

Д. ф.-м. н. В. П. МАХНИЙ, к. ф.-м. н. О. В. КИНЗЕРСКАЯ, И. М. СЕНКО,
к. ф.-м. н. А. М. СЛЁТОВ

Украина, Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича

E-mail: oksanakinzerska@gmail.com, o.slyotov@chnu.edu.ua

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ZnSe:Yb

Исследовано влияние иттербия на люминесцентные свойства беспримесных кристаллов селенида цинка. Показано, что в спектрах излучения образцов ZnSe:Yb наблюдается только голубая полоса, имеющая экситонную природу и обладающая высокой температурной стабильностью.

Ключевые слова: селенид цинка, редкоземельные элементы, люминесценция, голубая полоса, экситон.

Селенид цинка продолжает оставаться одним из наиболее перспективных полупроводников для создания на его основе сине-голубых источников спонтанного [1] и вынужденного излучений [2, 3], что вызывает необходимость получения этого материала с преимущественной краевой люминесценцией. К сожалению, она является малоэффективной и, как правило, сопровождается более длинноволновым излучением в кристаллах как стехиометрического состава, так и легированных различными примесями в процессе роста [4, 5]. В связи с этим, для подавления низкоэнергетических полос применяют дополнительные операции, которые обычно заключаются в проведении высокотемпературных отжигов в расплаве или в парах собственных компонент либо других элементов. В частности, к настоящему времени путем легирования беспримесных кристаллов ZnSe из паровой фазы элементами I группы (Li, K, Na) [6], оловом [7], магнием [8] и селеном [9] уже получены образцы с единственной эффективной голубой полосой люминесценции при 300 К. Недавно [10] аналогичный результат был получен при диффузии редкоземельных элементов, которые согласно [11, 12] должны также способствовать повышению термической и радиационной стойкости параметров материала. Настоящая работа посвящена изучению поведения голубой полосы излучения кристаллов ZnSe:Yb при высоких температурах.

Образцы и методы исследований

В качестве базовых образцов были выбраны наиболее часто используемые объемные кристаллы селенида цинка, выращенные из расплава стехиометрического состава под давлением инертного газа [4, 5]. Вырезанные из кристалла подложки размером 5×5×1 мм проходили механическую и химическую полировку в травителе состава $\text{CrO}_3:\text{HCl} = 2:3$, в результате чего

их поверхность становилась зеркальной, и в образцах наблюдалась объемная люминесценция.

Легирование подложек иттербием осуществлялось в откачанной до 10^{-4} Торр и запаянной кварцевой ампуле, в противоположных концах которой находились образец и измельченные Yb и Se (последний способствует преимущественному вхождению примеси Yb в катионную (цинковую) подрешетку соединения, а также обеспечивает противодействие, благодаря чему поверхность подложек остается зеркальной). Температура отжига T_a составляла 1400 К, а время процесса t_a определялось желаемой толщиной d диффузионного слоя и рассчитывалось по формуле $t_a = d^2/D$. Поскольку диффузия происходит со всех сторон образца, значение d задавалось равным половине толщины подложки ($d \approx 0,5$ мм). Экспериментальное значение коэффициента диффузии D при температуре 1400 К составило $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. В результате было получено значение $t_a \approx 2,5$ ч.

Люминесценция возбуждалась N_2 -лазером с длиной волны $\lambda_m \approx 0,337$ мкм, а спектры излучения N_ω измерялись на универсальной установке, которая допускала обычный и дифференциальный режим работы [13]. Комплекс содержал дифракционный монохроматор МДР-23 и стандартную схему синхродетектирования с автоматической записью спектральных характеристик. Изменение уровня возбуждения L в пределах трех порядков осуществлялось посредством набора калиброванных нейтральных светофильтров. Исследование люминесцентных свойств образцов проводилось в температурном диапазоне 300–470 К.

