

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ “КИСЛОРОДНОГО” ЦЕНТРА СВЕЧЕНИЯ В ТЕЛЛУРИДЕ ЦИНКА

Малушин Н. В., Скобеева В. М., Смытына В. А., Дали А. К.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

На основании теории, учитывающей электрон-фононное взаимодействие электронной подсистемы с локализованными колебаниями глубокого центра, проведен расчет параметров центра свечения кислорода в пленках теллурида цинка. Используя экспериментальные спектры возбуждения люминесценции, получены значения оптической энергии ионизации центра, параметр электрон-фононного взаимодействия, величина сдвига Франка-Кондона.

Известно [1—3], что кислород, замещая в решетке ZnTe атом теллура, образует дефект O_{Te} , который является глубоким донором. Установлено также, что при низких температурах (4.2 К) излучение обусловлено аннигиляцией экситона, связанного с этим донором. Однако не выяснен механизм излучательной рекомбинации при температуре 77 К и выше. Неизвестны параметры и модель этого центра свечения. Теоретический анализ люминесценции на глубоких центрах затруднен из-за недостаточной разработанности соответствующей теории.

В данной работе представлены результаты исследования люминесценции пленок ZnTe:O, полученных методом вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме. Легирование осуществлялось в результате вхождения атомов кислорода в процессе роста из остаточных газов в реакционной камере. Было замечено, что при больших концентрациях кислорода происходит окисление теллурида цинка, а при концентрациях кислорода, соответствующих давлению газа в камере 10^{-4} Па, кислород входит в решетку теллурида цинка в качестве примеси.

Люминесцентное свечение “кислородного” центра локализовано у $\lambda_{max} = 0,69$ мкм с шириной полосы на уровне $1/e - H_{1,0} = 0,24$ эВ при 300 К (см. рис. 1, кривая 1). При 100 К эта полоса сдвигается в область больших энергий ($\lambda_{max} = 0,65$ мкм) и имеет полуширину $H_{1,0} = 0,16$ эВ (кривая 2). Для анализа “кислородной” люминесценции мы воспользуемся представлениями, развитыми в работах [4—6]. В этих работах при теоретическом рассмотрении процессов, связанных с электронными переходами типа с-зона — глубокий уровень акцептора или глубокий уровень донора — v-зона предполагается, что в локализованном состоя-

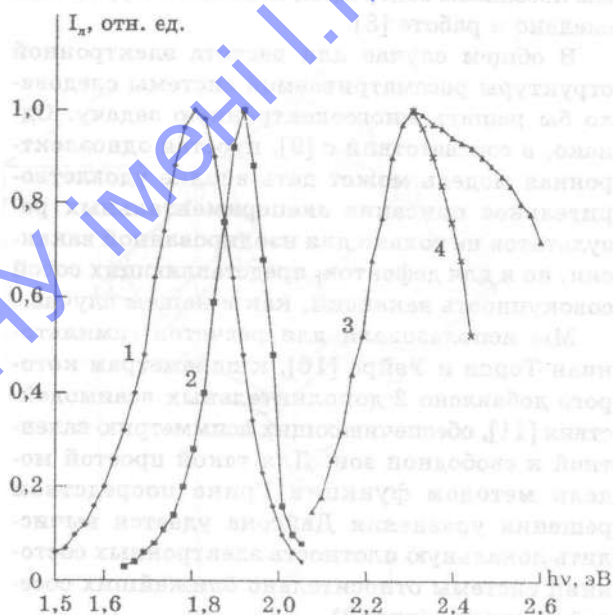


Рис. 1. Спектры люминесценции (1, 2) и возбуждения (3, 4) пленок ZnTe:O, измеренные при 300 К (1) и 100 К (2, 3); 4 — расчет

