

Изменение спектра фотолюминесценции вблизи двойниковых границ в кристаллах ZnTe, полученных при быстрой кристаллизации

© В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, В.П. Мартовицкий, В.В. Зайцев, С.Г. Черноок, Е.Е. Онищенко

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: krivobok@lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 6 августа 2007 г.)

Кристаллы $\{111\}$ ZnTe с различной плотностью двойниковых границ в направлении роста были получены при $\sim 670^\circ\text{C}$ методом химического осаждения паров с отклонением паровой среды в сторону избытка Zn. Дефектообразование в кристаллитах конусообразной формы высотой до 5 мм с поперечными размерами 10–500 μm у основания и до 2 мм у вершины является следствием неустойчивостей, возникающих на фронте кристаллизации в результате конвективного тепло-массообмена в пересыщенной паровой среде. С помощью рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии и низкотемпературной фотолюминесценции было исследовано влияние двойниковых границ на распределение химических примесей и электронный спектр ZnTe. Установлено, что быстрый низкотемпературный рост поликристаллов $[111]$ ZnTe из паровой фазы с избыточным содержанием Zn способствует интенсивному образованию двойников двух типов — вращения и отражения. При этом некогерентная граница $[111]$ для двойников отражения способствует сегрегации и накоплению примесных атомов. В областях кристалла с большой плотностью двойников отражения в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции обнаружены экситон-примесные комплексы (I_C и I_X), а также Y -полоса, связываемая обычно с протяженными дефектами (дислокациями, двойниками, границами кристаллитов). Дополнительные исследования показали, что I_X представляет собой излучение экситона, связанного на нейтральном изоэлектронном или заряженном дефекте, в то время как I_C определяется, по-видимому, примесью IV группы таблицы Менделеева.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 07-02-00392, 06-02-17155, 05-02-16676, 05-02-17545).

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Mm, 68.37.Hk, 71.35.-y, 71.55.Gs, 78.55.Et

1. Введение

Развитие нанотехнологий выявило интересную структурную особенность нановискеров: присутствие в них регулярной системы либо продольных, либо поперечных двойниковых границ [1–4]. Эти двойниковые границы не только связаны каким-то образом с самим процессом роста нановискеров, но и могут оказывать влияние на свойства материала из-за диффузии примесных атомов к границам. Теоретических и экспериментальных работ о взаимной роли протяженных и точечных дефектов в формировании электронного спектра не так много [5–9]. Поэтому очень важно изучить эту проблему на хорошо известном модельном материале, в котором можно было бы варьировать плотность двойниковых границ в пределах нескольких порядков.

Другой особенностью нанотехнологий является использование атомно-шероховатой ростовой поверхности вместо атомно-плоской для самосогласованного разбиения области роста на равновеликие островки, например, при получении квантовых точек [10]. Для образования такой шероховатой поверхности применяются либо большие величины несоответствия в параметрах решетки пленки и подложки, либо большие пересыщения при росте кристаллов и пленок. Увеличение скорости роста в последнем случае изменяет растворимость и пространственное распределение примесей по сравнению с обыч-

ным послойным механизмом роста [11]. Этот вопрос также требует тщательного изучения для управления свойствами наноструктур.

Полупроводниковые кристаллы и пленки A^2B^6 со структурой сфалерита являются хорошим модельным материалом для изучения взаимного влияния протяженных и точечных дефектов из-за низкой энергии образования планарных дефектов (двойников, дефектов упаковки) в плоскостях $\{111\}$ [12–16]. Плотность этих дефектов может варьироваться в широких пределах в зависимости от температуры кристаллизации и пересыщения. Ранее было обнаружено, что регулярное появление двойников с разной периодичностью характерно для текстурированных в направлении $\{111\}$ поликристаллов ZnTe, полученных методом вакуумной сублимации в процессе очистки соединения с приведением его состава к точке P_{\min} при температуре кристаллизации $T_{\text{cr}} \sim 700^\circ\text{C}$ (состав, близкий к стехиометрии) [17,18]. При переходе к быстрым процессам кристаллизации с использованием химической реакции компонентов было установлено, что в процессе синтеза соединения в растворе жидкого теллура вырастают $\{111\}$ текстурированные поликристаллы ZnTe с неизбежным присутствием в кристаллитах двойниковых границ [17].

Независимо от используемых нами методов выращивания как вакуумной сублимацией, так и прямым синтезом через жидкую фазу Te в кристаллитах текстур $\{111\}$

ZnTe присутствуют двойники с некоторым разбросом по их плотности. Однако спектры низкотемпературной фотолюминесценции (НФЛ) имеют существенное различие. Во втором случае появляются интенсивные и узкие линии с положениями $I_X \sim 2.376$ eV и $I_C \sim 2.361$ eV, которые наблюдались ранее в работах [19,20] и [19,21–23] соответственно. Эти линии по литературным и нашим данным связаны с точечными дефектами.

