

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 535.3; 537.533.31; 539.219.1

Связанный экситон на SA и SAL центрах ZnS(O) и ZnSe(O)

Н.К.Морозова, Д.А.Мидерос

Московский энергетический институт
(технический университет)

Исследована превалирующая в спектрах люминесценции при 300 К и высокой плотности возбуждения экситонная полоса кристаллов ZnS(O) и ZnSe(O) с целью подтверждения ее природы. Установлено существование связанных экситонов на кислородных комплексах SA и SAL. Уточнены энергии связи полос связанного экситона и специфика поведения их в зависимости от интенсивности возбуждения, температуры, глубины информационного слоя в кристаллах разного структурного совершенства.

Введение изоэлектронных примесей в кристаллы III–V и II–VI привело к созданию новых материалов – highly mismatched alloys (HMAs) [1, 2], свойства которых в настоящее время интенсивно изучаются. Это относится и к кислороду в соединениях $A^{II}B^{VI}$, который инициирует изменение зонной структуры с позиций теории «непересекающихся зон» (BAC) [1–5]. Многие особенности спектров излучения этих соединений, в которых кислород присутствует как фоновая примесь в концентрации более 10^{18} см^{-3} , получают объяснение. В работах [3–5] отмечались факты возникновения в области спектра связанного экситона образцов ZnS(O), ZnSe(O) с самоактивированным свечением новых полос люминесценции, усиливающихся при введении кислорода. В кристаллах, имеющих огромное количество «самоактивированных» кислородных комплексов SA(I) или Cu(I), SAL(II), можно ожидать возникновение связанного экситона BE на акцепторных уровнях, обусловленных этими дефектами. До настоящего времени факты образования связанного экситона на этих центрах в литературе отсутствуют или затронуты весьма фрагментарно [4]. В данной работе предполагается дать их более полное описание.

Анализ собственных точечных дефектов в ZnS и ZnSe, проведенный в [6], показал, что в пределах всей области гомогенности соединений возможны только два типа комплексов – центров рекомбинации, которые и определяют два вида самоактивированного свечения: SA(I) и SAL(II). В присутствии фоновой примеси Cu комплексы могут включать медь. В таблице систематизировано положение акцепторных уровней E_A кислородных комплексов в ZnS(O) и ZnSe(O), уточненное в [4, 5] по сравнению с [7]. Таблица составлена на основании изучения конкретных групп кристаллов с конкретной концентрацией растворенного в узлах решетки кислорода $[O_S]$. Разные концентрации $[O_S]$ отражают связь SA и SAL свечения, как и растворимости кислорода, с отклонением от стехиометрии [7]. Ширина запрещенной зоны E_g взята по положению полосы свободного экситона FE при 80 К. Для ZnS $E_g = 3,833 \text{ эВ}$ при энергии связи свободного

Рекомбинационные уровни E_A центров самоактивированного излучения

Центры	SA(I) $\{Zn_i \cdot V_{Zn}\}^I \cdot O_{S(Se)}^\times$ Избыток цинка	Cu(I) $3d^{10}$ $\{Cu_i \cdot V_{Zn}\}^I \cdot O_{S(Se)}^\times$ Избыток цинка	SAL(II) $\{Zn_i \cdot V_{Zn}\}^\times \cdot O_{S(Se)}^\times$ Стехиометрия	Cu(II) $3d^9$ $\{Cu_i \cdot V_{Zn}\}^\times \cdot O_{S(Se)}^\times$ Стехиометрия
Соединение	ZnS(ZnSe)	ZnS(ZnSe)	ZnS(ZnSe)	ZnS(ZnSe)
$[O_s]$, мол. %	1 мол. %		0,1 (0,2) мол. %	0,1 (0,2) мол. %
E_A , эВ	0,55 (0,51)	0,61 (0,54)	0,22(0,15)	0,32 (0,20)

экситона 40 мэВ, для ZnSe – 2,814 эВ и 20 мэВ соответственно. В тексте спектральное положение полос связанного экситона BE сопоставляется с табличными значениями E_A на основании соотношения Холстеда $E_A = 10 \varepsilon$ (где ε – энергия связи экситона).

