

М.Д.Паранський, О.М.Сльотов

## Оптичні та структурні властивості ZnSe:Mg

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, вул. Коцюбинського, 2,  
м. Чернівці, 58012, (03722)44221, E-mail: [Lslyotov@mail.ru](mailto:Lslyotov@mail.ru)

Досліджено структурні і люмінесцентні властивості шарів, отриманих термодифузією ізовалентних домішок Mg у монокристали бездомішкового селеніду цинку. Розглянуто природу рекомбінаційних центрів та можливі оптичні процеси, які визначають властивості ZnSe:Mg.

**Ключові слова:** селенід цинку, ізовалентна домішка, крива гойдання, спектр фотолюмінесценції,  $\lambda$ -модуляція, оптичне відбивання.

Стаття поступила до редакції 16.05.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

### Вступ

Селенід цинку є одним з перспективних матеріалів твердотільної електроніки. Його ширина забороненої зони охоплює область енергії фотонів включаючи синьо-блакитну, а висока ефективність можливих генераційно-рекомбінаційних процесів визначається прямозонною структурою. Вказані важливі особливості ZnSe істотно проявляють себе при легуванні матеріалу. В якості сторонніх легуючих домішок використовують елементи I, III, V та VII груп періодичної системи елементів. Разом з тим залишається маловивченим питанням щодо впливу ізовалентних домішок (ІВД) на властивості селеніду цинку. Показано, що у випадку інших речовин, наявність ІВД приводить до принципового покращення вихідних оптичних та електрофізичних властивостей. Це особливо важливо у випадку тонких шарів матеріалу. Їх створення є важливою технологічною передумовою отримання активної області переважаючої більшості сучасних електронних приладів. Тому у випадку досліджуваних кристалів селеніду цинку отримання таких активних шарів шляхом введення ІВД та дослідження її впливу на структурні та оптичні властивості отриманого матеріалу є важливою науково-технічною задачею, яка є перспективною з точки зору можливого практичного використання.

### I. Об'єкти та методи досліджень

Досліджувалися плівки ZnSe:Mg, отримані дифузією магнію у зачиненому об'ємі в монокристали селеніду цинку, які вирощені методом Маркова-Давидова [1]. Структурні властивості

приповерхневої області легованих кристалів досліджувалися методами рентгенівської двокристалльної дифрактометрії та рентгенотопографії. Оптичні властивості вивчалися за результатами, отриманими на універсальній установці, яка дозволяла вимірювати поглинання, відбивання і люмінесценцію як за класичними методиками, так і з використанням  $\lambda$ -модуляції, рис. 1. Зазначимо, що легування ІВД магнію проводилося при режимах, які виключають можливість утворення твердих розчинів заміщення. Про це свідчить незмінність величини ширини забороненої зони вихідних зразків і отриманих дифузійних шарів ZnSe:Mg.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

Фотолюмінесценція (ФЛ) вихідних кристалів селеніду цинку, отриманих зазначеним методом Маркова-Давидова, характеризується інтенсивним випромінюванням у синьо-блакитній спектральній області, крива 1, рис. 2. Легування ізовалентною домішкою магнію приводить до збільшення інтенсивності у максимумі практично на два порядки величини, хоча у цілому спектральна область випромінювання не змінюється, криві 2, 3 рис. 2. При цьому спостерігається істотна відмінність властивостей цього випромінювання порівняно з вихідними кристалами. По-перше, максимум зміщується в область більших енергій фотонів при зменшенні рівня фотозбудження  $L$ , врізка на рис. 2. По-друге, зміна інтенсивності випромінювання в максимумі описується законом  $I \sim L^{1.5}$ . Вказані властивості притаманні анігіляції екситонів при їх

непружному розсіянні на вільних носіях заряду [2]. Проте, у цілому спектри ФЛ характеризуються великою напівшириною, що свідчить про наявність декількох смуг. Вони проявляють себе при дослідженнях при  $T = 77$  К з використанням  $\lambda$ -модуляції. На диференціальних кривих другої похідної (частота модуляції  $2\omega_0$ ) спектрів дифузійних плівок ZnSe:Mg наявно спостерігаються три основні складові, позначені символами  $A$ ,  $E$  та  $D$ , рис. 3. Домінуючою є смуга  $E$ , яка обумовлена вказаною вище анігіляцією екситонів. Це підтверджується характерними для даного випромінювання властивостями [2], візка (б) на рис. 3. Напівширина  $\hbar\omega_{1/2}$  смуги  $E$  менша за величину  $0,7kT$ , що свідчить про зв'язування екситонів на центрах, які формуються домішкою магнію, а саме  $Mg_{Zn}$ . Різниця енергій  $E_g - \hbar\omega_m$  визначає енергію активації цих екситонів. Утворення центрів заміщення  $Mg_{Zn}$  обумовлено характерними для ізовалентних домішок процесами у катіонній підгратці [3].