Для получения более полного представления о влиянии быстрой кристаллизации на двойникование, распределение примесей и электронный спектр в настоящей работе были проведены исследования образцов ZnTe, выращенных в паровой фазе, обогащенной цинком (соотношение давления паров $P(\text{Zn})/P(\text{Te}_2) = 2-5$).

2. Эксперимент

Объемные кристаллы ZnTe в форме конуса (рис. 1) высотой до 5 mm и переменным диаметром от 10–500 μm у основания до 2–3 mm у вершины были выращены при 670°C методом химического осаждения из паровой фазы (CVD). Процессы синтеза соединения по реакции $2\text{Zn}(V) + \text{Te}_2(V) \rightarrow 2\text{ZnTe}(S)$ (пар–пар–кристалл) проводились в горизонтальном кварцевом реакторе в динамическом вакууме. Три независимые зоны нагрева обеспечивали контроль температуры (давления) в ячейках с цинком и теллуром и температуру осаждения ZnTe на торцевой стенке кварцевого вкладыша, сопряженного с ячейками. Пересыщение паров при температуре синтеза и концентрации реагентов в зоне их взаимодействия контролировались плотностью спутных потоков — давлениями паров Zn и Te, соотношение $P(\text{Zn})/P(\text{Te}_2)$ которых с учетом конструкции реактора и скорости откачки изменялось от 5 в начале быстрого нагрева ячеек до ~ 2 в конце процесса. Для синтеза соединения использовались 6N-цинк и 5N-теллур с общей массой загрузки до 350 g.

Присутствие избытка одного из реагентов в зоне взаимодействия паров приводит, как правило, к образованию на интерфейсе жидкой фазы и росту по механизму пар–жидкость–кристалл ($V-L-S$). При используемых в работе температурных режимах цинк и теллур в жидком

состоянии могут играть роль катализаторов. По сравнению с теллуром цинк не удовлетворяет требованиям эффективного катализатора из-за низкой растворимости в нем теллура (менее 0.5 mass.% при 700°C) и плохой смачиваемости поверхности. Обеспечить необходимое пересыщение и удовлетворительные скорости роста ZnTe в среде с избытком цинка по механизму $V-L-S$ практически невозможно.

Избыточное содержание цинка в пересыщенной паровой среде на начальном этапе роста приводит к образованию большого количества мелких капель жидкого цинка на торцевой стенке кварцевого вкладыша (зона осаждения). Из-за плохой смачиваемости капельки цинка имели сферическую форму и некоторый разброс по размеру. При взаимодействии с парами теллура на поверхности жидкого цинка образуется тонкий слой мелкокристаллического ZnTe, повторяющий форму капельки. Этот слой блокирует жидкий цинк и является основой дальнейшего роста кристаллитов по механизму пар–кристалл ($V-S$) со скоростями, характерными для направления $[111]$. Из большого количества центров зарождения развитие в сильной конкуренции получают от одного до нескольких кристаллитов, расположенных в центре сферической поверхности и направленных к непрерывному потоку реагентов.

Неоптимальные условия быстрого зарождения и последующего развития кристаллитов в нестехиометрической паровой среде явились причиной появления большой плотности двойниковых (когерентных и некогерентных) границ с расстоянием между ними $\sim 1 \mu\text{m}$. Расстояние между двойниками возрастает к вершине кристаллита до 20–200 μm , когда доминирует рост одного монокристаллита. В отдельных местах кристаллитов наблюдались дислокации и микровключения цинка. Формирование и временная эволюция двойников явились прямым отражением динамики процесса роста. Для измерений отбирались образцы, состоящие из 1–3 кристаллитов. Образцы полировались вдоль и поперек направления роста и травилась в растворе 12N-NaOH. Исследование структурных свойств кристаллов проводилось методами растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа с использованием метода химического травления.

Для характеристики электронного спектра нами была использована НФЛ. Измерения спектров НФЛ проводились в парах гелия при температуре 5 K со свежетравленных поверхностей кристаллов. Источником стационарного возбуждения служил аргоновый лазер с квантами возбуждения 2.41 eV (514.5 nm) и 2.54 eV (488.0 nm). Спектр НФЛ анализировался двойным монохроматором ДФС-24 с разрешением не хуже 0.2 meV. Сигнал от фотумножителя регистрировался с помощью метода счета фотонов. Для изучения влияния двойников на спектр НФЛ использовались два режима — анализ спектров при равномерной засветке большой (~ 0.5 mm) области на образце и сканирование поверхности образца пятном размером $\sim 20 \mu\text{m}$.