Связанный экситон на SA и SAL центрах в ZnS(O). В работе [3] при исследовании катодолуминесценции (КЛ) порошков ZnS, наряду с усиливающейся и испытывающей низкоэнергетический сдвиг при увеличении концентрации растворенного кислорода $[O_s]$ полосой свободного экситона $FE_{ZnS(O)}$ твердого раствора ZnS(O), наблюдалась вторая экситонная полоса, смещенная в длинноволновую сторону примерно на 60 мэВ. Спектральное положение этой полосы по отношению к FE, появление ее в КЛ кристаллов с избытком Zn, когда превалирует свечение на кислородных комплексах типа SA, усиление и смещение полосы с увеличением $[O_s]$, температурная зависимость полосы, аналогичная свободному экситону ZnS(O), – все это позволяет заключить, что наблюдался экситон, связанный на центрах самоактивированного свечения. Большая энергия связи позволяет наблюдать эти полосы связанного экситона при комнатной температуре.

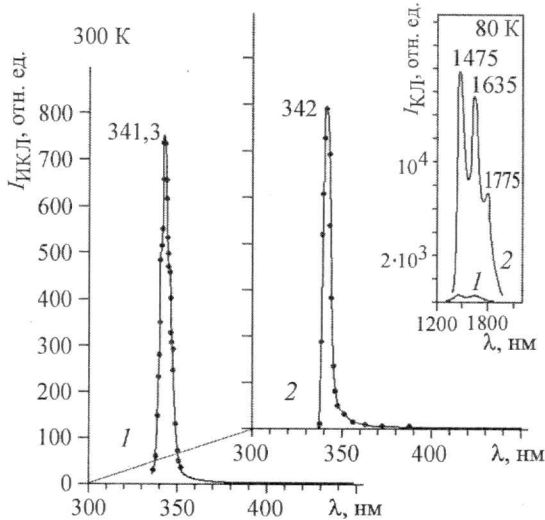


Рис.1. Спектры ИКЛ при уровне возбуждения $10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ газостатированных образцов: чистого по меди ZnS(O) (кривая 1) и ZnS-Cu(O) (кривая 2); концентрация кислорода $[O]_{\text{общ}} \sim (1-3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На вставке для тех же образцов приведен участок ИК-спектра, характеризующий КЛ иона меди Cu $3d^9$

Для уточнения данных проведено исследование газостатированного CVD-ZnS с избытком цинка (чистого по посторонним примесям и с небольшим содержанием Cu). Газостатированию подвергались конденсаты CVD-ZnS и ZnSe при $T = 1050^\circ \text{C}$ и давлении 1500 атм в течение 20 ч для улучшения их прозрачности и структуры [5]. Поскольку полосы связанного экситона мало интенсивны при низком уровне возбуждения КЛ ($10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), исследованы спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) при высоких интенсивностях возбуждения до $10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Образцы возбуждались электронным пучком с максимальной энергией $\sim 400 \text{ кэВ}$, когда глубина проникновения электронного пучка больше ($\sim 200 \text{ мкм}$) и доступна информация из объема зерна [3].

Спектр ИКЛ чистого по меди газостатированного образца CVD-ZnS(O) при 300 K показан на рис.1 (кривая 1). Во всей видимой области спектра присутствует

единственная полоса с максимумом 341,3 нм и энергией связи ~ 55 мэВ. В [3] представлены детали такого спектра и показано, что полоса имеет полуширину ~ 60 мэВ и ряд фоновых повторов как с коротковолновой, так и с длинноволновой стороны от максимума. По значению 14,4 мэВ они близки поперечному акустическому ТА-фонону сфалерита. Энергия связи полосы соотносится с глубиной акцепторного уровня SA(I) центров (см. таблицу), поэтому полоса может быть идентифицирована как экситон BE_{SA} , связанный на SA(I) центрах.