Обсуждение результатов исследований

В спектрах фотолюминесценции базовых подложек при 300 К наблюдаются две полосы — красная (R) и голубая (B), соотношение между интенсивностями которых зависит от уровня возбуждения L . Первая из них обусловлена ре-

комбинацией с участием донорно-акцепторных пар (ДАП), в состав которых входят двухзарядные отрицательные вакансии цинка V_{Zn}'' и однозарядные положительные вакансии селена $V_{Se}^\bullet$ [13]. Краевая B -полоса является результатом излучательной рекомбинации свободных электронов с дырками, а также свободных дырок с электронами, локализованными на мелких донорных центрах $V_{Se}^\bullet$ с глубиной залегания около 0,02 эВ [13].

Главным отличием легированных образцов от базовых является отсутствие в спектрах излучения R -полосы, что обусловлено «залечиванием» атомами иттербия вакансий цинка V_{Zn}'' , которые входят в состав ДАП. Претерпевает определенные изменения и крайняя полоса люминесценции (рис. 1), которая в исследуемом температурном диапазоне обладает следующими свойствами.

В первую очередь отметим, что максимум излучения $\hbar\omega_m$ находится ближе к ширине запрещенной зоны E_g , а разница $E_g - \hbar\omega_m$ меньше 0,2 эВ, что наблюдается для базовых подложек. Во-вторых, положение максимума зависит от уровня возбуждения, смещаясь в сторону меньших энергий с ростом L . В-третьих, зависимость интенсивности излучения I краевой полосы от L носит степенной характер: $I \sim L^{1.5}$. И наконец, рост уровня возбуждения вызывает поднятие низкоэнергетического «крыла» B -полосы.

Все перечисленные особенности характерны для аннигиляции экситонов при их неупругом рассеянии на свободных носителях заряда [14]. Таким образом, крайняя полоса люминесценции в образцах ZnSe:Yb имеет экситонную природу вплоть до 470 К, что стимулировано примесью иттербия. Вместе с тем, окончательное установление природы экситона выходит за рамки дан-

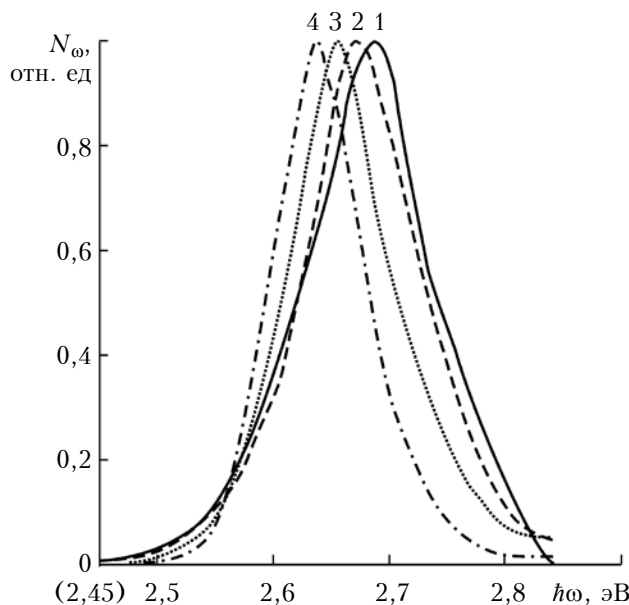


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnSe:Yb при разных температурах:
1 — 295 К; 2 — 350 К; 3 — 410 К; 4 — 470 К

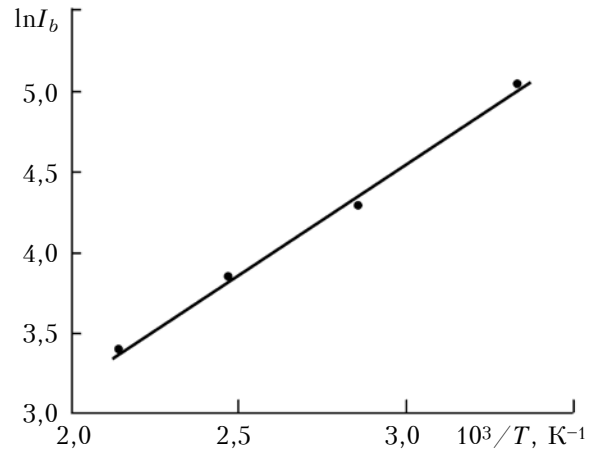


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности B -полосы кристаллов ZnSe:Yb

ной работы и требует дополнительных исследований, особенно при низких температурах.

