

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnSe, ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

*Дмитрий НЕДЕОГЛО, Наталья НЕДЕОГЛО, Раиса СОБОЛЕВСКАЯ,
Константин СУШКЕВИЧ*

НИИЛ физики полупроводников

Sunt prezentate rezultatele cercetării spectrelor de fotoluminescență (FL) ale cristalelor ZnSe intrinsece și dopate cu **Mn**, **Mn + Al**, **Mn + Cr**. În spectrul FL la 300K a fost observată banda IR cu maximumul în intervalul 950 - 960 nm (~1,3 eV). În eșantioanele dopate cu Mn dependența intensității benzii IR de concentrația Mn introdus în cristal nu este uniformă. Tratarea termică a cristalelor în topitură de zinc stinge complet iradierea IR. Intensitatea iradierii IR crește odată cu mărirea concentrației Mn în topitura Mn+Bi. Se presupune că luminescența în regiunea IR a spectrului este determinată de centre care includ vacanța de zinc. Intensitatea iradierii intracentru de mangan crește după tratarea termică în topitura de zinc, odată cu stingerea completă a iradierii IR. Se analizează mecanismul iradierii IR în ZnSe și concurența acesteia cu iradierea intracentru de Mn.

The results on photoluminescence (PL) study of undoped **ZnSe** crystals and those doped with **Mn**, **Mn + Al**, **Mn + Cr** are reported. The IR PL band with maximum at 950 – 960 nm (1.3 eV) was found in the PL spectra of both sample types at 300K. The samples doped with **Mn** during the growth process do not show uniform dependence of IR PL band intensity on **Mn** concentration. The thermal annealing of the as-grown samples in **Zn** melt completely quenches the IR emission. The intensity of IR emission increases with increasing of **Mn** concentration in the **Mn+Bi** melt. It is supposed that IR luminescence is caused by emission centers which contain V_{Zn} . The intensity of the intra-shell emission within the **Mn** ion increases in the samples annealed in **Zn** melt, however, IR band disappears. Different mechanisms of competition between intra-shell and IR luminescence and IR PL emission are discussed.

Введение

В последнее десятилетие возрос интерес к изучению широкозонных разбавленных полумагнитных полупроводников как для установления возможностей их технических применений, так и исследования их фундаментальных свойств. В частности, селенид цинка, легированный марганцем, уже нашел широкое применение как материал для создания высокоэффективных электролюминесцентных панелей. Присутствие в решетке кристалла центров, создающих конкуренцию внутрицентровому излучению в ионах Mn_{Zn}^{2+} , ограничивает квантовую эффективность люминесценции. В [1] сообщается об исследовании инфракрасной (ИК) фотолюминесценции (ФЛ) в легированных марганцем кристаллах селенида цинка, полученных методом Бриджмена и йодидным транспортом при концентрации марганца более 1 ат. %. При температурах выше 100К обнаружена конкуренция ИК излучения с внутрицентровым излучением ионов марганца ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$. Полоса ИК люминесценции с максимумом в интервале 1,20-1,37эВ характерна для спектров ФЛ полумагнитных материалов, таких как $Zn_{1-x}Mn_xS$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Cd_{1-x}Mn_xS$ [1]. Излучение в области спектра от 900 до 1000нм наблюдалось также в кристаллах ZnSe, полученных различными методами, как нелегированных, так и легированных медью совместно с кислородом [2] и теллуrom [3]. Природа наблюдаемой полосы не выяснена. Предлагаемые для её объяснения модели противоречивы. Поэтому целью настоящего исследования является изучение природы излучения в ИК области спектра, связи его с собственными и примесными дефектами селенида цинка, взаимосвязи и конкуренции с внутрицентровым излучением в легированных марганцем кристаллах.