нии электрон взаимодействует с колебаниями дефектного комплекса. Когда же электрон находится в зоне проводимости, его взаимодействием с локализованными колебаниями дефекта можно пренебречь. В приближении линейного электрон-фононного взаимодействия авторами [6] было получено выражение для сечения поглощения фотона донором (акцептором) с глубинной уровня $E_{d,a}$:

$$\sigma(h\nu) = \frac{\text{const}}{h\nu} \cdot \frac{1}{(\pi\theta)^{1/2}} \times \int_{E_0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(x-y)^2}{\theta}\right] \cdot \left[\frac{(x-1)^{1/2}}{x^2}\right] dx, \quad (1)$$

где $y = \frac{h\nu}{E_0}$; $\theta = \left[\frac{ah\nu_{\text{phon}}}{E_0} \right]^2 \text{cth} \frac{h\nu_{\text{phon}}}{2kT}$; y — относительная энергия фотона, θ — параметр электрон-фононного взаимодействия; $h\nu$ — энергия фотонов, поглощаемого излучения; E_0 — оптическая энергия ионизации или нейтрализации центра, a — безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия и ν_{phon} — частота колебания, локализованного на дефектном комплексе.

Методом численного интегрирования из этого выражения можно рассчитать длинноволновый край спектра поглощения кислорода в слоях ZnTe. Однако, для нас наиболее информативными оказались результаты исследования спектров возбуждения люминесценции этой полосы. Действительно, экспериментальная проверка теоретической зависимости сопряжена с рядом трудностей. Во-первых, сечение поглощения света глубокими центрами в полупроводниках обычно невелико. Во-вторых, исследуемый широкозонный полупроводник (в нашем случае слой ZnTe) должен быть компенсированным, так как в противном случае поглощение свободными носителями заряда будет маскировать интересующий нас эффект. Поэтому наиболее удобными для нас оказались экспериментальные данные по спектрам возбуждения.

Из рис. 1 (кривая 3) видно, что возбуждение люминесценции в области 0,65 мкм осуществляется, в основном, светом из области примесного поглощения теллурида цинка. Спектр состоит из одной широкой полосы с $\lambda_{\text{max}} = 0,59$ мкм, которая в коротковолновой части спектра соответствует зона-зонному возбуждению. Максимум, равный 0,59 мкм, соответствует переходам электронов из валентной зоны на изоэлектронные центры O_{Te} . Для сравнения результатов теоретического расчета формы спектра возбуждения "кислородной" люминесценции по формуле (1) с экспериментальными данными, необходимо определить величины параметров E_0 и θ , входящих в это выражение. Они могут быть определены из номограмм, взятых из работы [6], где приведены теоретические зависимости величин $(h\nu_{0,5}/E_0)$, $(h\nu_{0,1}/h\nu_{0,5})$ и $(h\nu_{0,5}/h\nu_{\text{max}})$ от параметра электрон-фононного взаимодействия θ . Используя экспериментальные данные $h\nu_{0,1}$, $h\nu_{0,5}$, $h\nu_{\text{max}}$, из спектра возбуждения были получены значения параметра электрон-фононного взаимодействия $\theta = 5 \cdot 10^{-3}$ и оптической энергии ионизации кислорода в ZnTe $E_0 = 1,92$ эВ. Результаты расчета формы спектра возбуждения с указанными величинами параметров показаны сплошной линией (кривая 4). Видно хорошее совпадение теоретического расчета с экспериментальными результатами для длинноволнового

края полосы спектра возбуждения "кислородной" люминесценции в слоях ZnTe.

Незначительное расхождение рассчитанного спектра возбуждения с результатами эксперимента в коротковолновой области, можно объяснить вкладом "зона-зонных" переходов в возбуждение люминесценции.

Для определения энергетического положения донорного уровня кислорода (E_d) необходимо оценить величину сдвига Франка-Кондона — Δ , которая для рассматриваемого нами линейного конфигурационного электрон-фононного взаимодействия равна:

$$\Delta = \frac{a^2 \cdot h\nu_{\text{phon}}}{2} \quad (2)$$

Здесь a — константа электрон-фононного взаимодействия.

