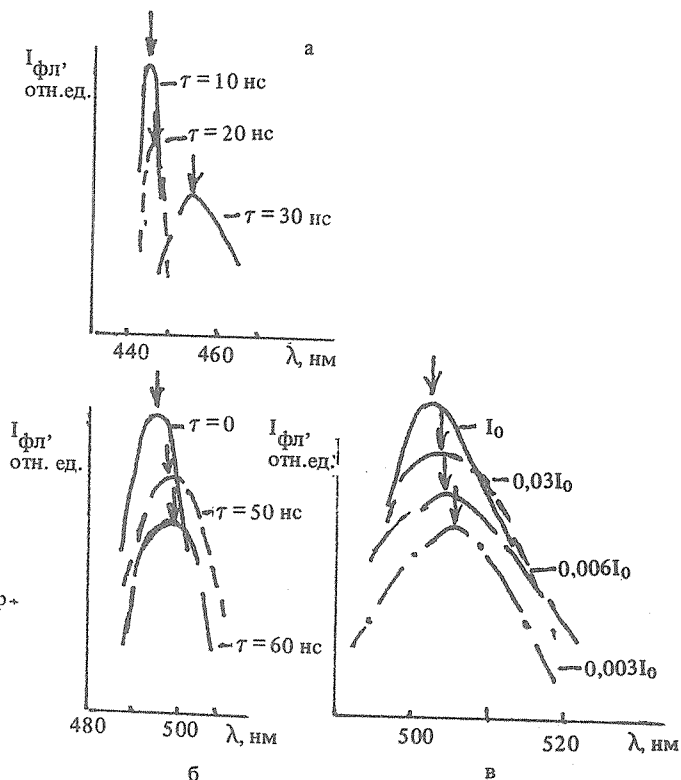


Рис. 2. Зависимость положения максимума ФЛ 449 нм (а) и 500 нм (б) от времени затухания τ ($T = 10$ К) (а, б) и полосы 500 нм (в) от интенсивности возбуждающего света I_0 ($T = 77$ К).

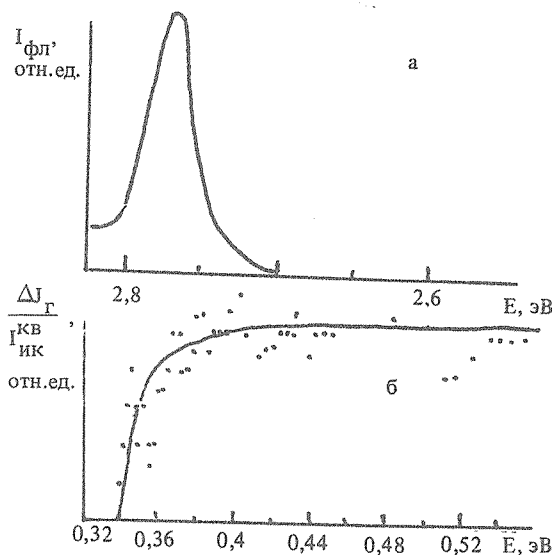


Рис. 3. Спектр возбуждения ($T = 10$ К) (а) и спектр оптического гашения ($T = 77$ К, $\lambda_{\text{возб}} = 437$ нм) (б) полосы ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \cong 500$ нм (ΔI_{Γ} - изменение интенсивности люминесценции полосы 500 нм, $I_{\text{ИК}}^{\text{кв}}$ - интенсивность ИК излучения в числе квантов).

В литературе имеется единственное сообщение о полосе с $\lambda_{\text{max}} \cong 449$ нм /7/. Оно посвящено исследованию слоев селенида цинка, выращенных парофазным осаждением из металлоорганических соединений. Авторы высказывают предположение о связи полосы с излучением ДАП с глубиной уровня акцептора $E_a \sim 0,06$ эВ. Предположений о природе данного центра сделано не было. Таким образом, по-видимому, изменение содержания лития в кристаллах селенида цинка приводит к изменению количества мелких акцепторных центров с глубиной $\sim 0,06$ эВ.

Полоса ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \cong 500$ нм также связана с излучением ДАП, что следует из сдвига ее максимума в ДВ область с возрастанием времени затухания (рис. 2б) и при уменьшении интенсивности возбуждающего света (рис. 2в).

Для оценки глубины акцепторного уровня, ответственного за эту полосу, были измерены спектры ее возбуждения (рис. 3а) и оптического гашения (рис. 3б). Оценка положения уровня центра по ДВ краю этой полосы дает расстояние $E \leq 2,7$ эВ от зоны проводимости и $E \leq 0,3$ эВ от валентной зоны.

Таким образом, при изменении содержания лития в селениде цинка изменяется количество глубоких ($E \approx 0,2 \div 0,3$ эВ) /5/ и мелких ($E \cong 0,06$ эВ) акцепторных центров. Связанные с ними полосы ФЛ 500 и 449 нм соответствуют излучению ДАП.

С учетом данных о перераспределении в рассматриваемых кристаллах интенсивностей экситонных полос ФЛ, связанных с Li_{Zn} и V_{Zn} /5/, можно сделать вывод о том, что обсуждаемые изменения содержания центров различной глубины сопровождаются изменением концентрации неассоциированных центров Li_{Zn} .

Авторы выражают благодарность А.Г. Витухновскому за полезное обсуждение постановки эксперимента по измерению спектров во время затухания ФЛ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Георгобiani А. Н. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 21 (1986).
2. Nishizawa J., Suzuki R., Okuno Y. J. Appl. Phys., 59, 2256 (1986).
3. Park R. M., Mar S. A., Salansky N. M. J. Appl. Phys., 58, 1047 (1985).
4. Георгобiani А. Н. и др. Труды ФИАН, 163, 39 (1985).
5. Агельменев М. Е. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 9, 37 (1986).
6. Steiner T., Thewalt M.L.W., Bhargava R. N. Solid State Comm., 56, 933 (1985).
7. Blanconier P. et al. J. Appl. Phys., 52, 6895 (1981).

Поступила в редакцию 20 февраля 1987 г.