

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ZnSe, ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ В ПРОЦЕССЕ РОСТА

*Дмитрий НЕДЕОГЛО, Вадим СИРКЕЛИ, Раиса СОБОЛЕВСКАЯ,
Константин СУШКЕВИЧ*

НИЛ физики полупроводников

Sunt prezentate rezultatele studiului proprietăților luminescente ale cristalelor de ZnSe dopate cu Mn în timpul procesului de creștere. Concentrația manganului introdus în reactor nu a depășit $1,14 \cdot 10^{-3}$ g/g. S-a demonstrat că la diferite lungimi de undă de excitare apar trei benzi de iradiere luminescentă: 590 nm, 608 nm și 630 nm, cauzate de tranziții intracentrate în ionii Mn_{Zn}^{2+} . Se discută mecanismele de excitare a iradierii luminescente a manganului în cristalele studiate.

We present the results on photoluminescent properties for ZnSe crystals doped with Mn during growth process. The content of Mn in the reactor did not exceeded of $1.14 \cdot 10^{-3}$ g/g. It is shown that only long-wave photoluminescence bands exist in PL spectra under different excitation wavelengths. We suppose that Mn^{2+} ions are responsible for PL bands (590, 608 and 631 nm) observed in the visible PL spectra of ZnSe:Mn crystals. The excitation mechanisms of intrashell radiation are discussed.

Введение

В последние годы наблюдается значительный прогресс в изучении примесей переходных металлов в полупроводниковых соединениях. Такие примеси в полупроводниках A_2B_6 наряду с практическим применением являются хорошим модельным объектом для изучения примесных центров с глубокими энергетическими состояниями, сравнительно легко идентифицируемых по серии внутрицентровых переходов. Так, марганец в небольших концентрациях в селениде цинка является центром эффективной оранжевой люминесценции. Помимо этого атомы марганца обладают спином, что дает возможность создания на основе ZnSe:Mn новых функциональных приборов, использующих магнитный резонанс и магнитооптический эффект.

Марганец является единственной примесью 3d-типа, хорошо растворимой в A_2B_6 . Это обусловлено малой степенью гибридизации с зонными состояниями, т.е. размеры иона Mn^{2+} в решетке незначительно изменяются по сравнению со свободным ионом Mn^{2+} . В ZnSe размеры иона Mn^{2+} ($0,80 \text{ \AA}$) в решетке сравнимы с размерами Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$), в связи с чем ионы Mn^{2+} , замещающие Zn^{2+} , не создают возмущения решетки и образуют твердые растворы $Zn_{1-x}Mn_xSe$ в широких пределах. Энергия отрыва одного из пяти 3d-электронов марганца больше ширины запрещенной зоны ZnSe, поэтому легирование марганцем изменяет только оптические свойства селенида цинка.

Несмотря на интенсивное исследование оптических свойств ZnSe:Mn, как монокристаллов, так и слоев с большой концентрацией марганца, в кристаллах с концентрациями ионов Mn^{2+} порядка нескольких процентов и ниже внутрицентровые переходы исследованы недостаточно. Эта область концентраций представляет интерес, так как в ней находится порог миграции внутрицентрового возбуждения ионов марганца. До настоящего времени нет единой точки зрения как относительно природы полос люминесценции, обусловленных легированием марганцем, так и факторов, влияющих на возбуждение излучения марганцевых центров.

Настоящее исследование посвящено изучению люминесцентных свойств кристаллов селенида цинка, легированных марганцем в процессе их роста до 0,3 ат.% ($1,14 \times 10^{-3}$ г/г).

Изготовление образцов и условия эксперимента

Кристаллы ZnSe и ZnSe:Mn были получены методом химических транспортных реакций. В качестве транспортного агента использовался йод. Легирование марганцем осуществлялось в процессе роста кристаллов. Чистота использованных компонентов: Se, Zn – «осч», йод – «ч», марганец – 99,99%. Концентрация вводимого марганца составляла 0,01 ; 0,03 ; 0,06 ; 0,1 ; 0,3 ат.%. Исследовалась однородность распределения примеснодефектного состава в выращенных кристаллах, зависимость структуры