Величина $h\nu_{\text{phon}}$, необходимая для расчета величины должна быть близка к энергии ЛО-фонона на границе зоны Бриллюэна. Действительно, для случая тетраэдрической координации, характерной для многих полупроводниковых соединений, линейное конфигурационное взаимодействие, определяемое сдвигом положения максимума адиабатического потенциала решетки наиболее сильно должно проявиться для полностью симметричного невырожденного локализованного колебания с симметрией A_1 . В формировании этой моды в основном участвуют LA или LO ветви фононного спектра вблизи границ зоны Бриллюэна, причем LA — для примеси, замещающий узел в подрешетке лёгкого элемента, а LO — тяжёлого. Поскольку в нашем случае атом кислорода замещает узел тяжёлого элемента (Te), мы должны использовать энергию ЛО-фонона. Для ZnTe это значение равно $h\nu_{\text{phon}} = 0,026$ эВ. Из соотношения:

$$\theta = \left(\frac{a \cdot h\nu_{\text{phon}}}{E_0} \right)^2 \cdot \text{cth} \left(\frac{h\nu_{\text{phon}}}{2 \cdot kT} \right) \text{ определяем}$$

$$a = \frac{E_0}{h\nu_{\text{phon}}} \cdot \left(\theta \cdot \text{th} \left(\frac{h\nu_{\text{phon}}}{2 \cdot kT} \right) \right)^{1/2} = 2,05; \text{ откуда из (2)}$$

$\Delta = 0,05$. Учитывая, что ширина запрещённой зоны теллурида цинка при 100 К $E_g = 2,35$ эВ, для энергетического положения уровня кислорода получим

$$E_d = E_g - E_0 + \Delta = 0,48 \text{ эВ.}$$

На основании вышеизложенных значений величин можно оценить также положение максимума спектра люминесценции для излучательных переходов типа донорный уровень кислорода — валентная зона. Максимум соответствующей полосы и люминесценции должен наблюдаться при энергиях $h\nu_{\text{max}} = E_0 - 2\Delta = 1,83$ эВ.

При этом рассчитанная ширина полосы на

уровне $1/e$ составляет $\Delta h\nu_{1/e} = 2E_0\theta^{1/2} = 0,25$ эВ. Как видно из рисунка (кривая 1), экспериментально полученные значения этих величин равны $h\nu_{\max} = 1,87$ эВ и $\Delta h\nu_{1/e} = 0,24$ эВ. Наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментально измеренных значений соответствующих величин.

Таким образом из спектров возбуждения "кислородной" полосы люминесценции были получены следующие параметры: оптическая энергия ионизации центра свечения E_0 и параметр электрон-фононного взаимодействия θ . По этим параметрам оказалось возможным определить величину сдвига Франка-Кондона Δ , а затем и предсказать энергетическое положение максимума полосы люминесценции и ее ширину на уровне $1/e$. Расчитано также значение энергии ионизации центра свечения. Полученные параметры позволяют построить модель глубокого "кислородного" центра в конфигурационных координатах.

Литература

1. Iida S. Luminescence due to oxygen and

selfactivated centres in zinc telluride // J. Phys. Soc. Japan. — 1972. — V. 32, № 1. — P 142—151.

2. Merz I. L. Isoelektronic oxigen trap in ZnTe // Phys. Rev. — 1968. — V. 176, № 3. — P. 961—968.

3. Merz I. L. Photoluminescence of ion implanted oxigen in ZnTe // J. Appl. Phys. — 1971. — V. 42, № 6. — P. 2463—2471.

4. Копылов А. А., Пихтин А. И. Влияние температуры на спектры оптического поглощения глубокими центрами в полупроводниках // Физ. твердого тела. — 1974. — Т. 16. — С. 1837—1842.

5. Копылов А. А., Пихтин А. И. Форма спектра поглощения и люминесценции на глубоких центрах в полупроводниках (кислород в фосфиде галлия) // Физ. и техн. полупроводников. 1974. — Т. 8. — С. 2390—2403.

6. Копылов А. А., Пихтин А. И. Об определении энергии ионизации глубоких центров в полупроводниках по спектрам оптического поглощения // Физ. и техн. полупроводников. — 1976. — Т. 10. — С. 15—19.

Наукова бібліотека ОНУ імені Мечникова