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. Концентрация марганца, вводимого в реактор, варьировалась от 0,01 до 0,3ат. %. Температура процесса роста составляла 1000 и 1200К. С целью выяснения влияния собственных дефектов на центры, ответственные за полосу ИК излучения, осуществлялось совместное легирование Mn и Al, Mn и Cr, а также проводился отжиг нелегированных и легированных марганцем кристаллов в расплаве цинка при 1120К в течение 150 часов. Помимо этого, кристаллы селенида цинка, полученные методом Бриджмена, отжигались в расплаве висмута с марганцем в интервале концентраций от 0,1 ат. % до 9 ат. % при температуре 1150К в течение 120 часов.

Стационарная ФЛ исследовалась при 300К в области спектра от 550 до 1000нм. Источником возбуждения служило модулированное излучение второй гармоники лазера YAG:Nd³⁺ ($\lambda_{ex} = 532nm$; 2,33эВ). Возбуждение с такой энергией фотона производится непосредственно в первую полосу поглощения 3d-переходов иона Mn²⁺ (переход ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$), зонные состояния не затрагиваются. Мощность из-

лучения лазера составляла 5 Вт/см². Изменение интенсивности возбуждения осуществлялось с помощью набора нейтральных фильтров. ФЛ регистрировалась только от области однородного возбуждения. Спектры ФЛ исследовались монохроматором МДР-23 и фотоумножителем ФЭУ-62.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ кристаллов ZnSe, легированных Mn в процессе их роста (рис.1), состоят из двух полюс: широкой полосы с полушириной 300мэВ и максимумом вблизи 655нм (1,89эВ) в видимой области спектра и более узкой ИК полосы полушириной 170-220мэВ и максимумом в интервале от 950 до 960нм (1,29-1,30эВ). Структура спектра нелегированного кристалла и кристаллов, легированных Mn до концентраций 0,1 ат.%, практически одинакова (рис.1а, кривые 1-4). Большая полуширина полосы в видимой области спектра свидетельствует о её сложном характере. В этой области спектра наблюдаются полосы Cu-R, Cu -I. Полосу люминесценции с максимум 655нм (1,89эВ) обычно относят к СА излучению, обусловленному глубокими центрами, включающими V_{Zn} и донор [4].

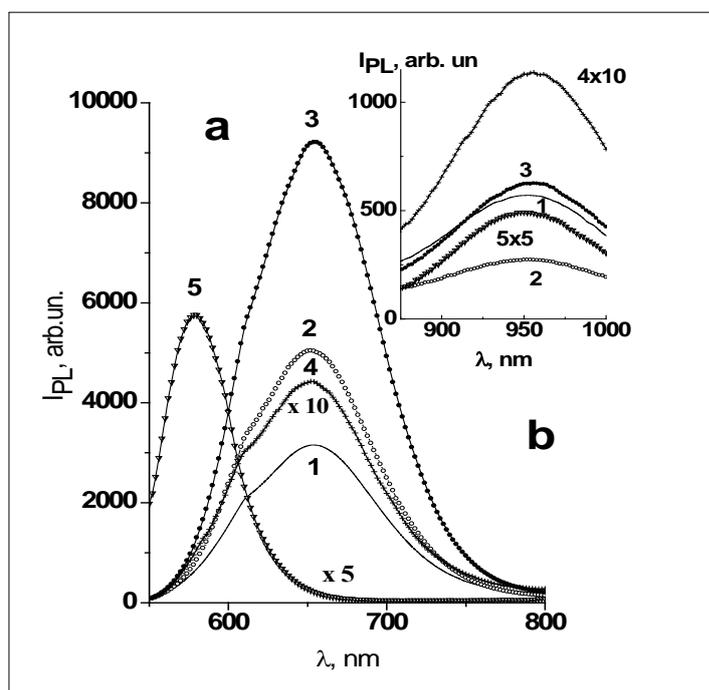


Рис.1. Спектры ФЛ в видимой (а) и ИК (б) областях кристаллов ZnSe, легированных марганцем: 1 – 0; 2 – 0,01 ат.%; 3 – 0,03 ат.%; 4 – 0,1 ат.%; 5 – 0,3 ат.%. Для получения истинной интенсивности ФЛ данные нужно разделить на приведенный коэффициент.