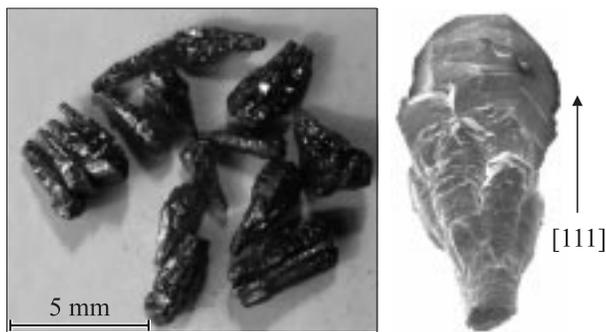


Рис. 1. Фотографии исследуемых поликристаллов.

3. Результаты эксперимента

Для исследований НФЛ нами были приготовлены срезы образцов вдоль направления роста $[111]$ перпендикулярно плоскости двойникования. Пример такого среза, демонстрирующий описанную выше структуру образцов, приведен на рис. 2. При этом отдельные кристаллиты в каждом поликристалле имели небольшие отклонения от общего направления $[111]$.

На рис. 3 приведены снимки, сделанные на растровом электронном микроскопе (РЭМ), области начального

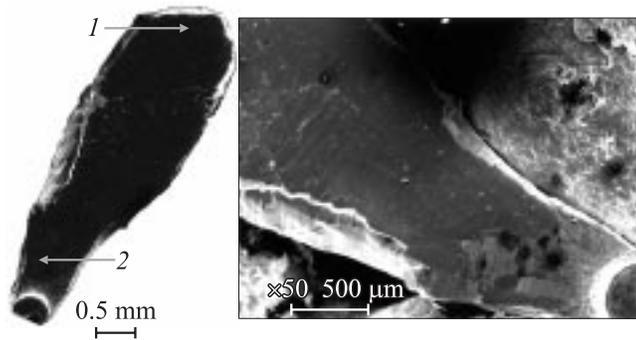


Рис. 2. Снимок среза вдоль направления $[111]$ после шлифовки, полировки и химического травления в 12*N* растворе NaOH. Мелкокристаллическая часть поликристалла (внизу) соответствует начальной стадии роста.

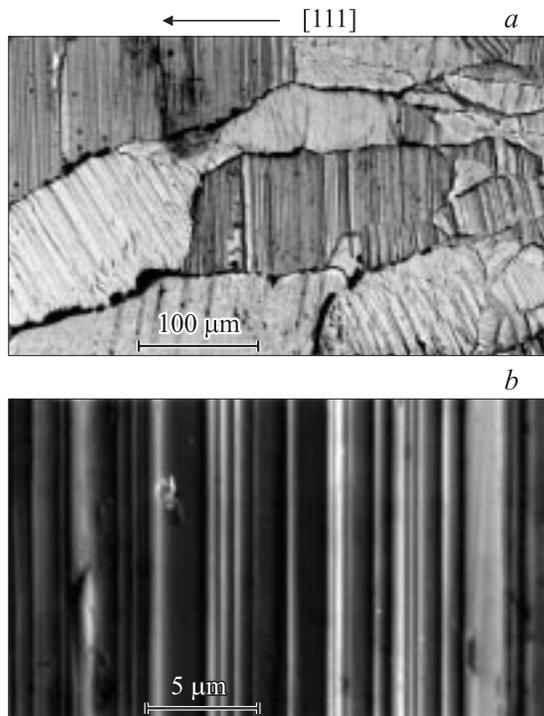


Рис. 3. Снимок РЭМ в области нижней части образца (точка 2 на рис. 2). *b* — фрагмент из центральной части снимка (*a*), сделанный с большим увеличением. Стрелка соответствует общему направлению роста $[111]$ кристаллитов.

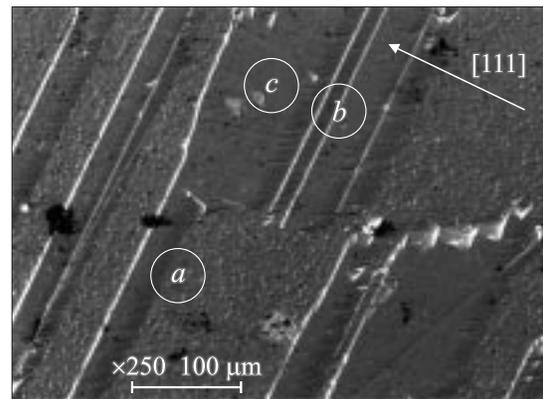


Рис. 4. Снимок РЭМ в области верхней части образца (точка 1 на рис. 2). Плоскость среза $(11\bar{2})$ содержит направление роста $[111]$. На плоскости среза наблюдаются две полярные области с ориентацией $\{112\}$ ZnTe, разделенные двойниковыми границами: *a* — граница двойника вращения, *b* — граница двойника отражения. На цинковой поверхности присутствуют отдельные дислокации (*c*).