Спектр ИКЛ газостатированного образца CVD-ZnS(O) при 300 К, содержащего медь в большом количестве ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$), при той же концентрации кислорода $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ представлен на рис.1 (кривая 2). Присутствие Cu подтверждают спектры КЛ иона Cu $3d^9$ (см. вставку на рис.1). Спектральное положение экситонной полосы такого образца соответствует 342 нм при 300 К, что определяет энергию связи $BE \sim 61$ мэВ. Это согласуется с данными таблицы и определяет центр как Cu(I). Для комплексов Cu(I) полоса $BE_{Cu(I)}$ несколько сдвинута в длинноволновую сторону по сравнению с $BE_{SA(I)}$, так как акцепторные уровни комплексов различаются. Полуширина полосы $BE_{Cu(I)}$ также ~ 60 мэВ.

Аналогичные полосы BE наблюдали без идентификации их природы и ранее в спектрах катодолуминесценции CdS при высоких уровнях возбуждения в РЭМ [8].

Очевидно, что полосы, представленные на рис.1, не являются FE. Действительно, содержание кислорода в этих кристаллах по данным анализа порядка 10^{19} см^{-3} , а для свободного экситона ZnS(O) длинноволновый сдвиг на 60 мэВ возможен только при концентрации кислорода ~ 1 мол. % ($2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

При этом интенсивность полосы BE_{SA} матрицы исследованных кристаллов (см. рис.1) очень высока, тогда как области, сильно легированные кислородом, дают слабый по интенсивности свободный экситон [3, 8]. С экспериментом совпадает расчетное положение полосы BE_{SA} в диапазоне температур от 10 до 300 К, представленное в [5] и соответствующее температурной зависимости ширины запрещенной зоны ZnS.

Отметим, что при малой глубине информационного слоя $\sim 0,3$ мкм BE_{SA} чаще всего отсутствует и вместо него наблюдается полоса FE_{ZnS} более КВ. При глубине информационного слоя 1–2 мкм в РЭМ или ~ 200 мкм в ИКЛ [3] и больших интенсивностях возбуждения полоса BE_{SA} является единственной преобладающей в экситонной области, а для газостатированных образцов – для всей видимой области спектра (см. рис.1).

Экситон, связанный на SAL центрах в ZnS(O), типичен для кристаллов с преобладающим SAL свечением [7]. Так, при изучении в РЭМ спектров микрокатодолуминесценции (МКЛ), эмитированной микроучастками гидротермальных кристаллов ZnS(O), выявляются новые детали в экситонной области. В частности, наблюдается разрешение экситонной полосы излучения на составляющие: 327 и 329 нм (рис.2).

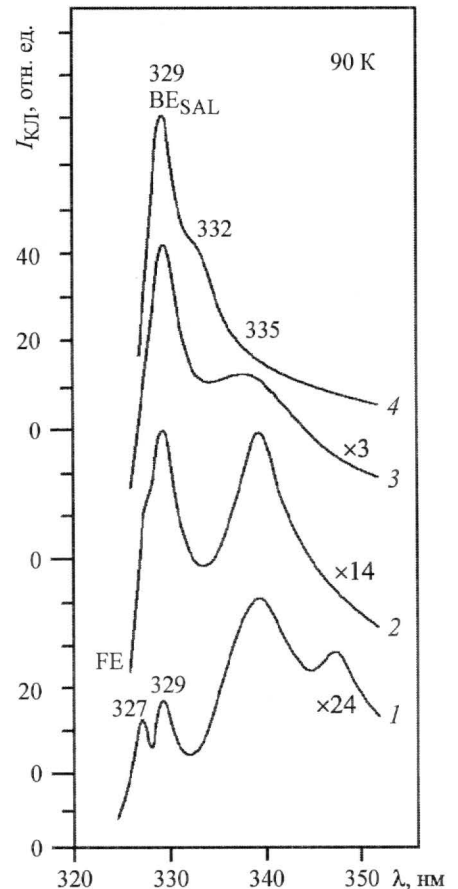


Рис.2. Спектры МКЛ ZnS(O) с SAL центрами при возбуждении от уровня $\sim 10^{24}$ до $10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (кривые 1–4)

Полоса 329 нм не соответствует какому-либо фоновому повтору FeZnS(O) , но усиливается и доминирует в спектрах ИКЛ участков с SAL свечением и повышенной концентрацией кислорода. Энергетический зазор между полосами для разных образцов находится в пределах 16–25 мэВ. Согласно таблице это близко энергии связи на SAL центрах ~ 22 мэВ, т.е. наблюдаемая полоса 329 нм (см. рис.2) может быть сопоставлена связанному экситону BE_{SAL} .