При увеличении концентрации марганца до 0,03 ат.% интенсивность этой полосы возрастает, а затем резко снижается. Наблюдается деформация полосы. При концентрации 0,3 ат.% Mn полоса излучения сужается (полуширина становится равной 174 мэВ), а её максимум сдвигается к 578нм (рис.1а, кривая 5) и может быть отнесен к внутрицентровым переходам ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ в ионах Mn_{Zn}^{2+} . Полоса в ИК области спектра в ZnSe является малоизученной. Как уже упоминалось, она наблюдалась в кристаллах $Zn_{1-x}Mn_xSe$, полученных методом Бриджмена, с высокой концентрацией марганца [1]. В кристаллах $Zn_{1-x}Mn_xSe$, полученных в процессе газотранспортных реакций при том же уровне легирования марганцем и температурах измерения ФЛ, меньше 160К, она проявлялась слабо. Авторы [1] связывают её появление с легированием марганцем. Однако в [3] сообщается о наблюдении полосы люминесценции с максимумом 950нм при 300К в кристаллах, которые не были легированы марганцем. Авторы предполагают, что ответственными за её появление являются свободносвязанные переходы из зоны проводимости на донорные состояния V_{Se} . С ростом концентрации марганца изменяется как абсолютная, так и относительная интенсивность этой полосы (рис.1б). Однако монотонная зависимость её интенсивности от концентрации марганца отсутствует. Деформация ИК полосы при изменении интенсивности возбуждения и некоторое смещение максимума полосы при изменении концентрации марганца указывают на её неэлементарность. При $I_{ex} = 0,13 I_0$, начиная с концентраций марганца 0,1 ат.% в кристалле, наблюдается деформация спектра ФЛ в видимой области (рис.2, кривая 4), а затем основной максимум в видимой области сдвигается в коротковолновую область спектра к 580 нм. Интенсивности полос практически сравниваются.

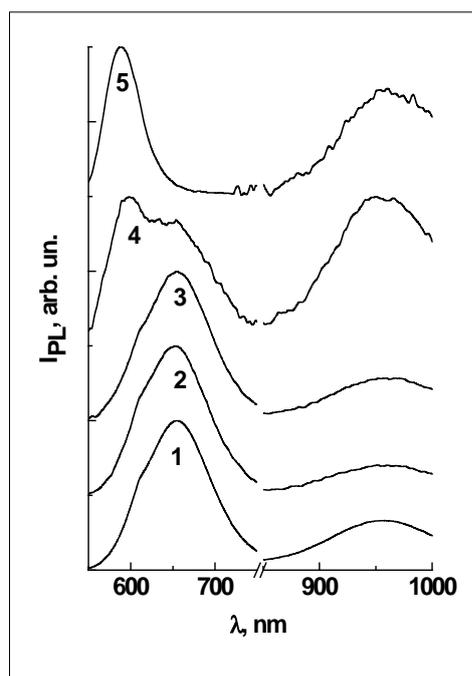


Рис.2. Нормированные спектры ФЛ ($I_{ex}=0,13I_0$) кристаллов ZnSe, легированных Mn, ат. %: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,1; 5 – 0,3.

После отжига в жидком цинке возрастает интенсивность излучения в видимой области спектра. Практически исчезает полоса с максимумом 655 нм. Основной максимум ФЛ локализуется в интервале длин волн от 607 до 610 нм. Во всех исследованных образцах, независимо от концентрации введенного в кристалл марганца, полностью исчезает полоса ИК излучения. Это позволяет предположить, что её появление в легированных кристаллах связано, возможно, с вакансиями цинка, образующимися в процессе легирования ZnSe марганцем. Не исключено, что наличие ИК полосы в спектре излучения нелегированного кристалла также может быть связано с присутствием марганца, т.к., согласно данным ЭПР, марганец, как фоновая примесь, обнаружен и в нелегированных кристаллах. На рис.3 приведены спектры ФЛ кристаллов, легированных 0,01 ат% Mn до отжига (кривая 1) и после отжига в расплаве цинка (кривая 2). Максимум спектра после отжига расположен при 609 нм.

