

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ
И МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА**

Федорченко А., Шамовский Н., Лифенко В.М.

Для исследования излучательной рекомбинации использовались образцы ZnSe, полученные по CVD, MOCVD-технологиям на базе института высокочистых веществ из Нижнего Новгорода [1].

В результате наблюдений, проведенных с помощью люминесцентно-оптического микроскопа ЛЮМАМ-И2 в проходящем свете, была установлена корреляция между средним размером кристаллитов и степенью однородности материала. Под степенью однородности поликристалла приняты отклонение размера зерна от среднего значения, взятое для 50% всех кристаллитов. Получены гистограммы распределения размеров кристаллитов [2] для ZnSe.

Оказалось, что с увеличением удельной поверхности кристаллитов отклонение от среднего значения размера зерна уменьшается.

Таблица 1
Однородность поликристаллического селенида цинка

	Образец	T(С) синт.	d min (мкм)	d max (мкм)	D ср. (мкм)
1	ZnSe -1	583	36	85	49
2	ZnSe-2	678	44	184	140
3	ZnSe-	785	44	240	196

Кривая относительного распределения зёрен по размерам имеет форму, близкую к Гауссовой. На полувысоте этой кривой было рассмотрено отклонение размеров зёрен от среднего значения. С увеличением среднего размера зерна величина удельной поверхности кристаллитов уменьшалась. При этом степень однородности материала ZnSe понижалась (Таблица 1).

Для образцов селенида цинка, изготовленных по CVD-технологии, наблюдался значительный разброс кристаллитов по размерам – от 8 до 200 мкм. Выяснено, что ZnSe-I имеет средний размер зерна $d_{ср.} = 45$ мкм, ZnSe-II – $d_{ср.} = 82$ мкм и высокую степень однородности. Образец ZnSe-III имеет кристаллиты с $d_{ср.} = 105$ мкм и наименьшую степень однородности.

Кристаллическая структура ZnSe зависит не только от температуры синтеза, но и от места слитка в ростовом реакторе. Для слитков из средней части реактора наблюдалась монотонная нелинейная зависимость размера кристаллитов от температуры синтеза.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) всех без исключения образцов ZnSe содержали интенсивную полосу излучения с максимумом 445 нм. Образцы ZnSe, выращенные при температурах 583 и 694°C, не содержали в спектрах люминесценции иных полос излучения. Образцы, синтезированные при 680°C, в спектрах ФЛ содержали две слабые полосы излучения с максимумами 490 и 520 нм. В литературе полосы излучения 520 нм приписывают либо ассоциатам двух атомов меди [3, 4, 5, 6], либо двух атомов серебра [7, 8]. При этом один из примесных атомов занимает катионный узел, а второй – расположен в междоузлии. Однако подобная модель центра свечения 520 нм в нашем случае представляется маловероятной.

Для объяснения природы центра люминесценции 490 нм до недавнего времени в литературе отсутствовала удовлетворительная интерпретация. Подробный анализ литературных данных о природе центров свечения в ZnSe с учетом высокой степени очистки образцов от люминесцентно-активных примесей (в частности, Си и Ag) позволило сделать вывод о том, что данные полосы люминесценции обусловлены наличием в образце изоэлектронной примеси кислорода, связанной в пары Os - Os с различным расстоянием между компонентами пары [9, 10, 1].

Изменений в люминесцентных свойствах образцов ZnSe, выращенных при $T = 678^\circ\text{C}$, в зависимости от точки их роста в реакторе (около сопла, середина или конец реактора), не наблюдалось. Образцы ZnSe, выращенные при температуре 785°C в начале реактора, кроме экситонной люминесценции, обладали интенсивными полосами свечения кислородных пар 490 и 520 нм, у образцов из этой же партии, но выращенных в конце реактора, полосы люминесценции отсутствовали, вместо них наблюдалась интенсивная полоса излуче-