участка роста поликристалла после механической полировки и травления селективным травителем. Из снимков видно, что начальная (узкая) часть поликристалла содержит большое количество мелкокристаллических зерен со значительной плотностью двойников. По мере продвижения к верхней части поликристалла размер кристаллита увеличивается, а количество двойников в них равномерно снижается. Верхняя часть каждого из образцов состоит из 1–3 крупных кристаллитов с расстоянием между двойниковыми плоскостями до $200\ \mu\text{m}$ (рис. 4). Это обстоятельство позволяет выявить качественное влияние двойников на спектры НФЛ при оптическом возбуждении различных областей поликристалла. При фокусировке в различные точки образца можно монотонно изменять количество двойников в области возбуждения на 1.5–2 порядка.

Спектры НФЛ поликристаллов анализировались в диапазоне от 2.4 до 1.0 eV. В области 1.8–1.0 eV нам удалось обнаружить лишь очень слабую полосу в районе 1.1 eV, положение и форма которой практически не менялись в различных точках образца. В связи с этим далее будет рассмотрен спектральный диапазон 1.8–2.4 eV, соответствующий обзорным спектрам, приведенным на рис. 5. Спектры были записаны в режиме острой фокусировки возбуждающего излучения (488.0 nm) в различные точки на поверхности поликристалла. Нижний спектр получен при фокусировке в область из верхней части кристалла (рис. 4), не содержащую двойниковых ламелей, в то время как верхний спектр соответствует области, расположенной в начале кристалла, содержащей большое (рис. 3) количество двойников. На рис. 6 приведены также фрагменты этих спектров в краевой области. Несмотря на ярко выраженную поликристаллическую структуру образцов, малый размер пятна позволял

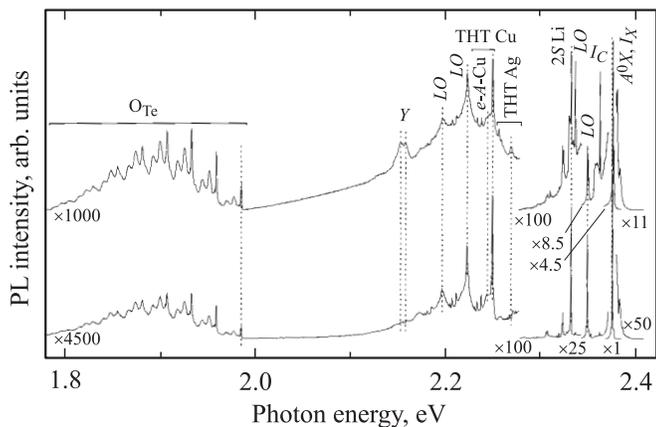


Рис. 5. Обзорные спектры ФЛ поликристаллов, записанные в различных точках. Спектры нормированы на максимум интенсивности линии A^0X . Температура 4.2 К, плотность мощности возбуждения $\sim 1 \text{ kW/cm}^2$. Нижняя кривая соответствует точке 1 на рис. 2, верхняя — точке 2. В каждой из областей проявляется излучение, связанное с типичными для ZnTe остаточными примесями: Li_{Zn} , Cu_{Zn} , Ag_{Zn} и O_{Te} . Основное влияние двойников (верхний спектр) состоит в появлении оптических переходов с участием протяженных дефектов (Y -полосы), а также новых типов ЭПК (I_C , I_X). Квантовый выход ФЛ для верхнего спектра в ~ 4.5 раз ниже, чем для нижнего.

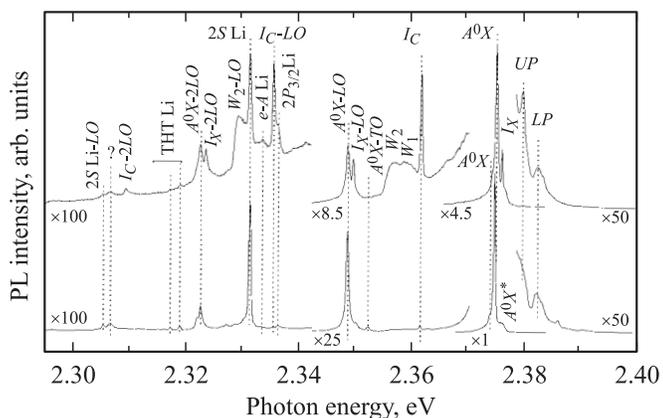


Рис. 6. Фрагменты спектров ФЛ, приведенных на рис. 5, в правой области. Спектры нормированы на максимум интенсивности линии A^0X . Нижняя кривая соответствует точке 1 на рис. 2, верхняя — точке 2. Влияние двойников (верхний спектр) состоит в появлении излучения новых ЭПК (I_C , I_X), а также связанных с ними спутников (полосы $W_{1,2}$; LO , TO -фононные повторения I_C , I_X , $W_{1,2}$).

анализировать области внутри монозерен, не захватывая границы.