спектров фотолюминесценции (ФЛ) от концентрации марганца, температуры измерения (4,2 ... 300К) и интенсивности возбуждения. Источниками возбуждения служили лазеры: импульсный ИЛГИ503 с $\lambda_{\text{возб.}} = 337$ нм (3,68 эВ), с длительностью импульса 8 нс и мощностью порядка 2,0 мВт, и аргоновый (488,0 нм и 514,5 нм), с мощностью 0,30 Вт (0,6 Вт/см²) и 0,18 Вт (0,36 Вт/см²) соответственно. Была применена стандартная методика синхронного детектирования. Спектры ФЛ исследовались с помощью монохроматоров МДР-2 с обратной линейной дисперсией 2-4 нм/мм, МДР-23 и ORIEL Instruments MS 257^{TL}. Обработка спектральных диаграмм и их коррекция на спектральную чувствительность установки проводилась с помощью оптического интерфейса по методике, описанной в [1].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектр нелегированного кристалла ($\lambda_{\text{возб.}}=337$ нм) (рис.1) при 77К и 300К представляет собой широкую полосу с полушириной 340 мэВ и 430 мэВ соответственно. Основной максимум 77К расположен вблизи 633 нм (1,96 эВ). С возрастанием температуры он сдвигается в длинноволновую область с температурным коэффициентом $-7,5 \times 10^{-4}$ эВ/К к 700 нм (1,77 эВ) при 300К. Температурный коэффициент смещения максимума полосы ФЛ сравним с температурным коэффициентом изменения ширины запрещенной зоны ZnSe [2]. Интерпретация полос ФЛ в этой области спектра носит противоречивый характер. Термостабильную полосу 628 нм, положение которой не зависит от интенсивности возбуждения и температуры, приписывают изоэлектронному центру, включающему O_{Se} . Мы склонны отнести излучение, определяющее положение основного максимума, к свободносвязанным переходам. В качестве излучательного центра может выступать $\{\text{O}_{\text{Se}}^0\text{Cu}^+\text{V}_{\text{Zn}}^{--}\}$ [3]. Температурные зависимости интенсивности ФЛ в рамках исследуемого температурного диапазона достаточно хорошо описываются классическим законом:

$$I = I_0 [1 + W_0/W_i \exp(-E_a/kT)]^{-1},$$

где I – интенсивность в максимуме спектра ФЛ; T – температура, I_0 – начальная интенсивность при температуре, близкой к абсолютному нулю, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана, W_i и W_0 – вероятности излучательного и безызлучательного переходов. На вставке «а» приведена температурная зависимость интенсивности излучения в максимуме основной полосы в координатах $\ln I_{\text{ФЛ}}, 10^3/T\text{К}$.

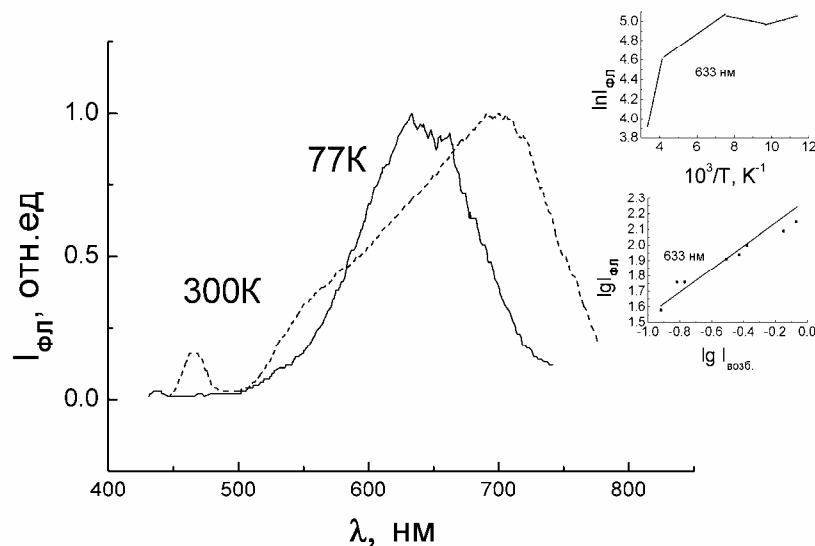


Рис.1. Спектр ФЛ нелегированного кристалла селенида цинка, полученного методом газотранспортных реакций. На вставках: «а» – температурное тушение интенсивности полосы с максимумом 633 нм (1,96 эВ); «б» – зависимость интенсивности этой полосы от интенсивности возбуждения.