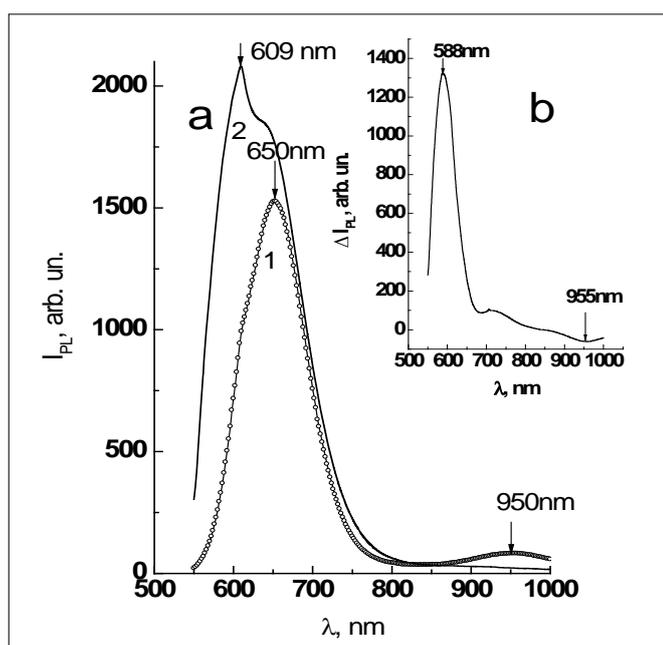


Рис.3. Спектры ФЛ кристалла ZnSe, легированного 0,01 ат. % Mn: а) кривая 1 – до отжига; кривая 2 – после отжига в расплаве цинка; б) разность кривых 1 и 2.

Согласно [4], такое излучение может быть обусловлено избыточным цинком. На вставке приведена разность спектров ФЛ кристалла после и до отжига в цинке. Максимум разностного спектра (рис.3б) расположен при 588нм, полуширина полученной полосы, равная 227мэВ, соизмерима с полушириной полосы, обусловленной излучательными переходами ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ в ионах Mn_{Zn}^{2+} . Это указывает на увеличение интенсивности излучения марганцевых центров после отжига в цинке. Учитывая тот факт, что концентрация марганца в кристалле в процессе отжига в цинке может только уменьшиться, наблюдаемый процесс можно объяснить, в частности, как отсутствием конкурирующего ИК излучения, так и изменением после отжига конфигурации окружения центров Mn_{Zn}^{2+} в кристалле, снимающем запрет внутрицентровых переходов. У нелегированных кристаллов максимум спектра ФЛ после отжига расположен вблизи 607нм и также может быть объяснен появлением в кристаллах после отжига центров избыточного цинка.

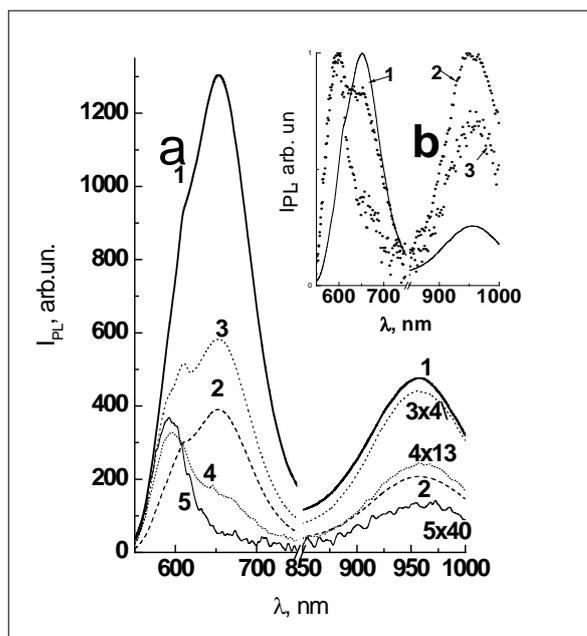


Рис.4. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe, легированных 0,1ат.% Mn при различных уровнях возбуждения:
а) спектр ФЛ кристалла, легированного 0,1 ат% Mn совместно с 0,07 ат% Al:

1- I_0 ; 2 - $0,6I_0$; 3 - $0,3I_0$; 4 - $0,13I_0$; 5 - $0,1I_0$;

б) нормированный спектр ФЛ кристалла, легированного 0,1 ат% Mn для различных интенсивностей возбуждения:

1 - $I_{ex} = I_0$; 2 - $I_{ex} = 0,13I_0$; 3 - $I_{ex} = 0,1I_0$.

Для получения истинной интенсивности ФЛ данные нужно разделить на приведенный коэффициент.

На рис.4а и 4б приведены спектры ФЛ при различных интенсивностях возбуждения кристалла ZnSe, легированного 0,1ат% Mn совместно с 0,07 ат% Al, и нормированные спектры ФЛ кристалла, легированного такой же концентрацией марганца, но без алюминия. При максимальной интенсивности возбуждающего излучения ($I_{ex} = I_0$) интенсивность ФЛ коротковолновой полосы в образце, легированном марганцем совместно с алюминием, в 24 раза выше, чем в кристалле без алюминия. Структура спектра ФЛ образца, легированного марганцем совместно с алюминием, практически не отличается от аналогичного спектра образца с той же концентрацией марганца без алюминия (рис.4б). При уменьшении интенсивности возбуждения до $I_{ex} = 0,3I_0$ структура спектра сохраняется. Затем наблюдается деформация спектра ФЛ в видимой области. Выделяется полоса вблизи 610нм, обусловленная центрами на основе алюминия [5], а при $I_{ex} = 0,13I_0$ основной максимум полосы излучения оказывается расположенным вблизи 590нм. При $I_{ex} = 0,1I_0$ в спектре ФЛ остаются только полоса, обусловленная внутрицентровыми переходами ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ в ионах Mn_{Zn}^{2+} , и ИК полоса (рис.4а, кривая 5). Как для полосы ФЛ с максимумом при 655нм, так и для полосы ИК излучения, выполняется линейная зависимость $\lg I_{PL} \approx \lg I_{ex}$, что свидетельствует о внутреннем механизме тушения люминесценции обоих центров. И в этом случае появление ИК полосы излучения можно объяснить, предположив, что она обусловлена центрами, включающими вакансию цинка. Легирование алюминием сульфида цинка, как и селенида цинка, сопровождается генерацией вакансий цинка [6], поэтому интенсивности ИК излучения в таких кристаллах больше, чем в случае легирования только марганцем (см. рис.5а).

Возрастание интенсивностей излучения в видимой области спектра и внутрицентрового излучения марганцевых центров (рис.5б, кривая 2) обусловлено как появлением дополнительных центров излу-

чения, так и увеличением дефектности кристалла, приводящей к росту вероятности внутрицентрового излучения ионов марганца.

