

## НАБЛЮДЕНИЕ ПОЛОС ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ С $E_{max} > E_g$ В КРИСТАЛЛАХ CdTe < Se >, CdTe < Zn >

*С.В.Золотарев, Д.В.Корбутяк, Н.И.Кучма,  
Е.С.Никонюк*

В кристаллах CdTe < Se >, CdTe < Zn > обнаружены резонансные уровни, проявляющиеся в виде полос излучения с  $E_{max} > E_g$ . Анизотропия центров, ответственных за новые полосы, свидетельствует об их сложной структуре.

Одним из эффективных способов управления физическими свойствами полупроводников является легирование изовалентными примесями (ИВП) <sup>1</sup>. Изовалентные примеси могут вводить локальные уровни в запрещенную зону полупроводника (примеси первого рода) либо участвовать в формировании разрешенных зон, образуя твердые растворы (примеси второго рода). Согласно теоретическим расчетам, при низких концентрациях ИВП второго рода могут также образовывать квазилокальные уровни в разрешенной зоне полупроводника, т. е. уровни, находящиеся в резонансе с непрерывным зонным спектром <sup>2</sup>. Влияние ИВП на формирование локальных уровней внутри запрещенной зоны и на образование связанных экситонных состояний изучено достаточно подробно (в кристаллах Ge, Si, InP, GaP, CdS, ZnTe). Что же касается экспериментального наблюдения резонансных уровней в широкозонных полупроводниках, то известны только работы <sup>3, 4</sup>, в которых сообщалось о наблюдении в спектре фотопрово-

димости  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x \leq 0,02$ ) дополнительного пика с  $E_{max} = 2,1$  эВ, интерпретируемого как проявление уровня сурьмы, расположенного на 0,6 эВ ниже потолка валентной зоны. Однако позднее отмечалось<sup>1</sup>, что такая интерпретация требует дополнительных доказательств.

В настоящей работе представлены данные по обнаружению излучательных переходов с  $E_{max} > E_g$  в кристаллах  $\text{CdTe}$ , легированных изовалентной примесью  $\text{Se}$  или  $\text{Zn}$ . Легирование осуществлялось в процессе выращивания кристаллов методом Бриджмена путем добавления элементарного селена или цинка в ампулу с предварительно синтезированным материалом. Концентрация легирующей примеси в расплаве составляла  $N_{\text{Se}} \approx 10^{17} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{Zn}} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

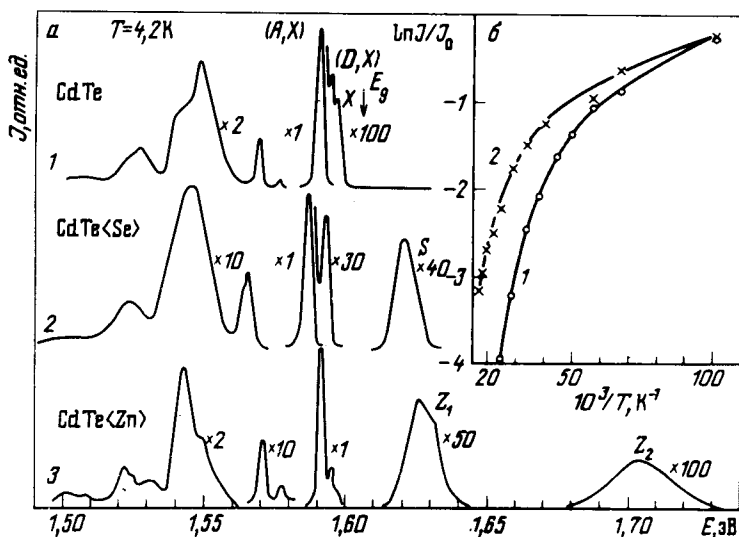


Рис. 1. а – Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{CdTe}$  (1),  $\text{CdTe} \langle \text{Se} \rangle$  ( $N_{\text{Se}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) (2),  $\text{CdTe} \langle \text{Zn} \rangle$  ( $N_{\text{Zn}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) (3), полученные при  $T = 4,2$  К. Стрелкой отмечено положение края запрещенной зоны в чистом  $\text{CdTe}$ . б – Зависимости  $\ln(I/I_0) = f(10^3/T)$  для полос фотолюминесценции  $S$ ,  $Z_1$  (1) и  $Z_2$  (2)