Природа складової  $A$  обумовлена міжзонною випромінювальною рекомбінацією. Про це свідчать характерні для даного типу переходів ознаки. Серед них найбільш важливими є розташування максимуму  $\hbar\omega_m$  при енергіях фотонів більших за  $E_g$ , а також незалежність його положення від рівня збудження. До того ж, спостерігається добре узгодження експериментальної залежності з відповідним аналітичним виразом [4], візка (а) рис. 3

$$N_{\omega} \sim \hbar\omega^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp\left[-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right] \quad (1)$$

Вказані основні рекомбінаційні процеси за участю міжзонної рекомбінації та анігіляції зв'язаних екситонів виявляють себе при дослідженні  $\lambda$ -модульованого оптичного відбивання, рис. 4. При  $T = 300$  К спостерігається максимум  $A$  при енергіях фотонів 2,7 еВ, положення якого відповідає ширині забороненої зони селеніду цинку. Зазначимо, що його розташування для вихідних кристалів і утворених дифузійних плівок ZnSe:Mg не змінюється. Це вказує на те, що за даних технологічних умов легування не отримуються тверді розчини  $Zn_xMg_{1-x}Se$ . До того ж, положення особливості  $B$ , рис. 4, також не залежить від наявності легуючої домішки при обраних режимах її введення методом дифузії. Зазначена особливість спостерігається при  $\hbar\omega \approx 3,14$  еВ, а різниця її енергії відносно  $E_g$  узгоджується з величиною спин-орбітального розщеплення валентної зони селеніду цинку. На спектрах  $R'_{\omega}$  домінуючою є особливість  $E$ , яка за своїм енергетичним положенням узгоджується з описаною смугою, що обумовлена випромінювальними процесами за участю зв'язаних на центрах заміщення  $Mg_{Zn}$  екситонів.

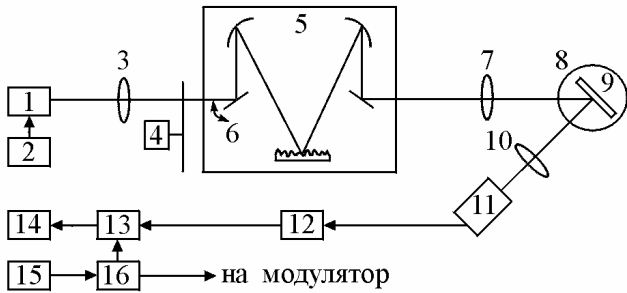
У спектрах оптичного відбивання і люмінесценції плівок ZnSe:Mg також спостерігається третя особливість  $D$ , рис. 3, 4. Її природа визначається процесами, які відбуваються при

легуванні ІВД магнію. Атоми останньої займаються місця цинку у катіонній підгратці і утворюють зазначені вище центри  $Mg_{Zn}$ . Вони обумовлюють формування глибоких донорних енергетичних станів і відповідно сильну локалізацію електронів. Внаслідок цього має місце інтенсивна кулонівська взаємодія  $Mg$  з оточуючими атомами конфігураційного тетраедру. Це спричиняє їх локальне зміщення. Тому за цих умов відбувається генерація додаткових власних дефектів кристалічної ґратки. Аналіз можливих механізмів їх утворення з урахуванням кристалохімічних параметрів (іонні радіуси, електронегативності) домішки і атома, який вона зміщує, вказує на генерацію міжвузольних атомів селену  $Se_i$ . Зазначимо, що у складі шихти також обов'язково знаходиться  $Zn$ . Його атоми ідуть у міжвузлія і формують  $Zn_i$ . Утворені ними донорні енергетичні рівні, як і акцепторні рівні  $Se_i$  є зарядженими. Тому на відстанях перекриття їх хвильових функцій формуються донорно-акцепторні пари (ДАП). Вони визначають природу складової смуги  $D$ . У випадку люмінесценції енергія фотонів добре апроксимується наступним виразом

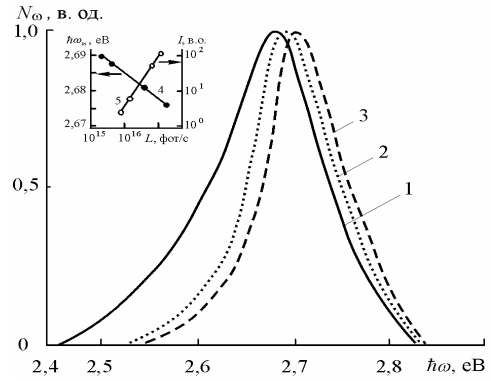
$$\hbar\omega = E_g - E_a - E_d + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2\pi\epsilon_0 \epsilon R_i} - \Delta \quad (2)$$