В спектрах НФЛ кристаллитов регистрируются оптические переходы с участием экситонных поляритонов (UP , LP), связанных экситонов (A^0X , I_C , I_X), переходы зона-примесь ($e-A$), излучение, ассоциированное с протяженными дефектами (Y -полосы), а также оптические переходы с участием фононов (LO -, TO -, LA -, TA -повторения). Наиболее яркая линия (A^0X) в каждом

из приведенных на рис. 5, 6 спектров соответствует излучению экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах. Тонкая структура этой линии связана с наличием нескольких типов акцепторов, а также возбужденными состояниями (A^0X^*) соответствующих экситон-примесных комплексов (ЭПК) [24]. Помимо A^0X в длинноволновой части спектров на рис. 3 наблюдаются так называемые „двухдырочные“ (ТНТ) переходы — процессы излучательной рекомбинации ЭПК, сопровождающиеся забросом локализованной на акцепторе дырки в одно из его возбужденных состояний. Спектральное положение таких спутников, сдвинутое относительно основной линии A^0X в длинноволновую область на разницу между энергиями основного и соответствующего возбужденного состояния, позволяет идентифицировать акцептор. Как видно из рис. 5, 6, в каждой из исследованных областей кристалла наблюдается структура ТНТ-переходов для трех простых акцепторов замещения — Li_{Zn} , Cu_{Zn} , Ag_{Zn} [24]. Наличие некоторых из этих акцепторов подтверждается также регистрацией соответствующих переходов зона-примесь ($e-A$).

Помимо экситонов, локализованных на простых акцепторах, в спектрах на рис. 5, 6 наблюдаются другие типы ЭПК — экситон, связанный на двухзарядном акцепторе (I_C) с T_d -симметрией [23], экситон, связанный на изоэлектронной примеси (O_{Te}) и не идентифицированный ЭПК (I_X). При этом интенсивность ЭПК на кислороде, как видно из рис. 5, не чувствительна к наличию или отсутствию двойников, в то время как I_C и I_X четко проявляются лишь в областях с большой плотностью двойников. Кроме того, в областях кристалла, где регистрируется излучение, связанное с протяженными дефектами (Y), наблюдается падение квантового выхода НФЛ примерно в 4–5 раз.

Отмеченное влияние двойников на спектры НФЛ полностью подтверждается в экспериментах с равномерной засветкой больших (0.5 mm) областей на поверхности поликристалла (при этом количество двойников в области возбуждения меняется от нескольких единиц для наиболее совершенных областей кристалла до $\sim 10^3$ для дефектных областей). Уменьшение плотности мощности возбуждения приводит к увеличению вклада в излучение $e-A$ -переходов с участием Li_{Zn} , Cu_{Zn} , Ag_{Zn} . При низких плотностях возбуждения мы наблюдали также трансформации в спектрах ФЛ вблизи дна экситонной зоны, но аккуратный анализ этих спектров оказался невозможным вследствие наложения излучения ЭПК. Наблюдаемые изменения, возможно, связаны с рассеянием поляритонов на дефектах [25].

4. Обсуждение результатов

Известно [12, 26], что для структуры сфалерита, в которой отсутствует центр симметрии, возможны два типа двойников: вращения и отражения. И в том и

в другом случае двойникование происходит по плоскости (111), но в двойниках вращения в направлении [111], перпендикулярном плоскости двойникования, полярность остается той же самой. В этом случае двойниковая граница (111) когерентная. В двойниках отражения происходит изменение полярности в направлении, перпендикулярном двойниковой границе. В этом случае плоскость (111) неизбежно содержит двойной слой одноименных атомов, который является местом нарушения кристаллической решетки и скопления точечных дефектов.

После шлифовки, полировки и химического травления боковой поверхности исследуемых поликристаллов (рис. 4) наблюдаются сразу две полярные области с ориентацией $\{112\}$ ZnTe, разделенные двойниковыми границами. Цинковые области имеют гладкую поверхность, теллуровые области имеют характерную шероховатую поверхность. При росте кристаллов в направлении [111] двойниковые границы расположены перпендикулярно направлению роста. Тогда в сечении (112), содержащем направление роста [111], граница двойника вращения на картине травления находится между поверхностями с различной картиной травления (область *a* на рис. 4). А на границе двойника отражения, наоборот, обе поверхности должны иметь одинаковую картину травления (область *b* на рис. 4). Это позволяет различать типы двойниковых границ на срезе (112), перпендикулярном самим границам. Таким образом, в верхней части исследуемых кристаллов присутствуют и двойники вращения, и двойники отражения (рис. 4), в то время как нижняя часть содержит в основном двойники отражения и, возможно, дефекты упаковки (рис. 3).