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследовались по методике синхронного детектирования в области температур  $T = 4,2 \div 70$  К на образцах, сколотых в жидком гелии вдоль плоскости  $[110]$ . На рис. 1, а представлены спектры ближкравеой ФЛ нелегированного (1) и легированных  $\text{Se}$  (2) и  $\text{Zn}$  (3) кристаллов  $\text{CdTe}$ . В спектре ФЛ нелегированного кристалла наблюдались хорошо известные линии излучения свободного ( $X$ ) и связанных экситонов ( $D, X$ ); ( $A, X$ ) с их фоновными повторениями, а также сложная полоса в области 1,54–1,56 эВ, обусловленная переходами "зона проводимости – акцептор" и "донор – акцептор"<sup>5</sup>. Легирование кристаллов  $\text{CdTe}$  селеном или цинком не приводило к появлению новых линий ФЛ в области энергий, меньших  $E_g$ . Однако, наблюдалось существенное перераспределение интенсивности экситонных и примесных полос ФЛ. В частности, по мере увеличения концентрации селена от  $10^{17}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  наблюдалось резкое относительное ослабление линии экситона, связанного на доноре, и полосы, обусловленной донорно-акцепторными переходами, что, по-видимому, свидетельствует о геттерировании селеном неконтролируемой донорной примеси. Дальнейшее увеличение концентрации селена приводило к увеличению интенсивности всех полос ФЛ, что можно связать с геттерированием примесей и дефектов, являющихся эффективными центрами безызлучательной рекомбинации<sup>1)</sup>.

1) Изменение концентрации локальных центров в результате изовалентного легирования является характерным и для полупроводников типа  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  6, 7.

Наиболее важным результатом легирования CdTe и овалентными примесями является возникновение новых полос ФЛ с  $E_{max} > E_g$ :  $E_{max} = 1,621$  эВ ( $S$ -полоса) — при легировании селеном;  $E_{max} = 1,626$  эВ ( $Z_1$ -полоса) и  $E_{max} = 1,704$  эВ ( $Z_2$ -полоса) — при легировании цинком (рис. 1, а). Интенсивность новых полос ФЛ примерно на два порядка меньше интенсивности линий связанных экситонов. Исследования температурной зависимости интенсивности новых полос показали, что они экспоненциально уменьшаются при повышении температуры от  $T = 4,2$  К до  $T = 40 \div 60$  К с энергиями активации  $E_t^S \approx 7$  мэВ,  $E_t^{Z_1} \approx 7$  мэВ и  $E_t^{Z_2} \approx 11$  мэВ (рис. 1, б), что значительно меньше энергетических расстояний между максимумами этих полос и краем запрещенной зоны.

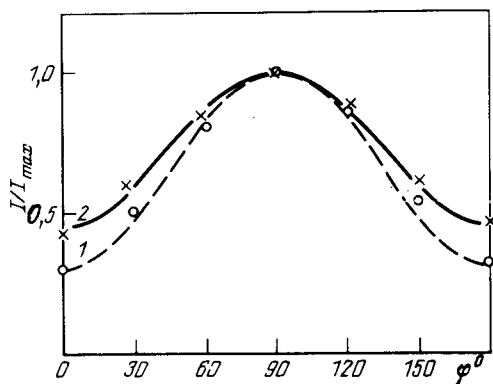


Рис. 2. Интенсивности полос фотолюминесценции  $Z_1$  (O) и  $Z_2$  (X) в зависимости от угла  $\varphi$  между вектором  $E$  люминесцентного излучения и плоскостью падения

Поляризационные исследования ФЛ позволили установить анизотропию центров, ответственных за новые полосы. На рис. 2 приведены зависимости интенсивностей полос  $Z_1$ ,  $Z_2$  от угла  $\varphi$  между вектором  $E$  и плоскостью падения. Аналогичная зависимость наблюдалась и для  $S$ -полосы. По мере увеличения угла  $\varphi$  интенсивности полос  $S$ ,  $Z_1$  и  $Z_2$  возрастали, достигая максимального значения при  $\varphi = 90^\circ$ , в то же время интенсивности других полос ФЛ практически не изменялись. Степень поляризации  $P$ , определяемая как  $P = (I_{\perp} - I_{\parallel}) / (I_{\perp} + I_{\parallel})$ , составляла 53% для полос  $S$  и  $Z_1$  и 38% для полосы  $Z_2$ .

Таким образом, в настоящей работе в спектрах ФЛ кристаллов CdTe (Se) и CdTe (Zn) выявлены резонансные уровни, попадающие в разрешенные энергетические зоны. Анизотропия центров, ответственных за новые полосы, свидетельствует об их сложной структуре, которая, по-видимому, обусловлена ассоциацией изовалентных примесей с неконтролируемыми или кластерами ИВП.

#### Литература

1. Баженов В.К., Фистуль В.И. ФТП, 1984, 18, 1345.
2. Баженов В.К., Дойчо И.К., Петухов А.Г. ФТП, 1980, 14, 7.
3. Соловьева Е.В., Петухов А.Г., Баженов В.К. ФТП, 1981, 15, 768.
4. Vachenov V.K., Vauman J., Petukhov A.G. Phys. St. Sol. B. 1980, 100, К 105.
5. Espinosa J.E., Gracia J.M., Navarro H. et al. J. Luminescence, 1983, 28, 163.
6. Ганина Н.В., Уфимцев В.Б., Фистуль В.И. Письма в ЖТФ, 1982, 8, 620.
7. Бирюлин Ю.Ф., Голубев Л.В., Новиков С.В., Чалдышев В.В., Шмарцев Ю.В. ФТП, 1987, 21, 949.