## Исследования комплексных акцепторов в CdTe:Cl методом разностной спектроскопии

А. А. Пручкина<sup>1)</sup>, В. С. Кривобок<sup>+</sup>, С. Н. Николаев, Е. Е. Онищенко, А. Г. Белов<sup>\*</sup>, Н. А. Денисов<sup>\*</sup>, В. Н. Меринов<sup>\*</sup>

Физический институт им. Лебедева РАН, 119911 Москва, Россия

<sup>+</sup>Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

\*Государственный научно-исследовательский институт редкоземельной промышленности, 119017 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 августа 2013 г.

Для исследования акцепторных состояний в монокристаллах CdTe:Cl применена методика, основанная на получении разностного сигнала селективной фотолюминесценции донорно-акцепторных пар. Обнаружено расщепление уровней  $2P_{3/2}(\Gamma_8)$  и  $2S_{3/2}(\Gamma_8)$  тетраэдрического акцептора Ag<sub>Cd</sub> по мере сближения донора и акцептора. Определена энергия семи возбужденных состояний комплексного акцептора с энергией активации ~121 мэВ.

DOI: 10.7868/S0370274X13200034

При легировании ряда полупроводников происходит спонтанное образование комплексных дефектов, которые компенсируют введенную донорную или акцепторную примесь [1]. В последнее время систематизированный подход к решению данной проблемы, часто упоминаемой в литературе как явление "самокомпенсации", развивается на основе расчетов "из первых принципов" (см., например, [2,3]). Сопоставление результатов этих расчетов с экспериментальными данными об электронном спектре и симметрии дефектов дает возможность точно установить тип компенсирующих дефектов и, соответственно, механизм "самокомпенсации" в заданном полупроводниковом соединении. Для получения детальной информации о комплексных дефектах необходимо развитие экспериментальных методов, позволяющих, помимо энергии основного состояния, определять спектр возбужденных состояний, их симметрию, частоты локальных колебаний и т.д.

Характерной особенностью компенсированного полупроводника является наличие в нем донорноакцепторных пар (ДАП). Различные состояния близко расположенных доноров и акцепторов формируют полосы поглощения. Анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) при селективном возбуждении таких полос позволяет получить информацию о наборе возбужденных состояний дефектов, формирующих ДАП [4]. При экспериментальной реализации описанного подхода селективную фотолюминесценцию (СФЛ) необходимо отделить от структурированного люминесцентного фона, возникающего вследствие различных процессов передачи возбуждения между дефектами. В случае сильно легированных полупроводников данная процедура дополнительно усложняется уширением электронных состояний, которое вызвано влиянием дефектов друг на друга. Для преодоления описанных сложностей представляются эффективными методы разностной спектроскопии.

В данной работе измерения разностного сигнала СФЛ были использованы для определения энергий возбужденных состояний комплексного акцептора с энергией активации  $E_A \sim 121$  мэВ, возникающего в легированных Cl монокристаллах CdTe. В литературе этот акцептор приписывается комплексу с участием вакансии Cd и донора Cl (А-центр) [5]. Исследовались монокристаллы CdTe:Cl с удельным сопротивлением  $\sim 10^9$  Ом·см, выращенные методом движущегося нагревателя (THM). Остаточный примесный фон данных образцов находился на уровне  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. В качестве перестраиваемого источника для возбуждения ФЛ применялся непрерывный Ti–Sp лазер (подробно экспериментальная установка описана в [6]).

На рис. 1 приведен спектр  $\Phi \Pi$  (5 K), записанный при возбуждении монокристалла выше края собственного поглощения. Краевая  $\Phi \Pi$  представлена тремя линиями экситонов, связанных на нейтральных акцепторах ( $A^0 X$ ), и структурированной полосой  $D^0 X$ , соответствующей излучению экситонов,

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>e-mail: pruchkina-aa@mail.ru



Рис. 1. Спектр ФЛ (5 К), записанный при возбуждении монокристалла выше края собственного поглощения. На вставке приведен результат вычитания из спектра ФЛ в области 1.46–1.51 эВ спектра ФЛ, сдвинутого на энергию LO-фонона (~21 мэВ) и помноженного на 1.5, демонстрирующий наличие ДАП с участием Ag<sub>Cd</sub> и Ацентра