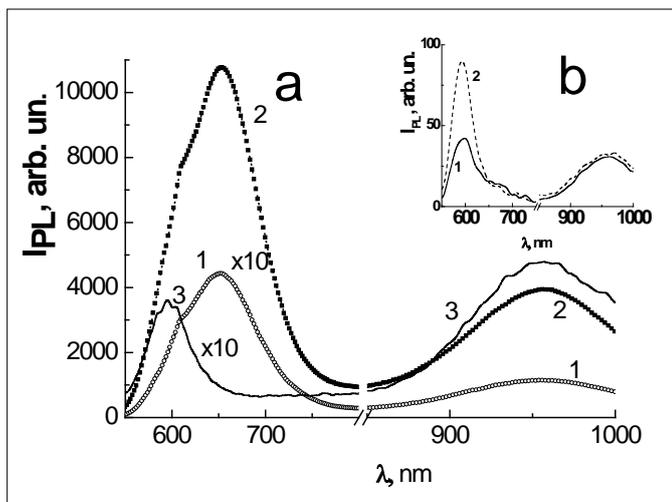


Рис.5. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe, легированных Mn 0,1 ат. %:
 а) - $I_{ex} = I_0$;
 б) - $I_{ex} = 0,1I_0$: 1 – Mn; 2 – Mn + Al; 3 – Mn + Cr.

На рис.5 приведены спектры ФЛ трех кристаллов селенида цинка, легированных одной и той же концентрацией введенного в реактор марганца – 0,1 ат%. Все спектры состоят из двух полос: видимой и ИК. В образце, легированном совместно марганцем и хромом, (кривая 3), в отличие от образцов, легированных только марганцем, (кривая 1), и марганцем с алюминием, (кривая 2), внутрицентровое излучение марганца наблюдается и при максимальной интенсивности возбуждения ($I_{ex} = I_0$). Максимум ИК полосы излучения несколько смещается в сторону больших длин волн. Увеличение интенсивности ИК полосы в спектре данного образца может свидетельствовать о том, что как примесь марганца, так и примесь Cr, способствует росту концентрации вакансий цинка. Кроме того, согласно [1], хром в селениде цинка ответственен за полосу с максимумом при 1,28 эВ (968нм), обусловленную внутрицентровыми переходами ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ в ионе хрома.

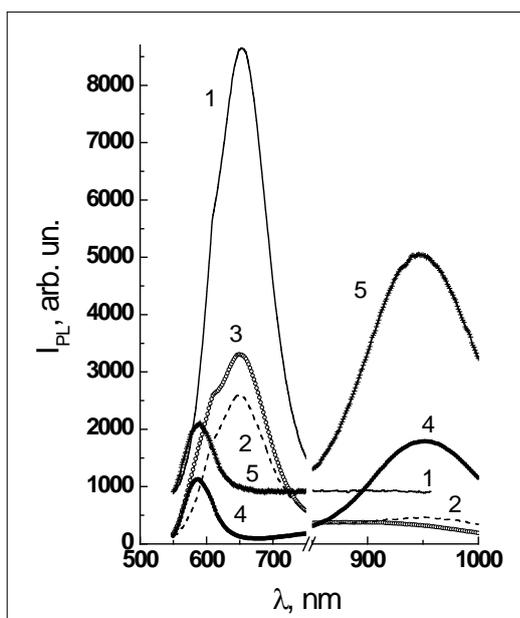


Рис.6. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe: исходного (1), отожженного в Bi (2) и легированных марганцем из расплава висмута (3 – 0,01ат%Mn; 4 – 0,3ат%Mn; 5 – 9ат%Mn).

На рис.6 приведена серия спектров ФЛ кристаллов селенида цинка: исходного, отожженного в расплаве висмута и легированных марганцем в процессе отжига в расплаве висмута. Спектр ФЛ исходно-

го кристалла, полученного методом Бриджмена, состоит из одной полосы с максимумом вблизи 655нм (кривая 1). Инфракрасное излучение отсутствует. После отжига кристалла в расплаве висмута в спектре, наряду с вышеупомянутой полосой, появляется слабая люминесценция в ИК-области с максимумом 955нм (кривая 2).

