

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕНТРОВ РЕКОМБИНАЦИИ В ИЗОВАЛЕНТНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ ZnSe(Te)

Рыжиков В. Д., Гаврюшин В. И., Казлаускас А., Рачюкайтис Г.

Проведены исследования фотолюминесценции и наведенного лазером примесно-дефектного поглощения света в изовалентно легированных монокристаллах ZnSe(Te), подвергнутых отжигу в парах компонент. Выявлена динамика состава глубоких центров в зависимости от режима термообработки, которая позволяет объяснить соответствующие изменения эффективности полос излучательной рекомбинации. Из спектрального анализа компонент фотоиндуцированного поглощения, проявляющихся при отжигах в парах селена и теллура, приводящих к гашению большинства полос люминесценции, построена конфигурационная модель центров безызлучательной рекомбинации с эффективной фононной диссипацией энергии.

Практическое применение полупроводников группы  $A^{II}B^{VI}$  тесно связано с возможностями технологического контроля состава дефектов, в том числе и собственных. В [1-3] обсуждается проблема использования изовалентного легирования с целью формирования центров излучательной рекомбинации в кристаллах ZnSe(Te), применяемых в качестве сцинтилляторов. Однако для однозначной интерпретации структуры центров ряда полос излучения, а также для получения информации о технологических путях их образования требуются дальнейшие исследования.

Для решения поставленных задач актуальными являются исследования, способные выявлять технологические закономерности формирования центров излучательной и безызлучательной рекомбинации при изовалентном легировании. В данной работе применялся метод лазерной модуляции двухступенчатого поглощения света (ЛМ ДСП) глубокими центрами (ГЦ), который позволяет определять их состав и основные параметры [4, 5], а также измерения стационарной фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения. Исследования проводились на монокристаллах ZnSe, выращенных из расплава и легированных во время роста теллуrom до 1 %. Образцы вырезаны из одной були и подвергнуты отжигу в парах цинка, селена и теллура при разных температурах.

### Экспериментальные результаты

Отжиг в парах компонент сильно влияет на оптические и люминесцентные свойства кристалла, что является следствием изменения стехиометрии и состава глубоких центров во время термообработки. На рис. 1 приведены спектры низкотемпературной ( $T=6$  К) люминесценции при межзонном стационарном возбуждении He—Cd-лазером ( $\hbar\omega_L=2.807$  эВ). Спектры приведены в полулогарифмическом масштабе и формируются полосами «красной» («R»  $\sim 1.95$  эВ) и «зеленой» («G»  $\sim 2.25$  эВ) фононно-уширенной ФЛ на глубоких центрах; «голубой» («B—DA»  $\sim 2.7$  эВ) донорно-акцепторной ФЛ с различной LO-фононной структурой и рядом узких линий экситон-примесных комплексов (ЭПК) с фононными репликами. Отжиг в цинке (кривые 2 и 3) способствует формированию R-полосы излучения, являющейся рабочей в сцинтилляторах ZnSe(Te) [1-3]. Кристаллическая структура образцов улучшается, о чем свидетельствует более четкое проявление фононной структуры прикраевой B—DA-полосы. Отжиг в Те

(кривая 4) существенно уменьшает люминесценцию в красной области спектра, в то время как отжиг в Se (кривая 5) гасит полностью как  $R$ -полосу, так и ЭПК линии, а краевое  $DA$ -излучение ослабевает при этом примерно на порядок.

На рис. 2 представлены спектры фотоиндуцированного поглощения (ФИП) при 300 К. Измерения проводились со стробированием сигнала ФИП по окончании модулирующего лазерного импульса ( $\Delta t_L = 50$  нс,  $\hbar\omega_L = 1.17$  эВ) с целью