связанных на нейтральных донорах Cl<sub>Te</sub>. Согласно результатам работ [4,7] интенсивная линия  $A^0X$  в районе 1.5885 эВ и полоса излучения ДАП с красной границей бесфононного перехода ~1.484 мэВ указывают на присутствие в образцах акцептора Ag<sub>Cd</sub> с  $E_{\rm A} = 107.5$  мэВ. Наличие  $Ag_{\rm Cd}$  позволило оценить возможности предложенной методики и сравнить электронные спектры комплексного и тетраэдрического акцепторов, имеющих близкие энергии активации. На длинноволновом плече ДАП с участием Ag<sub>Cd</sub> регистрируется дополнительная особенность, вызванная присутствием более глубоких акцепторов. Для того чтобы выделить бесфононные линии ДАП, из спектра ФЛ в области 1.46-1.51 эВ вычитался спектр ФЛ, сдвинутый на энергию LOфонона ( $\sim 21 \text{ мэВ}$ ) и помноженный на 1.5. Выбранный множитель приблизительно соответствует отношению интенсивности первого LO-повторения к интенсивности бесфононной полосы ДАП с участием Ag<sub>Cd</sub>. Результат вычитания, приведенный на вставке к рис. 1, позволяет утверждать, что в кристалле, помимо Ag<sub>Cd</sub>, присутствует другой акцепторный центр, формирующий ДАП с красной границей бесфононного перехода  $1.470 \pm 0.002$  эВ. Так как ширина запрещенной зоны в CdTe E<sub>G</sub> и энергия основного состояния для донора  $Cl_{Te}$   $E_D$  при 2 K составляют, соответственно, 1.606 и 0.01449 эВ [8], основное состояние глубокого акцептора расположено на  $0.1205 \pm$ ± 0.002 эВ выше потолка валентной зоны. Полученная величина приписывается акцепторному комплексу с участием вакансии Cd и донора Cl [5].

Письма в ЖЭТФ том 98 вып. 7-8 2013

Для СФЛ ДАП справедливо следующее выражение, связывающее энергии испущенного ( $\hbar\omega$ ) и возбуждающего ( $\hbar\omega_{ex}$ ) квантов [4]:

$$E_A^* + E_D^* = E_A + E_D - (\hbar\omega_{ex} - \hbar\omega) - o\left(\frac{1}{R_{DA}}\right), \quad (1)$$

где  $E_A$ ,  $E_D$  – энергии основного состояния донора и акцептора, образующих ДАП, отсчитанные, соответственно, от потолка валентной зоны и дна зоны проводимости;  $E_D^\ast$  <br/>и $E_A^\ast$  – энергии состояний, участвующих в поглощении кванта  $\hbar \omega_{ex}$ . Положительная поправка о $(1/R_{DA})$  возникает вследствие взаимодействия электрона и дырки, находящихся в возбужденных состояниях донора или акцептора. В случае достаточно разнесенных ДАП поправка  $o(1/R_{DA})$ мала. Поэтому в первом приближении можно считать, что СФЛ ДАП претерпевает энергетический сдвиг, пропорциональный малому изменению частоты возбуждающего излучения  $\delta\omega$ . Предположим, что спектр ФЛ  $I(\omega_{ex}, \omega) = I_R(\omega_{ex} - \omega) + I_{NR}(\omega)$  содержит "резонансную" часть  $I_R(\omega_{ex} - \omega)$ , которая зависит только от стоксова сдвига  $\omega_{ex} - \omega$ , и "нерезонансную" часть  $I_{NR}(\omega)$ , слабо зависящую от  $\omega_{ex}$ . В этом случае

$$I_R(\omega_{ex} - \omega) \approx C - \int_{\omega_0}^{\omega} I(\omega_{ex} + \delta\omega, \omega') - I(\omega_{ex}, \omega') \, d\omega',$$
(2)

где  $\omega_0$  – низкочастотная граница диапазона, в котором измеряется спектр ФЛ. Таким образом, интегрирование разностного спектра ФЛ позволяет выделить сигнал СФЛ ДАП. Отметим, что в формуле (2) для упрощения не учитывается возможная частотная зависимость коэффициента поглощения и скорости безызлучательной рекомбинации носителей. Последовательное рассмотрение в сочетании с анализом экспериментальных результатов показывает, что роль данных факторов можно значительно снизить, если в выражении (2) использовать спектры ФЛ, нормированные на интегральную интенсивность.