Анализ результатов показывает, что механизм происхождения двойников на стадии зарождения и их эволюция в процессе быстрого роста [111] ZnTe в пересыщенной паровой среде с избытком цинка имеют как деформационный, так и ростовой источник. Деформационный источник происхождения когерентных и некогерентных двойников связан в основном с высвобождением упругих напряжений, возникающих на границе между соседними зернами во время коалесценции и последующего развития конкурирующих зерен. Он перестает себя проявлять в отсутствие межзеренных границ, когда ближе к вершине происходит свободный рост монокристаллического зерна с относительно невысокой плотностью двойников. Ростовой источник происхождения двойников как вращения, так и отражения связан, как мы полагаем, с концентрационными и термическими колебаниями на интерфейсе „пар–твердое тело“ во время фазового превращения.

Перечисленные выше особенности спектров НФЛ хорошо повторялись для всех исследованных образцов. В этом смысле мы полностью исключаем эффект „плохой точки“ в спектрах на рис. 5, 6. Появление *Y*-полосы в областях с интенсивным двойникованием было характерным свойством выращенных кристаллов [111] ZnTe. *Y*-линии наблюдаются обычно в кристаллах и пленках

в присутствии дислокаций различного типа, границ кристаллитов и иногда дефектов упаковки [27–30]. При возбуждении монокристаллита со сравнительно небольшой плотностью дислокаций *Y*-линии определяются, по-видимому, нарушениями кристаллической решетки вблизи некогерентных границ двойников (дислокации, оборванные связи).

Если снижение интенсивности НФЛ и наличие *Y*-полосы в областях с большой плотностью двойниковых границ являются в некотором смысле ожидаемыми явлениями, то появление новых типов ЭПК в таких областях кристалла является неожиданным результатом. В литературе нет единой точки зрения относительно природы I_C и более редкого центра — I_X . В ряде работ I_C связывается обычно либо с примесями IV группы на теллуровой подрешетке (C_{Te} , Si_{Te}) [19,21], либо с изолированными вакансиями цинка в нелегированных кристаллах [18,20]. Полученный результат является аргументом в пользу первой гипотезы, так как в условиях эксперимента — при температуре $\sim 670^\circ\text{C}$ и значительном избытке Zn — концентрация изолированных вакансий цинка должна быть мала. Прямая связь собственных точечных дефектов с другим неидентифицированным центром (I_X) также маловероятна. Соответствующий оптический переход, также как и линия I_C , наблюдается в кристаллах, полученных методом CVD как в избытке теллура [18], так и в избытке цинка (настоящая работа). Отметим также, что при дополнительной очистке ZnTe методом вакуумной сублимации I_C и I_X не проявляются в спектрах ФЛ, несмотря на наличие в монозерне мелкокристаллической текстуры значительного количества двойников [17].

Корреляция I_C и I_X с микродвойниковой структурой, обнаруженная в настоящей работе, может быть объяснена исходя из следующих предположений. Согласно оценкам, сделанным на основе литературных данных, длина диффузии для большинства примесей в условиях эксперимента составляет 10–50 μm [31]. Такая величина соответствует температуре 670°C и времени роста 1 h. В связи с этим наличие некогерентных границ двойников со средним расстоянием между ними $\sim 1 \mu\text{m}$ должно существенно влиять на распределение примесей в кристаллитах. Стоит отметить также, что наблюдаемые ширины линий I_C и I_X ($\sim 0.3 \text{ meV}$), а также установленная в [23] T_d -симметрия для акцептора, соответствующего I_C , исключают прямую связь указанных центров с границами двойников.

Подробнее остановимся на особенностях фоновых повторений линий A^0X и I_X . Прежде всего стоит отметить, что константа фрелиховского взаимодействия s (отношение интенсивности первого *LO*-фононного повторения к интенсивности бесфононной линии) для мелких ЭПК изменялась в различных точках исследуемых кристаллов (в частности, для A^0X : $0.025 < s < 0.05$). Разброс в значениях s является, по-видимому, следствием локальных электрических и/или деформационных полей, искажающих структуру волновых функций мелких

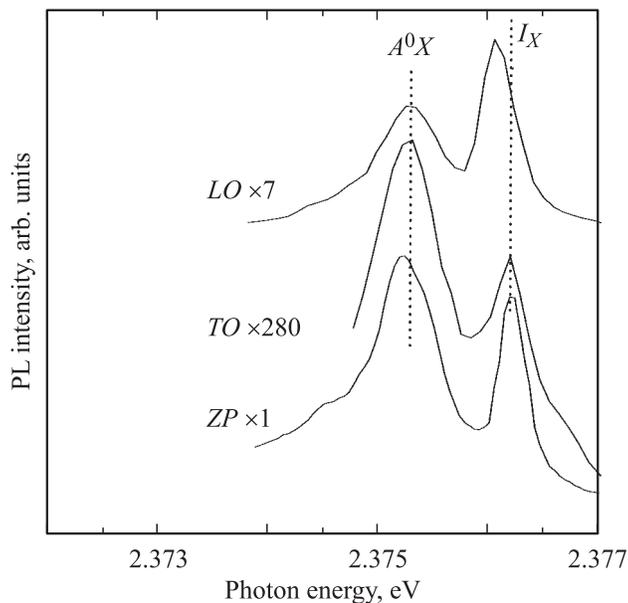


Рис. 7. Фрагменты спектров ФЛ в области бесфононных (ZP) переходов A^0X и I_X , а также TO - и LO -фононных повторений, демонстрирующие усиление взаимодействия с LO -фононами для I_X . Фрагменты спектров в области LO - и TO -повторений сдвинуты на 26.0 и 22.5 meV соответственно.