Увеличение интенсивности возбуждения приводит к усилению полосы катодолюминесценции BE_{SAL} ZnS(O) . При этом с интенсивностью возбуждения вначале выходит на насыщение SAL свечение, затем загасает FE, тогда как полоса BE_{SAL} растет по интенсивности (линейно со слабо выраженной сублинейностью), и при уровне возбуждения $10^{24}\text{--}10^{26} \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ BE_{SAL} превалирует в спектре. Для кристаллов ZnS(O) с SAL свечением это справедливо до температуры $\leq 200 \text{ K}$, выше которой оно переходит в SA [4–6].

Связанный экситон на SA и SAL центрах ZnSe(O) . Возникновение экситона, связанного на SA центрах в ZnSe , изучено на конденсатах CVD- ZnSe(O) . Снимались спектры ИКЛ при высоких интенсивностях импульсного возбуждения до $10^{26} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и глубине проникновения электронного пучка, которая позволяла получать информацию из объема.

На рис.3 представлена в динамике зависимость спектров ИКЛ ZnSe(O) от интенсивности возбуждения. При уровне возбуждения $10^{22} \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ в спектре ИКЛ негазостатированного образца (кривая 1) экситонные полосы отсутствуют. Неоднородность негазостатированных образцов подтверждается смещением максимума SA полосы в спектрах при изменении $I_{\text{возб}}$ (кривые 1–3). С ростом плотности возбуждения возникает,

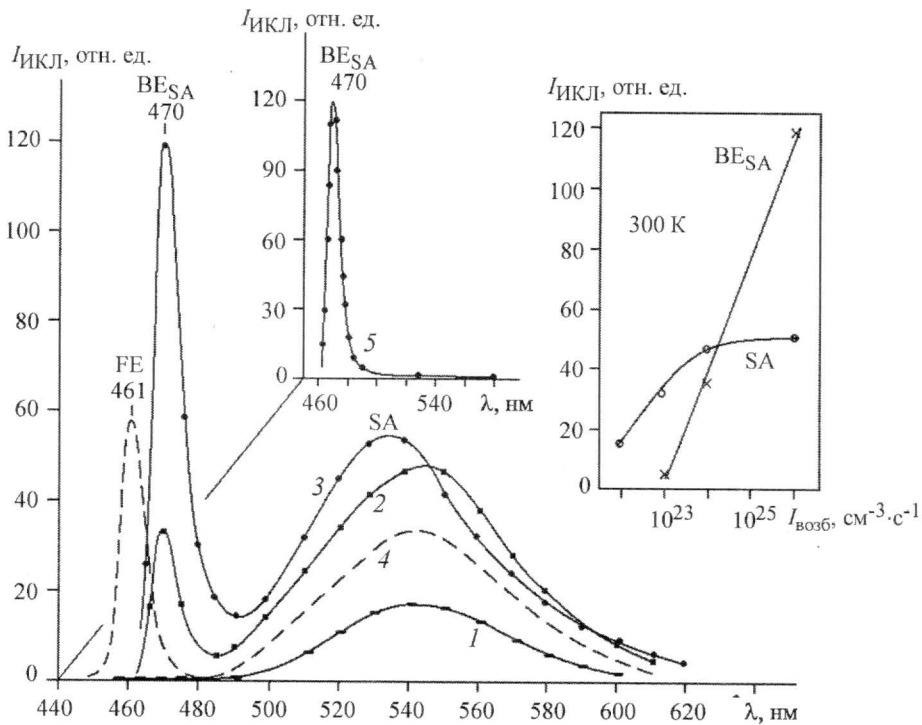


Рис.3. Спектры катодолюминесценции CVD- ZnSe(O) при $T = 300 \text{ K}$: ИКЛ негазостатированного образца при глубине информационного слоя $\sim 200 \text{ мкм}$ и интенсивности возбуждения $I_{\text{возб}} \sim 10^{22}, 10^{25}, 10^{26} \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ (кривые 1–3); КЛ при глубине информационного слоя $\sim 0,3 \text{ мкм}$ и $I_{\text{возб}} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ (кривая 4); газостатированного образца CVD- ZnSe(O) при $I_{\text{возб}} \sim 10^{26} \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ (кривая 5). На вставке показано изменение интенсивности основной полосы BE_{SA} от $I_{\text{возб}}$ в сравнении с SA свечением