Рис. 2 иллюстрирует применение описанной выше разностной методики для выделения сигнала СФЛ ДАП. На данном рисунке нижняя кривая (I) представляет собой фрагмент спектра ФЛ, записанный при нерезонансном возбуждении. Использование квазирезонансного возбуждения приводит к появлению сателлитов СФЛ (кривая II) со спектральным положением, задаваемым выражением (1). Количество наблюдаемых сателлитов определяется набором возбужденных состояний ДАП с участием  $Ag_{Cd}$  и A-центра, которые удается разрешить



Рис. 2. Восстановление спектра ФЛ с помощью разностной методики. Кривая I – спектр ФЛ при нерезонансном возбуждении, II – при квазирезонансном возбуждении ДАП  $\hbar\omega_{ex} = 1.58441$  эВ, III – разностный сигнал  $I(\omega_{ex} + \delta\omega, \omega) - I(\omega_{ex}, \omega)$ , соответствующий  $\delta\omega =$ = 0.1 мэВ, IV – восстановленный спектр селективной ФЛ  $I_R(\omega_{ex}, \omega)$ . Температура 2 К. Обозначения сателлитов расшифрованы в таблицах 1 и 2

при данной энергии возбуждающих квантов. Помимо СФЛ, кривая II содержит вклад структурированного фона, по форме схожего со спектром ФЛ при нерезонансном возбуждении. Кривая III иллюстрирует разностный сигнал, полученный с помощью вычитания спектра ФЛ, записанного при  $\hbar\omega_{ex} = 1.58441$  эВ, из спектра, соответствующего  $\hbar\omega_{ex} = 1.58451$  эВ. В данном случае вклад медленно меняющегося фона пренебрежимо мал, а сателлитам СФЛ соответствуют выраженные "резонансные" особенности. Первообразная по  $\hbar\omega$  от полученного разностного сигнала (кривая IV), в которой переменная  $\hbar\omega$  заменяется стоксовым сдвигом  $\hbar\omega_{ex} - \hbar\omega$ , отражает спектр СФЛ.

При значительном изменении энергии возбуждающих квантов спектр СФЛ  $I_R(\omega_{ex} - \omega)$  модифицируется (см. рис. 3). Наблюдаемая модификация вызвана в основном зависимостью от  $R_{DA}$  сил осциллятора оптических переходов с участием различных состояний ДАП и смещением сателлитов за счет отличной от нуля поправки о $(1/R_{DA})$ .

На рис. 4 представлена карта спектрального положения сателлитов СФЛ, построенная с помощью



Рис. 3. Примеры восстановленных спектров селективной ФЛ ДАП с участием акцепторов  $Ag_{Cd}$  и А-центра при различных энергиях возбуждающих квантов (приведены на рисунке слева). На вставке сверху показано расщепление сателлитов а и b, вызванное сближением  $Ag_{Cd}$  и  $Cl_{Te}$ . Нижняя вставка демонстрирует близко расположенные сателлиты 1 и 2. Обозначения сателлитов расшифрованы в таблицах 1 и 2

обработки большого массива кривых, аналогичных приведенным на рис. 3. Она позволяет проследить изменение спектрального положения сателлитов в зависимости от энергии возбуждающих квантов и, таким образом, определить вклад  $o(1/R_{DA})$ . Для обозначения группы сателлитов, относящихся к заданным состояниям  $E_A^*$  и  $E_D^*$ , на рис. 4 проведены сплошные серые кривые.

Бесфононные сателлиты, относящиеся к ДАП с участием  $Ag_{Cd}$  и  $Cl_{Te}$ , расположены внутри области, определяемой условием

$$\hbar\omega_{ex} - \hbar\omega < \hbar\omega_{ex} + E_A + E_D - \frac{e^2}{\varepsilon R_{DA}^{\infty}} - E_G, \quad (3)$$

где  $E_A = 107.5$  мэВ,  $E_D = 14.49$  мэВ,  $\varepsilon = 10.2$  – статическая диэлектрическая проницаемость,  $R_{DA}^{\infty} = 40$  нм – расстояние между  $Ag_{Cd}$  и  $Cl_{Te}$ , при котором перекрытие волновых функций, относящихся к основным состояниям, можно считать пренебрежи-

Письма в ЖЭТФ том 98 вып. 7-8 2013



Рис. 4. Карта сателлитов СФЛ с участием акцепторов  $Ag_{Cd}$  а–g и А-центра 1–7 при 2К. Нижние индексы "LA/TA" и "LO" обозначают фононные повторения, соответственно, акустическими и продольными оптическими фононами. Штриховая и штрихпунктирная линии обозначают верхнюю границу областей, задаваемых (3), соответственно, при  $E_A = 120.5$  и 107.5 мэВ

мо малым [4]. На рис. 4 верхняя граница области, задаваемой (3), отмечена штрихпунктирной линией, а группы сателлитов, отвечающих фиксированным  $E_A^*$ и  $E_D^*$  и попадающих в данную область, обозначены латинскими буквами а-д. Выше штрихпунктирной полосы наблюдаются только фононные повторения указанных сателлитов, для обозначения которых используется нижний индекс с указанием типа фонона. При вычислении энергии возбужденного состояния, отвечающего заданной группе, использовались бесфононные сателлиты, соответствующие наименьшим  $\hbar\omega_{ex}$ , для которых  $o(1/R_{DA})$  минимально. Полученные таким образом данные систематизированы в табл. 1. В пределах погрешности ~ 0.2 мэВ все обнаруженные комбинации электронных состояний описываются ДАП с участием Ag<sub>Cd</sub> и Cl<sub>Te</sub> [4,8].