де  $E_a$  і  $E_d$  – глибина залягання акцепторного і донорного рівнів;  $Z_1$  і  $Z_2$  – заряди центрів;  $R_i$  – відстань між партнерами пари;  $\Delta$  – зсув Франка-Кондона, який для ZnSe дорівнює  $\sim 0,2$  еВ [5]. Зазначимо, що максимум цієї складової посовується в область більших енергій фотонів при збільшенні  $L$ , її напівширина набагато більша за  $2kT$  і практично не залежить від температури. Максимальне і мінімальне значення енергій фотонів спектра смуги  $D$  відповідає області можливого перекриття борівських радіусів взаємодіючих донорних і акцепторних станів.

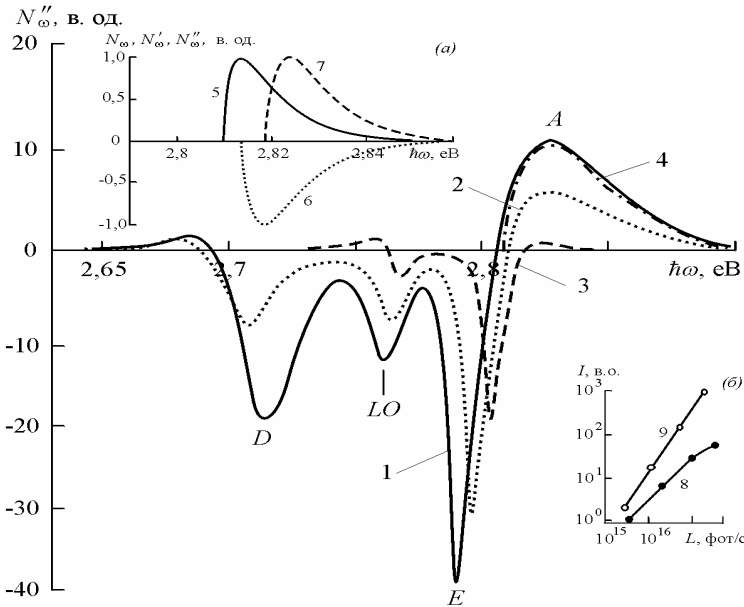
Вказані процеси дефектоутворень у кристалічній ґратці ZnSe при формуванні дифузійних шарів внаслідок легування магнієм повністю підтверджуються рентгенодифракційними дослідженнями. За результатами рентгенопографічного аналізу було встановлено, що розподіл легуючої домішки у дифузійній плівці є однорідним і не викликає появи додаткових напруг внаслідок незначних змін у розташуванні атомів у кристалічній ґратці. На користь останнього також свідчать дослідження, проведені за методом двокристалічної дифрактометрії, рис. 5. З них встановлено, що напівширина кривих дифракційного відбивання (КДВ) приповерхневих шарів легуваних ІВД  $Mg$  ( $\beta_{1/2} = 38$  кут. сек.) кристалів ZnSe у порівнянні з вихідними ( $\beta_{1/2} = 41$  кут. сек.) зазнає невеликого зменшення. Це свідчить на користь зняття напруг внаслідок легування на величину, яка становить  $5,546 \cdot 10^{-5}$ . За цих обставин можна припустити, що проявляють себе як процеси утворення ізоелектронного домішкового центру  $Mg_{Zn}$  і відповідно зв'язування на них екситонних рівнів, так і генерації додаткових власних точкових



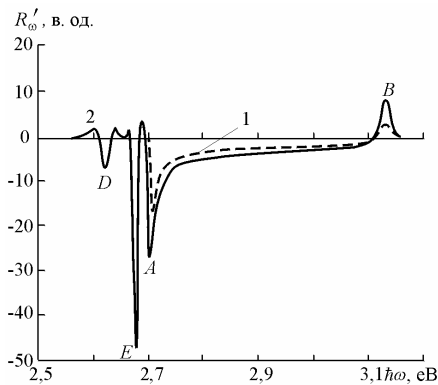
**Рис. 1.** Блок-схема експериментальної установки для вимірювань оптичних спектрів. 1 – лазер з джерелом живлення 2; 3, 7, 10 – лінзи; 4 – обтюратор; 5 – монохроматор МДР-23; 6 – коливне дзеркало (модулятор); 8 – оптичний криостат; 9 – зразок; 11 – фотоприймач; 12 – селективний підсилювач; 13 – синхродетектор; 14 – самописець; 15 – звуковий генератор; 16 – підсилювач потужності.