На кривой имеется несколько линейных участков, которым соответствуют энергии активации температурного тушения полосы: 49 мэВ, 26 мэВ, 5 мэВ. Наряду с деформацией полосы при изменении температуры и значительной полушириной, различные значения энергии активации также

могут свидетельствовать о её неэлементарности. Зависимость интенсивности полосы от интенсивности возбуждения (вставка «б») носит линейный характер с угловым коэффициентом, близким к единице, т.е. имеет место внутренний механизм температурного тушения полосы. При 77К с ростом интенсивности возбуждения в спектре проявляется слабое излучение с максимумом вблизи 438 нм (2,83 эВ). Авторы [4] при исследовании кристаллов ZnSe:I наблюдали такое же излучение и отнесли его к рекомбинации электронов, находящихся на уровне Ферми с дырками валентной зоны.

На рисунке 2 представлены нормализованные спектры ФЛ исследованных кристаллов ZnSe при 77 и 300К ($\lambda_{\text{возб}}=337$ нм). С увеличением концентрации вводимого Mn наблюдается сближение максимумов спектров при 77 и 300К, обусловленное, по-видимому, увеличением вклада излучения Mn (580...610 нм), хотя интегральная интенсивность ФЛ при 300К во всяком случае в три раза меньше, чем при 77К (речь идет об изменении относительного вклада излучения).

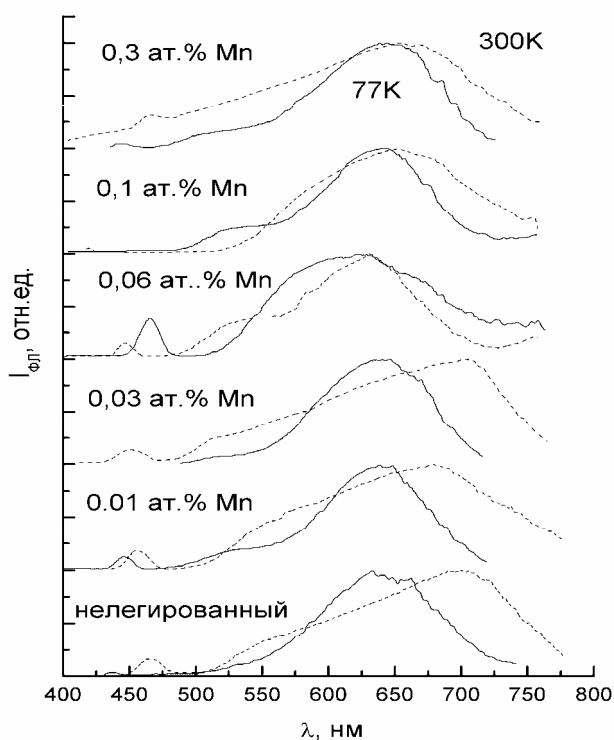


Рис.2. Спектры ФЛ кристаллов селенида цинка, легированных марганцем.

С возрастанием температуры отношение интенсивностей ФЛ в голубой и красной областях спектра изменяется в сторону увеличения. Аналогичное поведение интенсивностей голубой и красной полос при пониженной интенсивности интегральной ФЛ отмечено в кристаллах селенида цинка, легированных йодом [4]. Основной максимум при 77К расположен в интервале длин волн 630...640 нм. На коротковолновом спаде полосы отчетливо выделяется особенность в районе 520...550 нм. Некоторые авторы [5,6] связывают появление излучения в этой области спектра с излучением марганцевых центров. Так как энергия возбуждения 3,68 эВ не совпадает ни с одной из полос поглощения марганца в селениде цинка, то в качестве сенсibiliзирующего излучения может выступать излучение с длиной волны 462...488 нм (2,54...2,68 эВ) [7]. Такие значения энергии дают переходы *свободный электрон – акцептор* [8]. С учетом стоксового сдвига ~0,4 эВ энергия квантов внутрицентральной ФЛ при переходе с возбужденного уровня Mn на основной уровень – 2,22 эВ (543 нм) или выше. Излучения с длинами волн 488-492 нм и 515-521 нм также могут выступать сенсibiliзаторами внутрицентрального излучения Mn²⁺ с длинами волн, соответственно, 585 нм и 630 нм. Этим можно объяснить слабое излучение в голубой области при 77К для всех исследованных концентраций введенного марганца, т.к. энергия этого излучения может резонансно передаваться марганцевым центрам. В [6] за полосу ФЛ 550...570 нм считают ответственными переходы $^4T_2 \rightarrow ^6A_1$, а за полосу 630 нм – $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$. Большая полуширина полос (0,26 эВ при 300К) объясняется испусканием и/или поглощением фононов. С