Для заданной группы сателлитов увеличение  $\hbar\omega_{ex}$  соответствует уменьшению расстояния между донором и акцептором. При  $R_{DA} > 10$  нм поправка о $(1/R_{DA}) \sim 1/R_{DA}^4$  описывается поляризационным взаимодействием между электроном и дыркой и приводит лишь к незначительному смещению са-

теллитов СФЛ [4]. На рис. 4 для групп сателлитов а и b удается наблюдать качественно иную картину при  $\hbar\omega_{ex} > 1.59$  эВ, что соответствует  $R_{DA} < 8$  нм. С ростом  $\hbar\omega_{ex}$  отчетливо регистрируется расщепление сателлитов СФЛ, которое не описывается поляризационной поправкой. Оно вызвано снятием четырехкратного вырождения, характерного для электронных состояний тетраэдрических акцепторов в CdTe. Как целое ДАП имеет симметрию не выше  $C_{3v}$ . Поэтому если донор и акцептор расположены достаточно близко, эффективный потенциал с пониженной симметрией приводит к расщеплению акцепторных состояний.

Бесфононные сателлиты, расположенные рис. 4 выше штрихпунктирной полосы, не могут быть вызваны ДАП с участием Адс. Штриховая линия на рис. 4 определяет верхнюю границу области, аналогичной (3), но с  $E_A = 0.1205 \, \mathrm{sB}$ , что соответствует оцененной выше энергии активации А-центра. Таким образом, группы бесфононных сателлитов, расположенные между штриховой и штрихпунктирной линиями, представляют собой СФЛ ДАП с участием А-центра. На рис. 4 данные группы помечены жирными серыми линиями и обозначены цифрами 1-7. Для каждой группы стоксов сдвиг сателлитов, наблюдаемых при минимальных  $\hbar\omega_{ex}$ , и энергии соответствующих им возбужденных состояний систематизированы в табл. 2. Как видно из таб.2, А-центр формирует семь электронных состояний в диапазоне энергий 26-9 мэВ, два из которых сдвинуты друг относительно друга примерно на 0.9 мэВ (см. нижнюю вставку к рис. 3). Подобная структура возбужденных состояний указывает на снятие четырехкратного вырождения и гибридизацию водородоподобных оболочек [6]. Это означает, что потенциал, локализующий дырку вблизи Ацентра, характеризуется пониженной симметрией (не выше  $C_{3v}$ ). Сделанный вывод согласуется с имеющимися представлениями об А-центрах как об аксиальных комплексах [5].

В отличие от  $Ag_{Cd}$ , для групп сателлитов 1–3, отвечающих наиболее глубоким возбужденным состояниям А-центра, расщепления при малых  $R_{DA}$  не наблюдается (рис. 4). Так как четырехкратное вырождение возможно только при высокой ( $T_D$ ) симметрии акцептора, отсутствие расщепления является независимым доказательством низкой симметрии (не выше  $C_{3v}$ ) А-центра. Представленный анализ сателлитов СФЛ ДАП с участием  $Ag_{Cd}$  и А-центра позволяет предложить простой способ диагностики симметрии акцепторных центров в полупроводниках со структурой цинковой обманки. Расщепление сателлитов, от-

## Таблица 1

Интерпретация сателлитов СФЛ ДАП  $Ag_{Cd}$  и  $Cl_{Te}$  и сравнение энергии возбужденных состояний  $Ag_{Cd}$ , вычисленных на основе (1), с литературными

данными\*)

	Сдвиг,	$E_A^* + E_D^*$	$E_A^*,$	$E_A^*$ , мэВ
	мэВ		мэВ	[4, 7]
a	84.03	$2P_{3/2}(\Gamma_8) - 1S$	23.6	23.8 - 24.2
b	87.9	$2S_{3/2}(\Gamma_8) - 1S$	19.6	19.6
с	92.45	$2P_{5/2}(\Gamma_8) - 1S$	15.05	15.0 - 15.1
d	94.45	$2P_{3/2}(\Gamma_8) - 2S$	23.91	23.8 - 24.49
е	96.52	$2P_{5/2}(\Gamma_7) - 1S$	11.06	11.3 - 11.4
f	97.7	$3S_{3/2}(\Gamma_8) - 1S$	9.8	9.6
g	98.94	$2S_{3/2}(\Gamma_8) - 2S$	19.42	19.6

\*) Энерги<br/>и $1S~(14.49\,{\rm мэB})$ и $2S~(3.63\,{\rm мэB})$ состояни<br/>й $\rm Cl_{Te}$ взяты из работы [8].