ЭПК. В результате изменение распределения зарядовой плотности в ЭПК и, как следствие, появление дополнительной поляризации приводят к описанным вариациям взаимодействия с LO -фононами. Отметим, что наличие неоднородностей подтверждается незначительными изменениями формы и положения линий излучения заданного ЭПК для различных точек кристалла.

Несмотря на упомянутые выше вариации s в различных областях кристаллов, оказалось, что величина s для линии I_X всегда в 2–3 раза выше, чем для A^0X : $s(I_X) \sim 0.14–0.083$ (рис. 7). Кроме того, средняя энергия фонона для LO -повторений A^0X и I_X отличается, как видно из рис. 7, на 0.2 meV. Относительные интенсивности TO -повторений A^0X и I_X , а также средние энергии соответствующих TO -фононов не меняются в пределах погрешности измерений (погрешность определяется наложением коротковолнового крыла I_X - LO на слабые TO -повторения, рис. 7). Обнаруженное изменение величины фреиховского взаимодействия для мелкого ЭПК может быть объяснено различием радиусов локализации электрона и дырки, образующих связанный экситон. При этом локальное увеличение поляризации приводит к усилению взаимодействия с LO -фононами, а более резкая зависимость поляризации вблизи центра ЭПК увеличивает вклад коротковолновых фононов. Таким образом, из изложенного следует, что структура волновой функции ЭПК, соответствующая I_X , должна отличаться от структуры волновой функции, характерной для экситонов, локализованных на нейтральных донорах и акцепторах. Отсутствие каких-либо

длинноволновых спутников — ТЕТ или ТНТ-переходов, относящихся к данной линии, является подтверждением того, что I_X не относится к ЭПК на мелкой нейтральной примеси (доноре или акцепторе).

Для дополнительной характеристики I_X -центра нами были проведены предварительные измерения модуляционных спектров ФЛ при инфракрасной подсветке. Фотоионизация нейтральных доноров и акцепторов при такой подсветке приводит к изменению интенсивности излучения соответствующих ЭПК с частотой модуляции подсветки. Такие измерения показали, что нормированный отклик $\Delta I/I$ на инфракрасную подсветку практически отсутствует в области частот, соответствующих линии I_X . Данный экспериментальный факт свидетельствует о том, что в формировании ЭПК не участвует третья частица. Таким образом, по совокупности имеющихся результатов можно сделать вывод, что I_X представляет собой излучение экситона, связанного на изоэлектронном или заряженном дефекте.

5. Выводы

1) Быстрый низкотемпературный рост поликристаллов [111] ZnTe из паровой фазы с избыточным содержанием Zn способствует интенсивному образованию двойников двух типов — вращения и отражения. При этом некогерентная граница [111] для двойников отражения способствует сегрегации и накоплению примесных атомов.

2) В областях кристалла с большой плотностью двойников отражения, где возможно накопление точечных дефектов (примесных и собственных), в спектрах НФЛ обнаружены экситон-примесные комплексы (I_C и I_X), а также Y -полоса, связываемая обычно с протяженными дефектами (дислокации, двойники, границы кристаллитов).

3) В наших экспериментах спектрально узкая интенсивная линия I_C наблюдалась в кристаллах ZnTe, выращенных в процессах как с избытком Te, так и избытком Zn в паровой фазе. Этот факт позволяет сделать заключение в пользу двухзарядных акцепторов — примесей IV группы таблицы Менделеева, несмотря на отсутствие данных об их электрических и оптических свойствах. Во всех исследуемых нами образцах, выращенных в процессах быстрой кристаллизации, линия I_C в спектрах исчезает при любом отжиге (в парах Zn или вакууме), что свидетельствует о неустойчивом положении центра в решетке.

4) Менее очевидной является интерпретация линии люминесценции I_X с энергией кванта ~ 2.376 eV, относящаяся к экситону, связанному на точечном дефекте. Вывод о накоплении точечных (примесных и собственных) дефектов в областях кристаллитов с интенсивным двойникованием относится и к условиям образования этого центра. В отличие от линий излучения экситонов, связанных на нейтральных донорах и акцепторах, для I_X

наблюдается усиление взаимодействия с *LO*-фононами, несмотря на уменьшение энергии связи экситона, а также отсутствует сигнал в дифференциальных спектрах ФЛ при фотомодуляции. Приведенные факты свидетельствуют в пользу того, что данный ЭПК образуется без участия третьей частицы, т.е. соответствует экситону, связанному на нейтральном изоэлектронном или заряженном дефекте.