возрастанием температуры происходит сдвиг полосы коротковолнового излучения в область меньших энергий, что, по-видимому, уменьшает вероятность резонансного возбуждения марганцевых центров. При этом проявляется коротковолновое излучение, но падает интегральная интенсивность ФЛ.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ кристалла с 0,1 ат% Mn при 77K и различных длинах волн возбуждающего света. Положение максимума основной полосы (вблизи 630 нм) не зависит от длины волны и интенсивности возбуждения. На её длинноволновом спаде при всех длинах волн возбуждения в образцах с содержанием марганца 0,03 ат. % и выше вблизи 680 нм проявляется некая особенность.

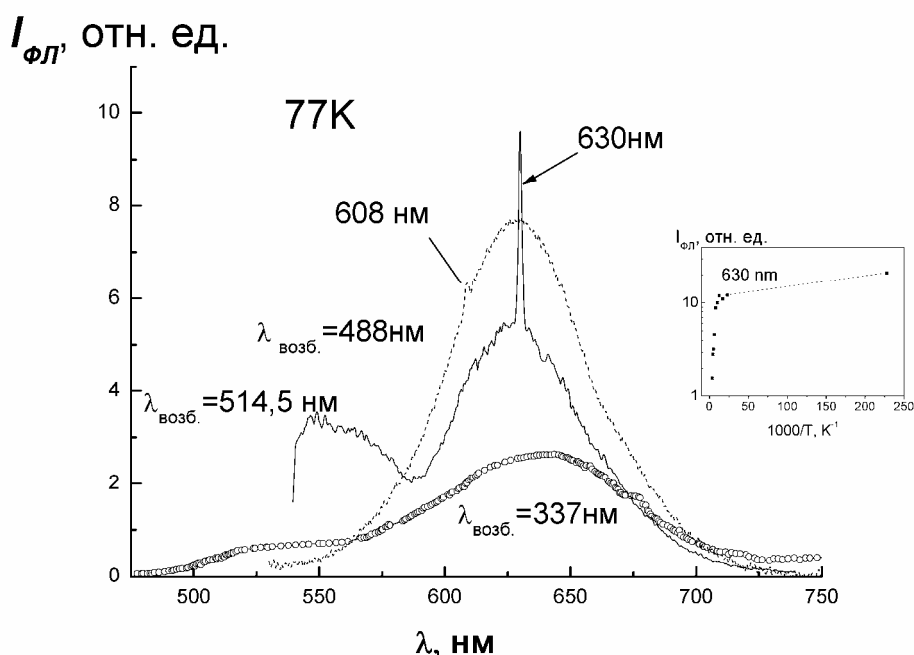


Рис.3. Спектры ФЛ при 77K кристалла ZnSe, легированного 0,1 ат.% Mn, для различных длин волн возбуждения. На вставке: температурное тушение полосы 630 нм.

Для выяснения природы этого излучения необходимы дополнительные исследования. На вставке приведено температурное тушение интенсивности полосы 630 нм. Полученные энергии активации температурного тушения – 108 мэВ и 4 мэВ в областях высоких и низких температур соответственно. Большая величина энергии активации в высокотемпературной области для марганцевой полосы вызвана сближением значений конфигурационных координат основного и возбужденного состояний Mn^{2+}_{Zn} в этой области температур [7]. Так как мы предполагаем, что за излучение с максимумом 630 нм ответственны внутрицентровые переходы в ионах Mn^{2+}_{Zn} , то энергия активации температурного тушения может быть связана как с внутренним тушением, так и с температурным гашением излучения центров-сенситизаторов.