усиливается и при $I_{\text{возб}} = 10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ доминирует в ИКЛ полоса 470 нм. Спектральное положение ее определяет энергию связи 51 мэВ, что соответствует связанному экситону на SA центрах ZnSe(O) (см. таблицу).

Как и в случае ZnS(O), съемка КЛ в широком пучке при глубине информационного слоя $\sim 0,3$ мкм обнаруживает полосу $\text{FE}_{\text{ZnSe(O)}}$ свободного экситона 461 нм (см. рис.3, кривая 4). Эти факты свидетельствуют, что спектры ИКЛ, несущие информацию из глубины кристалла, выявляют центры самоактивированной SA люминесценции, которые устойчивы в объеме, где выполняется условие взаимной компенсации деформаций, вносимых дефектами, а вблизи поверхности нарушаются.

Обращает на себя внимание факт, что для газостатированных образцов ZnSe(O) в спектрах ИКЛ при $I_{\text{возб}} > 10^{25} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ связанный экситон является единственной полосой (наиболее быстрый канал рекомбинации), а более длинноволновое SA свечение отсутствует (см. рис.3, кривая 5). По данным РЭМ излучение BE_{SA} связано с очищенным при газостатировании в результате коалесценции основным объемом кристалла [4–5].

На вставке рис.3 показано изменение интенсивности полосы 470 нм по сравнению с SA свечением от $I_{\text{возб}}$. Согласно этим данным рост BE_{SA} линейен, как и в случае BE_{SA} ZnS(O). Самоактивированное SA свечение при больших $I_{\text{возб}}$ выходит на насыщение. Таким образом, и для ZnSe(O) при высоких плотностях возбуждения превалирующим в спектре ИКЛ становится свечение BE_{SA} .

Проведенные исследования показали, что полоса BE_{SA} ZnSe(O) или ZnS(O) при увеличении интенсивности возбуждения ($10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) не только усиливается, но и сужается. Подобные изменения характерны для генерации. Учитывая выявленные особенности в формировании полосы BE_{SA} ZnS(O) (участие поперечных акустических ТА-фононов, а по литературным данным механизмы, ответственные за большинство лазерных переходов, включают связанные экситоны с участием акустических фононов), можно предполагать, что связанный на кислородных центрах экситон BE_{SA} будет определять свечение таких кристаллов при лазерном эффекте. Это соответствует данным [9], согласно которым стимулированное излучение ZnS(O) спектрально соответствует BE_{SA} , но не свободному экситону.

Экситон, связанный на SAL центрах ZnSe(O), исследован для большого разнообразия кристаллов ZnSe с преобладающим SAL свечением [4, 7, 10]. В спектрах их обычно резко усиливаются линии связанного экситона I_1^d . Известно, что полосы I_1^d присущи кристаллам ZnSe с отклонениями от стехиометрии, причем интенсивность их возрастает при избытке Se ($T \leq 150 \text{ K}$), т.е. в тех же условиях, что и SAL свечение ZnSe [7]. Обычно обсуждение природы полосы I_1^d ограничивается предположением о связи ее с вакансиями цинка, которые, возникают, как и SAL свечение, при избытке Se. Иногда полосы I_1^d связывают с присутствием акцепторной фоновой примеси меди [10].

На рис.4,а приведены результаты исследований при 90 K полос связанных экситонов I_1^d на кристаллах CVD-ZnSe(O), в фотолюминесценции которых преобладало SAL свечение 490 нм [4, 7]. Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось азотным лазером (337,1 нм) в импульсном режиме. Содержание меди в кристаллах на фоновом уровне $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, поэтому свечение Cu(II) 480–510 нм слабое. Спектры исследованы при высоких уровнях фотовозбуждения. Как видно из рис.4,а, наблюдается полоса $\text{FE}_{\text{ZnSe(O)}}$ 449 нм, которая при увеличении уровня возбуждения отстает от BE 451,5 нм. Энергия связи полосы 451,5 нм составляет ~ 15 мэВ. Этот факт, как и перечисленные выше, позволяет отнести полосу 451,5 нм к $\text{BE}_{\text{SAL(II)}}$ (см. таблицу).