ния 458 нм, сопровождаемая эквидистантной серией многофонных повторений. Данная полоса ФЛ имеет две возможные трактовки. Согласно первой модели, она может быть обусловлена переходом электрона из зоны проводимости на акцепторный уровень, образованный примесным атомом лития, замещающим атом цинка [12, 13]. Согласно второй модели, данная полоса люминесценции обусловлена собственными дефектами типа $(V_{Se}-V_{Zn})'$ [3, 14,]. В данном случае, по-видимому, справедливой является вторая модель, поскольку неоднородное по длине реактора легирование Li в значительных концентрациях маловероятно. Образование этой полосы может быть обусловлено истощением рабочей смеси к концу реактора и связанным с этим заметным отклонением от стехиометрии. Другой возможной причиной образования полосы 458 нм может быть отличие режима охлаждения конца рабочей зоны реактора от режима охлаждения его центральной и начальной части, поскольку известно, что эффективное образование ассоциативных дефектов типа дивакансий имеет место при понижении температуры [3, 15]. Наличие полос излучения кислородных пар у образцов, выращенных в начале реактора, показывает, что именно в этом месте произошло попадание кислорода в систему, по-видимому, вместе с рабочими компонентами – паром Zn и HSe. При высокой рабочей температуре зоны роста происходило быстрое реагирование кислорода с компонентами, и дальше по реактору он не распространялся [1].

Спектры ФЛ ZnSe, синтезированного при 580 – 640° С, по MOCVD–технологии, содержали полосу 470 нм, эту полосу связывают с Zn_i , входящим в качестве донора. Образцы с температурой синтеза 380–510° С не люминесцировали [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Девярых Г.В., Яшина Э.Д., Гавришук Е.М. //Высокоочищенные вещества. – 1990. – №3. – С. 164–166.
- 2 Девярых Г.Г., Даданов А.Ю., Жуковский М.В., Кассандров И.Н., Оконечников А.П., Гавришук Е.М. / Точечные и макроскопические дефекты в селениде цинка // Высокоочищенные вещества. – 1991. – №4. – С. 65–69.
- 3 Кукк П.Л., Палмре Ы.В. / Центры свечения в легированном ZnSe и энергии активации их образования // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980. Т. 16. № 11. – С. 1916–1920.
- 4 Кукк П.Л. / Физико-химический анализ

несовершенных полупроводниковых кристаллов // Труды Таллинского политехнического института. – 1986. – № 620. – С. 3–22.

5 Kukk P., Palmre O., Mellikov E. /The structure of recombination centres in activated ZnSe phosphors // Phys.status solidi(a). 1982. V.30, N 1. P.35-42.

6 Patel J.L., Davies J.J., Nicholls JJE. /Direct optically detected magnetic resonance observation of a copper centre associated with the green emission in ZnSe// J.Phys.C: Solid State Phys. 1981. V.14, N35. P. 5545-5557.

7 Holz P.O., Monemar B., Lozykowsky H-J. / Optical properties of Ag-related centres in bulk ZnSe// Phys.Rev.B.Condens.Matter. 1985. V. 32, N2. P.986-996.

8 N.R.J. Poolton, J.J. Davies, J.E. Nicholls, B. Jjitzpatrick / An ODMR investigation of silver doped ZnSe// J.Crist. Groth. 1985. V.72, N1-2. P. 336–341.

9 N.R.J. Poolton, J.J. Davis, J.E. Nicholls, B.J. Fitzpatrick / ODMR investigation of gold related deep recombination centres in zinc selenide // J. Phys.C: Solid State Phys. 1987. V.20, № 23, P. 3553 - 3570.

10 Пашенко ЮА., Галстян В.Т., Морозова Н.С. / Связанные и локализованные на кислороде экситонные состояния в спектрах монокристаллов селенида цинка, полученных разными методами // Сб. науч. трудов.

11 Оконечников А.П., Кассандров И.Н., Гаврилов Ф.Ф. и др. //ЖПС,1987. Т. 47. №1. – С. 54–58.

12 R.NBhargava, R. J.Seymour, BJJitzpatrick, S.P.Herko /. Donor - acceptor pair bands in ZnSe // Phys.Rev.B.Condens.Matter. 1979. V.20. N6. P. 2407–2419.

13 Болбошенко В.З., Матвеева Т.Л., Недеогло Д.Д., Соболевская Р.П. /Спектры люминесценции кристаллов селенида цинка, отожженных в расплавах солей // Физика полупроводников и полупроводниковой электроники. – Кишинев: Штиинца, 1985. – С. 10–15.

14 Котляревский М.Б., Пегов А.А., Леонтьева О.В., Чернявский Б.Г. / Роль собственных дефектов в формировании мелких акцепторных центров в селениде цинка // Рук. деп. в ВИНТИ. № 506. В. 86. 1986. – 21 с.

15 Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высшая школа, 1982. – 376 с.

Түйін

Жұмыста цинктің селениді поликристаллдар және монокристаллдарындағы нұр шашушы рекомбинацияның тәжірибедегі көрінісі қарастырылған.

Conclusion

The paper presents results of experimental studies of radiative recombination in polycrystalline and monocrystalline of zinc selenide.