На образце с концентрацией вводимого марганца 0,1 ат.% при высоких уровнях накачки наблюдалась лазерная генерация с длинами волн 608 нм ($\lambda_{\text{возб.}}=488$ нм) и 630 нм при $\lambda_{\text{возб.}}=514,5$ нм. Логично предположить, что эти излучения связаны с внутрицентральной ФЛ марганца, с переходами с метастабильных возбужденных уровней, обусловленных расщеплением кристаллическим полем решетки, на основной. По аналогии с ZnS [9] мы полагаем, что ФЛ марганцевых центров обусловлена внутрицентровым переходом в ионе Mn^{2+} из первого возбужденного состояния ${}^4T_1({}^4G)$ в основное ${}^6A_1({}^6S)$. Возбуждение с длиной волны 488 нм по данным [10] происходит непосредственно в первой полосе поглощения $3d$ -переходов иона марганца (переход ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$). Зонные электронные состояния в однофотонном процессе не затрагиваются, поэтому полоса излучения 608 нм (2,04 эВ) может быть отнесена к переходу ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$. Энергия этого перехода зависит от реальной картины расщепления уровней иона Mn^{2+} , что, в свою очередь, определяется его ближайшим окружением. Интенсивная лазерная генерация с длиной волны 630 нм возбуждается лазерной накачкой с длиной волны 514,5 нм. Величина стоксового сдвига для этого случая – 0,44 эВ.

Выводы

1. Получены кристаллы селенида цинка, легированные марганцем в процессе роста с концентрацией вводимого марганца 0,01...0,3 ат. %.

2. При возбуждении излучением с длиной волны 337 нм увеличение концентрации вводимого марганца приводит к сближению положений максимумов основных полос ФЛ при 77К и 300К, обусловленному увеличением относительного вклада излучения марганца с максимумом в области длин волн 580...630 нм.

3. При увеличении температуры возрастает отношение интенсивности коротковолнового излучения к интенсивности длинноволнового на фоне падения интегральной интенсивности ФЛ, что связано с уменьшением вероятности резонансного возбуждения марганцевых центров центрами сенсibilизации.

4. Полосы 608 нм и 630 нм относятся к внутрицентровым переходам из первого возбужденного состояния ${}^4T_1({}^4G)$ в основное ${}^6A_1({}^6S)$ в ионах марганца, находящихся в различном окружении в решетке селенида цинка.

5. Возбуждение излучения марганцевых центров осуществляется по внутрицентровому механизму при возбуждении с длиной волны 488 нм и 514,5 нм или по резонансному механизму через центры сенсibilизации при возбуждении с длиной волны 337 нм.

Литература:

1. Коротков В.А., Левченко С.В., Брук Л.И., Сушкевич К.Д., Соболевская Р.Л., Коротков А.В. // Analele Științifice ale Universității de Stat din Moldova. Seria "Științe fizico-matematice". - Chișinău, 2003, p.111-113.
2. Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. - Кишинев: Штиинца, 1984. - 150 с.
3. Морозова Н.К., Каретников И.А., Блинов В.В., Гавришук Е.М. // ФТП. - 2001. Т.35. Вып.1. - С.25.
4. Авдонин А.Н., Иванова Г.Н., Недеогло Д.Д., Недеогло Н.Д. // ЖПС. - 2002. - Т.69. - №2. - С.212-215.
5. Toshiyuki Ido, Hideo Goto, Toshisa Shii et al//J. Cryst. Growth. - 2001. - 233. - P.108-111.
6. Ваксман Ю.Ф., Корнева Н.Н., Тутов Ю.Н., Сердюк В.В.// ЖПС. - 1984 (Деп.). - С.2.
7. Агекян В.Ф. // ФТТ. - 2002. - Т.44. - Вып.11. - С.1921-1939.
8. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. - Киев: Наукова думка, 1987. - 608 с.
9. Буланый М.В., Клименко А.В., Полежаев Б.А. ЖПС. - 2002. - Т.69. - №5. - С.646-649.
10. Агекян В.Ф., Васильев Н.Н., Константинов В.И. и др. // ФТТ. - 2003. - Т.45. - №8. - С. 1369-1372.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РМ (институциональная тема № 06.408.037F) и INTAS (INTAS YSF Ref. Nr. 06-1000014-6370).

Prezentat la 03.09.2007