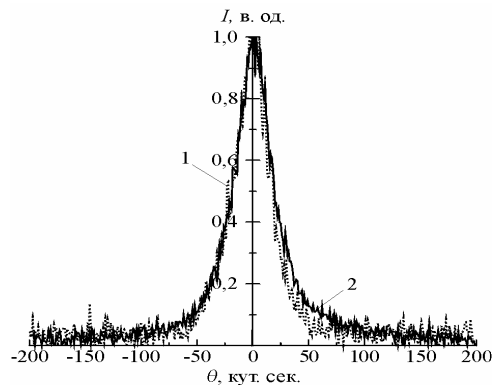
**Рис. 2.** Нормовані за інтенсивністю спектри ФЛ нелегованих (1) і легованих (2, 3) магнієм кристалів ZnSe, виміряні при  $L \approx 10^{17}$  фот./сек. (1, 2) та  $L \approx 10^{16}$  фот./сек. (3). На врізці – залежність положення максимуму від рівня збудження (4) та його інтенсивності (5).



**Рис. 3.** Спектри другої похідної  $\lambda$ -модульованої ФЛ кристалів ZnSe:Mg, виміряні при рівнях збудження ( $L$ )  $\sim 10^{18}$  фот./сек. (1),  $\sim 9 \cdot 10^{16}$  фот./сек. (2) та  $\sim 8 \cdot 10^{15}$  фот./сек. (3).  $T = 77$  K. На врізці: а – спектр міжзонної рекомбінації, розрахований за теоретичним виразом (5), його перша (6) та друга (7, 4) похідні. б – залежності інтенсивності міжзонного (8) та екситонного (9) випромінювання.



**Рис. 4.**  $\lambda$ -модульовані спектри оптичного відбивання вихідних кристалів ZnSe (1), та легованих магнієм (2). Символами позначено міжзонні переходи (A), оптичні переходи за участю відщепленої спин-орбітальним розщеплення валентної підзони (B), анігіляція екситонів (E) та рекомбінація на донорно-акцепторних парах (D).



**Рис. 5.** Нормовані за інтенсивністю КДВ вихідних (крива 1) та легованих ІВД Mg при  $T_{\text{диф.}} = 1000$  °C (крива 2) кристалів ZnSe. Відбиваючі площини (400).

дефектів, які об'єднуються в асоціати [3]. Це повністю підтверджується описаними вище результатами досліджень оптичних властивостей дифузійних плівок ZnSe:Mg.

## Висновки

Легування селеніду цинку ізовалентною домішкою магнію обумовлює утворення ізоелектронних центрів заміщення  $Mg_{Zn}$ . На них локалізуються екситони, які визначають природу домінуючого випромінювання. Ізовалентна домішка обумовлює утворення додаткових власних точкових дефектів кристалічної ґратки, донорні та акцепторні енергетичні стани яких формують асоціативні центри

$Zn_i^* - Se_i'$ . Оптичні переходи за їх участю обумовлюють природу складової смуги. У високоенергетичній області  $\hbar\omega > E_g$  спостерігається ефективне випромінювання, яке пояснюється міжзонними переходами. В цілому розподіл легуючої домішки у дифузійній плівці є однорідним і не викликає появи додаткових напруг.

**Раранський М.Д.** – доктор фізико-математичних наук, професор, декан фізичного факультету, зав. кафедрою фізики твердого тіла;

**Сльотов О.М.** – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] Е.В. Марков, А.А. Давыдов Сублимация кристаллов CdS // *Изв. АН СССР. Неорганич. матер.* **7**(4), сс. 575-580 (1971).
- [2] Koh Era, D.V. Langer Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // *J.Luminescence*, **1**(2), pp.514-517 (1970).
- [3] В.И. Фистуль *Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение)*. Физматлит., М. 432 с. (2004).
- [4] В.П. Грибковский *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках*. Наука и техника, Минск. 464 с. (1975).
- [5] *Физика соединений  $A^2B^6$*  / Под ред. А.Н. Георгобиани и М.К. Шейнкмана. Мир, М. 320 с. (1986).

M.D. Raransky, A.M. Slyotov

## Optical and Structural Properties of ZnSe:Mg

Yriy Fedkovych Chernivtsy National University, 2, Korsubynskyy St., Chernivtsy, 58012, Ukraine,  
tel, (03722) 44221, [Lslyotov@mail.ru](mailto:Lslyotov@mail.ru)

Structural and luminescentional properties of the layers, which obtained by thermo diffusion of the isovalent impurities Mg in the host zinc selenium monocrystals, is investigated. The nature of recombination centers and optical processes with its participation is discussed. It determines the properties of ZnSe:Mg.