Авторы благодарят Н.Н. Сентюрину и В.Л. Буянова за подготовку образцов.

Список литературы

- [1] Y.Q. Wang, U. Philipose, T. Xu, H.E. Ruda, K.L. Kavanagh. *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 175 (2007).
- [2] Y. Hao, G. Meng, Zh.L. Wang, Ch. Ye, L. Zhang. *Nano Lett.* **6**, 1650 (2006).
- [3] J.W. Grebinsky, K.L. Hull, J. Zhang, Th.H. Kosel, M. Kuno. *Chem. Mater.* **16**, 5260 (2004).
- [4] L. Xu, Y. Su, Y. Chen, H. Xiao, L. Zhu, Q. Zhou, S. Li. *J. Phys. Chem.* **110**, 6637 (2006).
- [5] G.F. Neumark. *Mater. Sci. Forum* **38–41**, 513 (1989).
- [6] N. Lovergine, L. Liaci, J.-D. Gamere, G. Leo, A.V. Drigo, F. Romanato. *J. Appl. Phys.* **78**, 229 (1995).
- [7] Y. Yan, M.M. Al-Jassim, J.M. Jones. *J. Appl. Phys.* **94**, 2976 (2003).
- [8] Y. Yan, M.M. Al-Jassim, J.M. Jones. *J. Appl. Phys.* **96**, 320 (2004).
- [9] V. Consonni, G. Feuillet, S. Rene. *J. Appl. Phys.* **99**, 053 502 (2006).
- [10] J. Stangl, V. Holy, G. Bauer. *Rev. Mod. Phys.* **76**, 725 (2004).
- [11] Н.В. Белов. *Процессы реального кристаллообразования*. Наука, М. (1977). 235 с.
- [12] Ю.Ю. Логинов, П.Д. Браун, К. Дьюроуз. *Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках А2В6*. Логос, М. (2003). 304 с.
- [13] K. Durose, G.J. Russell. *J. Cryst. Growth* **101**, 246 (1990).
- [14] Ю.В. Клевков, В.П. Мартовицкий, С.А. Медведев. *ФТП* **37**, 129 (2003).
- [15] Y. Yan, M.M. Al-Jassim, K.M. Jones. *Thin Solid Films* **389**, 75 (2001).
- [16] Y. Yan, M.M. Al-Jassim. *J. Appl. Phys.* **90**, 3952 (2001).
- [17] В.С. Багаев, Т.И. Галкина, А.И. Шарков, А.Ю. Клоков, В.П. Мартовицкий, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков. *ФТТ* **45**, 1941 (2003).
- [18] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко. *ФТП* **37**, 299 (2003).
- [19] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, В.В. Зайцев, В.С. Кривобок. *ФТТ* **47**, 583 (2005).
- [20] T. Tanaka, K. Hayashida, M. Nisho, Q. Guo, H. Ogawa. *J. Appl. Phys.* **94**, 1527 (2003).
- [21] M. Magnea, J.L. Pautrat, L.S. Dang, R. Romestain, P.J. Dean. *Solid State Commun.* **47**, 703 (1983).
- [22] W.S. Kuhn, A. Lusson, B. Quhen, C. Grattapain, H. Dumont, O. Gorochov, S. Bauer, K. Wolf, M. Morz, T. Reisinger, A. Rosenauer, H.P. Wagner, H. Stanzl, W. Gebhardt. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **31**, 119 (1995).
- [23] P.J. Dean, M.J. Kane, N. Magnea, F. de Maigret, L.S. Dang, A. Nahmani, R. Romestain, M.S. Skolnick. *J. Phys. C* **18**, 6185 (1985).
- [24] P.J. Dean, H. Venghaus. *Phys. Rev. B* **21**, 1596 (1980).
- [25] *Экситоны / Под ред. Э.И. Рашбы, М.Д. Стерджа*. Наука, М. (1985).
- [26] А. Келли, Г. Гровс. *Кристаллография и дефекты в кристаллах*. Мир, М. (1974). 496 с.
- [27] J.A. Garcia, A. Remon, V. Munoz, R. Triboulet. *J. Cryst. Growth* **197**, 794 (1999).
- [28] A. Naumov, K. Wolf, T. Reisinger, H. Stanzl, W. Gebhardt. *J. Appl. Phys.* **73**, 2581 (1993).
- [29] S.I. Gheays, S. Hirano, M. Nishio, H. Ogawa. *Appl. Surf. Sci.* **100/101**, 647 (1996).
- [30] K. Wolf, A. Naumov, T. Reisinger, M. Kastner, H. Stanzl, W. Kuhn, W. Gebhardt. *J. Cryst. Growth* **113** (1994).
- [31] J.L. Pautrat, L. Magnea, J.P. Faurei. *J. Appl. Phys.* **53**, 8668 (1982).