Также для краевой люминесценции кристаллов ZnSe:Yb характерны высокие эффективность (около 30% при 300 К) и температурная стабильность. Так, интенсивность I_b голубой полосы в температурном диапазоне 300–470 К в первом приближении описывается выражением $I_b \sim \exp(-E_a/(kT))$ с $E_a = 0,11$ эВ (рис. 2). При этом отношение $I_b(300)/I_b(470)$ не превышает 2, что согласуется с данными, полученными для кристаллов ZnSe, легированных изovalентной примесью Mg [15]. Обратим внимание на то, что для базовых подложек это отношение почти на порядок больше.

Таким образом, несмотря на различную природу примесей (Yb — редкоземельный элемент, а Mg — изovalентная примесь), обе они вызывают существенное увеличение температурной стабильности селенида цинка. Эти факты в совокупности с экситонным характером B -полосы представляют практический интерес с точки зрения получения в таких кристаллах высокотемпературного лазерного излучения в голубой области спектра при электронном возбуждении. Кроме того, $m-i-n$ -структуры на базе низкоомных подложек n -ZnSe с диффузионным слоем i -ZnSe:Yb могут служить основой голубых светодиодов при успешном решении проблемы создания эффективного инжектирующего контакта.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Георгобиани А. Н., Котляревский М. Б. Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений A^IVB^VI // Изв. АН СССР. Сер. физическая. — 1985. — Т. 49, № 10. — С. 1916–1922.
2. Богданкевич О. В. Полупроводниковые лазеры с накачкой электронным пучком // Квантовая электроника. — 1994. — Т. 21, № 12. — С. 1113–1136.
3. Бережной К. В., Насибов А. С., Шапкин П. В. и др. Излучение пластин селенида цинка при возбуждении импульсным электрическим полем // Квантовая электроника. — 2008. — Т. 38, № 9. — С. 829–832.

4. Морозова Н. К., Кузнецов В. А., Рыжиков В. Д. Селенид цинка. Получение и оптические свойства. — Москва: Наука, 1992.

5. Недеогло Д. Д., Симашкевич А. В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. — Кишинев: Штиинца, 1984.

6. Березовский М. М., Махний В. П., Мельник В. В. Влияние примесей Li, Cd, In и As на оптоэлектронные свойства ZnSe // Неорганические материалы. — 1997. — Т. 33, № 2. — С. 181–183.

7. Гривул В.И., Махний В.П., Слетов М.М. Природа краевой люминесценции диффузионных слоев ZnSe:Sn // ФТП. — 2007. — Т. 41, № 7. — С. 806–807.

8. Слетов М. М. Краевая люминесценция селенида цинка, легированного изовалентной примесью магния // Письма в ЖТФ. — 2001. — Т. 27, № 2. — С. 48–50.

9. Краснов А. Н., Ваксман Ю. Ф., Пуртов Ю. Н. Дырочная проводимость в монокристаллах с избытком металлоида // Письма в ЖТФ. — 1992. — Т. 18, № 12. — С. 1–5.

10. Махний В. П., Кінзерська О. В., Сенко І. М., Ащеулов А. А. Люмінесцентні властивості кристалів ZnSe:Yb з модифікованою поверхнею // Науковий вісник ЧНУ. Фізика. Електроніка. — 2014. — Т. 3, вип. 1. — С. 112–114.

11. Гореленок А. Т., Каманин А. В., Шмидт Н. М. Редкоземельные элементы в технологии соединений Al_{0.5}В_{0.5} и приборов на их основе // ФТП. — 2003. — Т. 37, № 8. — С. 922–940.

12. Глазов В. М., Потемкин А. Я., Тимошина Г. Г., Михайлова М. С. О возможности повышения термостабильности Si путем его легирования переходными либо редкоземельными металлами // ФТП. — 1997. — Т. 31, № 9. — С. 1025–1028.