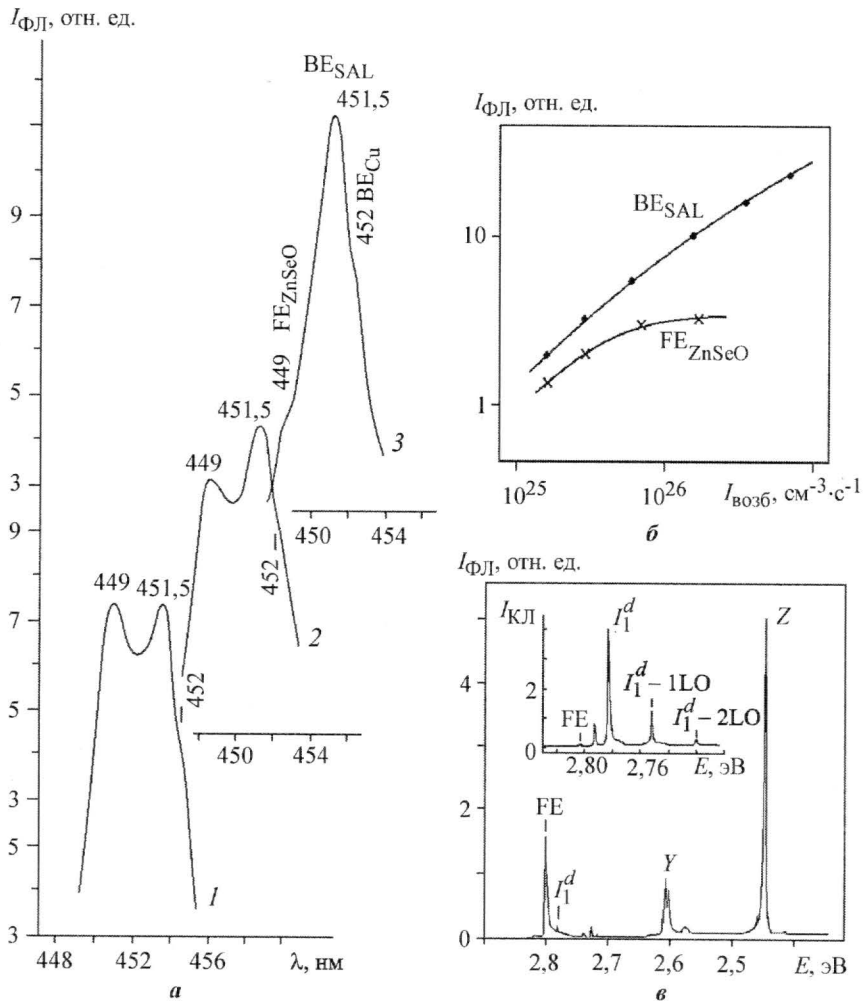


Рис. 4. Зависимость интенсивности экситонных полос ФЛ ZnSe-Cu(O) с $[\text{O}_{\text{Se}}] \approx 0,3$ мол. % при 90 К от уровня возбуждения: 1 – 10^{25} ; 2 – $4 \cdot 10^{25}$; 3 – 10^{26} см⁻³·с⁻¹ (а), изменение с $I_{\text{возб}}$ см⁻³·с⁻¹ полосы BE_{SAL} по сравнению с FE (б), спектр ФЛ высококачественного ZnSe при 9 К [10]; положения полос: FE – 2,803; I_1^d или BE_{Cu(II)} – 2,773; Y или Cu_{II}(H) – 2,606; Z или Cu_{II}(L) – 2,444 эВ (в)

С увеличением интенсивности возбуждения полоса BE 451,5 нм возрастает по интенсивности почти линейно, в то время как для FE зависимость сублинейная (рис.4,б).