Отжиг кристалла ZnSe в расплаве висмута с 0,01at% Mn приводит к деформации коротковолнового крыла основной полосы ФЛ вблизи 600нм и к появлению слабого ИК излучения (кривая 3). С увеличением концентрации марганца в легирующем расплаве в спектрах ФЛ отожженных кристаллов появляется полоса с максимумом вблизи 590нм, обусловленная внутрицентровыми переходами в ионах Mn_{Zn}^{2+} (кривые 4и5). Интенсивность ИК излучения превышает интенсивность внутрицентральной люминесценции и увеличивается с ростом концентрации марганца в расплаве. Согласно [7], отжиг кристаллов ZnSe в расплаве висмута приводит к появлению дополнительной концентрации вакансий цинка. При отжиге селенида цинка в висмуте также может образовываться дополнительная концентрация вакансий цинка, вызванная уходом цинка в расплав висмута. Увеличение интенсивности ИК полосы с ростом концентрации марганца, введенного в расплав висмута, можно объяснить тем, что появляется дополнительная концентрация вакансий цинка при легировании ZnSe марганцем из расплава Bi+Mn. Помимо этого, согласно [1], в спектре возбуждения полосы с максимумом 950нм содержатся полосы с максимумами, совпадающими с полосами излучения марганца. Увеличение концентрации излучательных центров Mn_{Zn}^{2+} может способствовать росту интенсивности ИК излучения.

Заключение

В спектрах ФЛ нелегированных кристаллов ZnSe, выращенных йодидным транспортом, а также легированных Mn, Mn+Al и Mn+Cr, обнаружена полоса ФЛ в ИК области спектра с максимумом в интервале 950-960нм ($\approx 1,3$ эВ). Установлено, что легирование марганцем кристаллов ZnSe в процессе их роста не приводит к монотонной зависимости интенсивности полосы ИК от концентрации марганца. Это ставит под сомнение участие марганца в формировании центров, ответственных за данное излучение. Отжиг кристаллов в расплаве цинка полностью гасит излучение с максимумом при 655нм и в ИК области спектра ФЛ.

Предполагается, что центры люминесценции, ответственные за излучение в ИК области спектра ФЛ, включают в себя вакансию цинка.

Обнаружена конкуренция между видимой внутрицентральной и инфракрасной люминесценцией, проявляющаяся в возрастании интенсивности внутрицентрального излучения ионов марганца после отжига в расплаве цинка.

В кристаллах ZnSe, легированных марганцем из расплава висмута, при всех использованных интенсивностях возбуждающего излучения наблюдаются только полосы внутрицентральной люминесценции, обусловленные переходами ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ в ионах Mn_{Zn}^{2+} , и ИК излучение. Появление ИК излучения обусловлено образованием дополнительной концентрации вакансий цинка при отжиге в висмуте из-за экстракции цинка из кристалла. Рост интенсивности ИК излучения при увеличении концентрации марганца в расплаве висмута объясняется перекрытием полос возбуждения ИК излучения с полосой внутрицентрального излучения марганца.

Литература:

1. Waldman H., Benecke C., Busse W., Gumlich H-E. and Krost A. The luminescence of the semimagnetic semiconductor $Zn_{1-x}Mn_xSe$ // Semicond. Sci. Technol. – 1989. – Vol.4. – P. 71-76.
2. Морозова Н.К., Каретников И.А. и др. Исследование спектров инфракрасной люминесценции ZnSe, содержащего медь и кислород // ФТП. – 2001. – Т.35. – №5. – С. 534-536.
3. Vakulenko O.V., Kravchenko V.M. IR luminescence of ZnSe based scintillators// Functional Materials. – 2004. – Vol. 11. – No1. – P. 90-94.
4. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. - Киев: Наукова думка, 1987. – 608 с.
5. Ivanova G.N., Nedeoglo D.D., Nedeoglo N.D. et all. Interaction of intrinsic defects with impurities in Al doped ZnSe single crystals// Journal of Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – 063543.
6. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – Москва: Высшая школа, 1982. – 376 с.
7. Nazarov M. V. Sobolevskaya R. L. Petrov V. I. Petrov A. S. Cathodoluminescence and Photoluminescence Spectroscopy of Doped ZnS Single Crystals// Bul. Russian Ac.of. Sci. Phys. – 1999. – Vol. 63. – No 7. – P. 1034-1038.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РМ (Институциональная тема № 06.408.037F).

Prezentat la 10.09.2009