носящихся к нижайшим возбужденным состояниям акцептора, при малых (порядка размера заданного возбужденного состояния)  $R_{DA}$  означает, что акцептор имеет симметрию  $T_D$ . В противном случае его симметрия не выше  $C_{3v}$ .

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что А-центр и  $Ag_{Cd}$  имеют близкие энергии возбужденных состояний *P*-типа. Это можно объяснить быстрым убыванием нететраэдрической части потенциала А-центра. Для *P*-состояний вероятность обнаружить дырку вблизи центральной ячейки стремится к нулю. Поэтому нететраэдрическая часть потенциала оказывается малой поправкой и приводит лишь к небольшим сдвигам и расщеплениям. Сопоставляя спектры  $Ag_{Cd}$  и А-центра, можно также предположить, что группа сателлитов 3 относится к состоянию, возникающему в результате расщепления оболочки  $2S_{3/2}(\Gamma_8)$ . Пару данному уровню составляет, по-видимому, состояние 6 или 7.

Итак, нами предложена методика определения электронного спектра дефектов в компенсированных полупроводниках, основанная на измерении разностных сигналов ФЛ при возбуждении образца излучением с двумя близкими длинами волн. Она применена для исследования акцепторных состояний в запрещенной зоне монокристаллов CdTe:Cl. С помощью разностных измерений при резонансном возбуждении ДАП получены энергии пяти возбужденных состояний фонового акцептора  $Ag_{Cd}$ , которые хорошо согласуются с литературными данными. Для такого тетраэдрического центра обнаружен эффект, связанный с расщеплением четырехкратно вырожденных уровней  $2P_{3/2}$  и  $2S_{3/2}$  по мере сближения доно-

Возбужденные состояния А-центра\*)

	Сдвиг,	$E_A^*,$	Интерпретация
	мэВ	мэВ	
1	95.19	25.31	Расщепленный уровень
2	96.08	24.42	$2P_{3/2}(\Gamma_8)$
3	99.33	21.17	Расщепленный уровень
			$2S_{3/2}(\Gamma_8)$
4	104.78	15.72	Расщепленный уровень
5	106.35	14.15	$2P_{5/2}(\Gamma_8)$
6	109.67	10.83	Расщепленный уровень
7	111.28	9.22	$2S_{3/2}(\Gamma_8)$ и возмущенный
			уровень $2P_{5/2}(\Gamma_7)$

\*)Цифры в левом столбце соответствуют обозначениям сателлитов на рис. 2–4.

ра и акцептора, образующих ДАП. Для комплексного акцептора, возникающего при легировании CdTe хлором (А-центр), определены энергии основного состояния и семи возбужденных состояний. Структура возбужденных состояний А-центра объясняется в рамках представлений о гибридизации примесных волновых функций S- и P-типа в системе с пониженной симметрией. Развит простой бесконтактный метод, позволяющий без внешнего поля регистрировать понижение симметрии для акцепторных центров в прямозонных полупроводниках со структурой цинковой обманки.

Авторы благодарны М. Л. Скорикову и В. В. Белых за помощь при постановке экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты # 12-02-031521, 12-02-01140, 12-02-33091).

- 1. A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 83(1), 57 (2003).
- K. Biswas and M.-H. Du, New Journal of Physics 14, 063020 (2012).
- A. Carvalho, A. K. Tagantsev, S. Öberg et al., Phys. Rev. B 81, 075215 (2010).
- E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar et al., Phys. Rev. B 30(6), 3344 (1984).
- D. M. Hofmann, P. Omling, H. G. Grimmeiss et al., Phys. Rev. B 45(11), 6247 (1992).
- В. С. Багаев, В. С. Кривобок, Е. Е. Онищенко и др., ЖЭТФ 140(5), 929 (2011).
- G. Chen, I. Miotkowski, and A.K. Ramdas, Phys. Rev. B 85, 165210 (2012).
- J. M. Francou, K. Saminadayar, and J. L. Pautrat, Phys. Rev. B 41, 12035 (1990).

Таблица 2