Полосы BE_{Cu(II)} на длинноволновом спаде полосы 451,5 нм (~ 453 нм) слабо выделяются и не разрешаются. Исследование их проведено на сколах, где содержание меди больше. Энергия связи для BE_{Cu(II)} согласно результатам ~ 22 мэВ. Однако, учитывая данные [10], приведенные на рис.4,в, для ZnSe, выращенного методом кристаллизации из твердой фазы, следует принять эту энергию связи равной 20 мэВ. Авторы [10] допускали присутствие Cu в кристаллах и связь линии I_1^d с этой примесью, что подтверждается наличием в их спектрах ФЛ в области SAL свечения полос Z и Y (без идентификации природы). По нашим данным, эти узкие при $T = 9$ К полосы являются H- и L-компонентами свечения Cu(II), т.е. также обязаны присутствию меди [4].

Таким образом, по результатам эксперимента можно заключить, что на акцепторных уровнях кислородных центров самоактивированного свечения ZnSe(O) и ZnS(O) возможно возникновение полос связанных экситонов. Эти полосы типичны для спек-

тров из объема кристаллов при повышенной плотности возбуждения. Исследованная зависимость интенсивности полос ВЕ от плотности возбуждения показала, что при больших интенсивностях возбуждения и $T = 300$ К полоса ВЕ_{SA} совершенных газостатированных образцов является единственной для всей видимой области спектра.

Литература

1. Band Anticrossing in GaInNAs Alloys / *W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III et al.* // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol. 82, № 6. – P. 1221–1224.
2. *Wu J., Walukiewicz W., Haller E. E.* Band structure of highly mismatched semiconductor alloys: Coherent potential approximation // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – P. 233210 1 – 233210 4.
3. Влияние кислорода на электронную зонную структуру ZnS / *Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Н.Д. Данилевич и др.* // ФТП. – 2005. – Т. 39, № 5. – С. 513–520.
4. *Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Гавришук Е.М., Галстян В.Г.* Роль фоновых примесей О и Си в оптике кристаллов ZnSe с позиций теории непересекающихся зон // ФТП. – 2008. – Т. 42, № 2. – С. 131–135.
5. Преобразование центров люминесценции CVD-ZnS при газостатировании / *Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Е.М. Гавришук и др.* // ФТП. – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 39–43.
6. *Мидерос Д.А., Нгуен Чан Ха, Морозова Н.К.* Комплексы точечных дефектов, ответственных за самоактивированное свечение и растворимость кислорода в ZnS и ZnSe // Матер. докл. 37 межд. науч.-техн. сем. «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах». – М., МЭИ. – 2008. – С. 103–108.
7. *Морозова Н.К., Каретников И.А., Блинов В.В., Гавришук Е.М.* Исследование центров люминесценции, связанных Си и О в ZnSe // ФТП. – 2001. – Т. 35, № 1. – С. 25–33.
8. Влияние контролируемого изменения собственных точечных дефектов и кислорода на оптические свойства CdS / *Н.К. Морозова, А.В. Морозов, И.А. Каретников и др.* // ФТП. – 1994. – Т. 28, № 10. – С. 1699–1713.
9. *Catalano I. M., Cingolani A., Minafra A.* Spontaneous and stimulated luminescence in CdS and ZnS excited by multiphoton optical pumping // Phys. Rev. B – 1973. – Vol. 8, № 4. – С. 1488–1492.
10. Growth by solid phase of large ZnSe crystals of high purity and structural perfection / *R. Triboulet, J. O. Ndad, A. Tromson-Carli et al.* // J. Cryst. Growth. – 1996. – Vol. 159. – P. 156–159.

Статья поступила
14 декабря 2007 г.

Морозова Наталия Константиновна – доктор физико-математических наук, профессор кафедры полупроводниковой электроники МЭИ. *Область научных интересов:* изучение роли кислорода в создании и стабилизации собственно-дефектных и примесных центров в соединениях A^{II}B^{VI}.

Мидерос Мора Даниэль Алехандро – аспирант кафедры полупроводниковой электроники МЭИ. *Область научных интересов:* исследование влияния кислорода на самоактивированную люминесценцию соединений ZnSe–ZnS с позиции теории непересекающихся зон.