13. Ткаченко І. В. Механізми дефектоутворення та люмінесценції у бездомішкових і легованих телуrom кристалах селеніду цинку // Дис. ... канд. фіз.-мат. наук. — ЧНУ ім. Юрія Федьковича. — 2005.

14. Koh Era, Langer D. W. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // J. Luminescence. — 1970. — Vol. 1-2. — P. 514–527.

15. Махний В. П., Слєтов М. М., Чабан Ю. Я. Дырочная проводимость в кристаллах селенида цинка легированных элементами V группы из паровой фазы // Письма в ЖТФ. — 2000. — Т. 26, № 1. — С. 13–16.

Дата поступления рукописи
в редакцию 18.05 2016 г.

В. П. МАХНИЙ, О. В. КІНЗЕРСЬКА, І. М. СЕНКО, О. М. СЛЮТОВ

Україна, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

E-mail: oksanakinzerska@gmail.com o.slyotov@chnu.edu.ua

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛІВ ZnSe:Yb

Досліджено вплив ітербію на люмінесцентні властивості бездомішкових кристалів селеніду цинку. Показано, що в спектрах випромінювання зразків ZnSe:Yb спостерігається тільки блакитна смуга, яка має екситонну природу та високу температурну стабільність.

Ключові слова: селенід цинку, рідкоземельні елементи, люмінесценція, блакитна смуга, екситон.

DOI: 10.15222/TKEA2016.2-3.37

UDC 625.315.592; 535.37

V. P. MAKHNIY, O. V. KINZERSKA,

I. M. SENKO, O. M. SLYOTOV

Ukraine, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

E-mail: oksanakinzerska@gmail.com o.slyotov@chnu.edu.ua

HIGH TEMPERATURE LUMINESCENCE OF ZNSE:YB CRYSTALS

The problem of obtaining of effective edge luminescence with high temperature stability in the zinc selenide crystals is discussed. This task is solved by using as the dopant rare-earth element yttrium, which is introduced into the undoped ZnSe crystal by diffusion method. Doping was carried out in an evacuated to 10⁻⁴ Torr. and a sealed quartz ampoule, in the opposite ends of which is a sample and a mixture of the crushed Yb and Se. It has been found that the diffusion coefficient of yttrium at a temperature of 1400 K is about 5·10⁻⁷ cm²/sec. It is shown that in the luminescence spectra of ZnSe:Yb samples in the temperature range 295–470 K only blue band is observed. Dependencies of parameters of this band from the excitation level are typical for the annihilation of excitons at their inelastic scattering by free carriers. The efficacy of blue radiation at 300 K is about 30% and does not fall more than twice with increasing temperature up to 470 K, indicating its high thermal stability.

Keywords: zinc selenide, rare-earth elements, luminescence, blue band, exciton.

REFERENCES

1. Georgobiani A.N., Kotlyarevsky M.B. Problems of creation of injection LEDs based on wide bandgap semiconductor compounds. *Izvestiia AN SSSR. Ser. Fizika*, 1985, vol. 49, no 10, pp. 1916-1922. (Rus)

2. Bogdankevich O.V. Semiconductor lasers pumped by an electron beam O. V. Bogdankevich. *Electron-beam-pumped semiconductor lasers. Kvant. electron.*, 1994, vol. 21, no. 12, pp. 1113–1136 (Mi qe257) (Rus)

3. Berezhnoi K.V., Nasibov A.S., Shapkin P.V., Shpak V.G., Shunaylov S.A., Yalandin M.I. Emission of zinc

selenide plates excited by a pulsed electric field. *Quantum Electronics*, 2008, vol. 38, no. 9, pp. 829-832. <http://dx.doi.org/doi:10.1070/QE2008v038n09ABEH013814>

4. Morozova N.K., Kuznetsov V.A., Ryzhykov V.D. *Selenid tsinka. Poluchenie i opticheskie svoystva* [Zinc selenide. Obtaining and optical properties]. Moscow, Nauka, 1992, 94 p. (Rus)

5. Nedeoglo D.D., Simashkevich A.V. *Elektricheskie i lyuminestsentnye svoystva selenida tsinka* [Electrical and luminescent properties of zinc selenide]. Chisinau, Shtiintsa, 1984, 150 p. (Rus)

6. Berezovsky M.M., Makhny V.P., Melnyk V.V. [The influence of Li, Cd, In and As impurities on the optoelectronic properties of ZnSe]. *Neorganicheskie materialy*, 1997, vol. 33, no. 2, pp. 181-183. (Rus)

7. Gryvul V.I., Makhniy V.P., Slyotov M.M. The origin of edge luminescence in diffusion ZnSe:Sn layers. *Semiconductors*, 2007, vol. 41, iss. 7, pp. 784-785. <http://dx.doi.org/doi:10.1134/S1063782607070020>

8. Sletov M.M. Edge luminescence from zinc selenide doped with isovalent magnesium impurity. *Technical Physics Letters*, 2001, vol. 27, iss. 1, pp. 63-64. <http://dx.doi.org/doi:10.1134/1.1345168>

9. Krasnov A.N., Vaksman Yu.F., Purtov Yu.N. The hole conductivity of single crystals with an excess of metalloid *Pis'ma v ZhTF*, 1992, vol. 18, no. 12, pp. 1-5. (Rus)

10. Makhniy V.P., Kinzerska O.V., Senko I.M., Asheulov A.A. [Luminescent properties of ZnSe: Yb crystals with modified surface]. *Naukovyi visnyk ChNU. Fizyka. Elektronika*, 2014, vol. 3, iss. 1, pp. 112-114. (Ukr)

11. Gorelenok A. T., Kamanin A. V., Shmidt N. M. Rare-earth elements in the technology of III-V compounds and devices based on these compounds, *Semiconductors*. 2003, vol. 37, iss. 8, pp. 894-914. <http://dx.doi.org/doi:10.1134/1.1601656>

12. Glazov V. M., Timoshina G. G., Mikhailova M. S., Potemkin A. Ya. Possibility of increasing the thermal stability of Si by doping with transition or rare-earth metals, *Semiconductors*. 1997, vol. 31, iss. 9, pp. 875-878. <http://dx.doi.org/doi:10.1134/1.1187158>

13. Tkachenko I.V. [Mechanisms of defect formation and luminescence in the intrinsic and Te-doped crystals of zinc selenide]. *Diss. kand. fiz.-mat. nauk*, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2005. (Ukr)

14. Koh Era, Langer D. W. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation. *J. Luminescence*, 1970, vol. 1-2, pp. 514-527.

15. Makhniy V. P., Slyotov M. M., Chaban Yu. Ya. Hole conduction in zinc selenide crystals doped with elements of group V from the vapor phase. *Technical Physics Letters*, 2001, Vol. 26, iss. 1, pp. 6-7. <http://dx.doi.org/doi:10.1134/1.1262720>

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ

Дружинін А. О., Мар'ямова І. Й., Кутраков О. П. Датчики механічних величин на основі ниткоподібних кристалів кремнію, германію та сполук АЗВ⁵.— Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015.

Проаналізовано фізичні основи створення напівпровідникових тензорезистивних датчиків механічних величин. Наведено характеристики тензорезисторів на основі ниткоподібних кристалів кремнію, германію та сполук АЗВ⁵ та результати досліджень впливу електронного опромінення на властивості ниткоподібних кристалів кремнію. Розглянуто технологічні основи виготовлення датчиків механічних величин на основі ниткоподібних кристалів кремнію для різних температурних діапазонів, а також їх конструктивні особливості. Описано датчики тиску різного призначення та їхні характеристики, а також датчики зусилля і прискорення. Розглянуто можливості створення багатофункційних датчиків для вимірювання механічних і теплових величин.

Для наукових, інженерно-технічних працівників і студентів, які навчаються за напрямом “Мікро- та нанoeлектроніка”, а також широкого загалу спеціалістів у галузі сенсорної електроніки та мікроелектроніки.