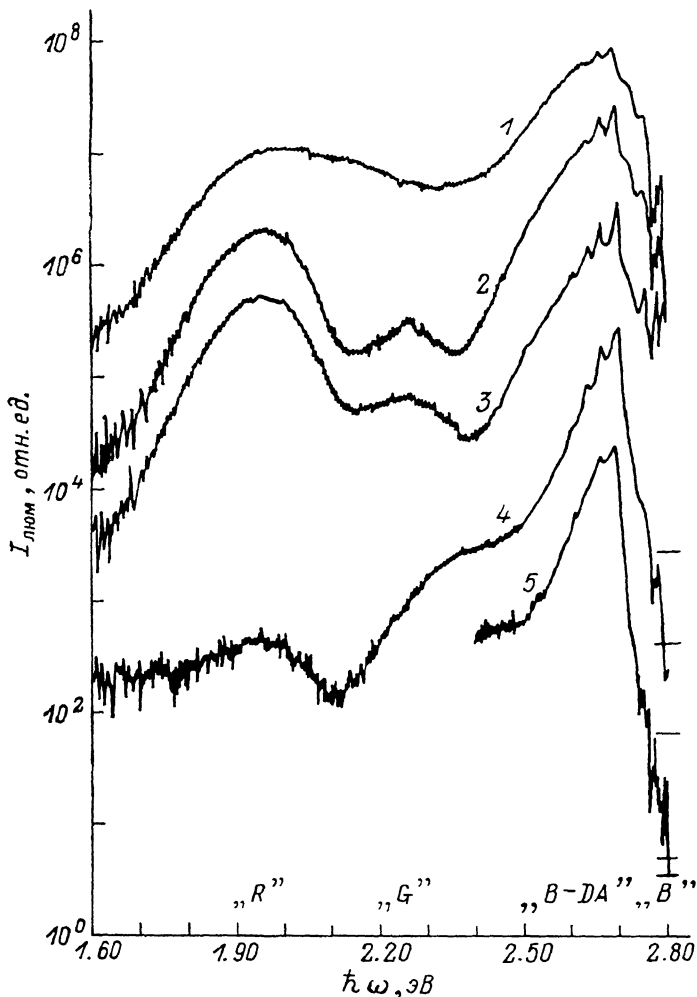


Рис. 1. Спектры стационарной фотолюминесценции в кристаллах ZnSe(Te) при 6 К.

Образцы: 1 — исходный, отожженные в парах; 2, 3 — Zn, 4 — Te, 5 — Se. Возбуждение He—Cd-лазером с  $\hbar\omega_L = 2.807$  эВ. Спектры произвольно сдвинуты по оси ординат.

исключения влияния безынерционных когерентных эффектов межзонного двухфотонного поглощения. Спектры исходного (1) и отожженных в Zn (2 и 3) кристаллов имеют форму, свойственную для проявления глубоких локальных дефектов в лазерной модуляции двухступенчатого поглощения [4, 5] с порогами (отмечено стрелками), соответствующими энергиям фотонейтрализации ГЦ ( $E_g - E_M$ ). Ступеньки на спектрах ФИП являются результатом спектральной конкуренции вкладов отдельных ГЦ. Отжиг в Zn способствует возрастанию сигнала ФИП в полосе 2.03 эВ, что наблюдалось и ранее [4].

Отжиг в парах халькогена существенно меняет форму спектров ФИП. Появляется медленно возрастающее с увеличением энергии кванта зондирующего света  $\hbar\omega$  наведенное просветление кристалла в области  $\hbar\omega > \hbar\omega_L$ , определяемое модуляцией переходов фотоионизации образующегося при отжиге центра. При  $\hbar\omega > 1.9$  эВ на это просветление накладываются полосы индуди-

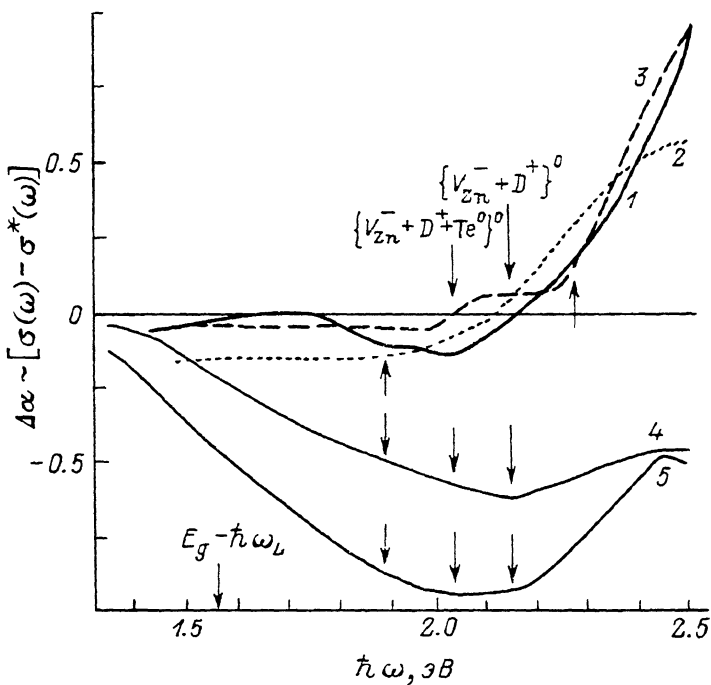


Рис. 2. Спектры ФИП в кристаллах ZnSe(Te) вне влияния процессов межзонного двухфотонного поглощения.

Обозначения кривых те же, что и на рис. 1.

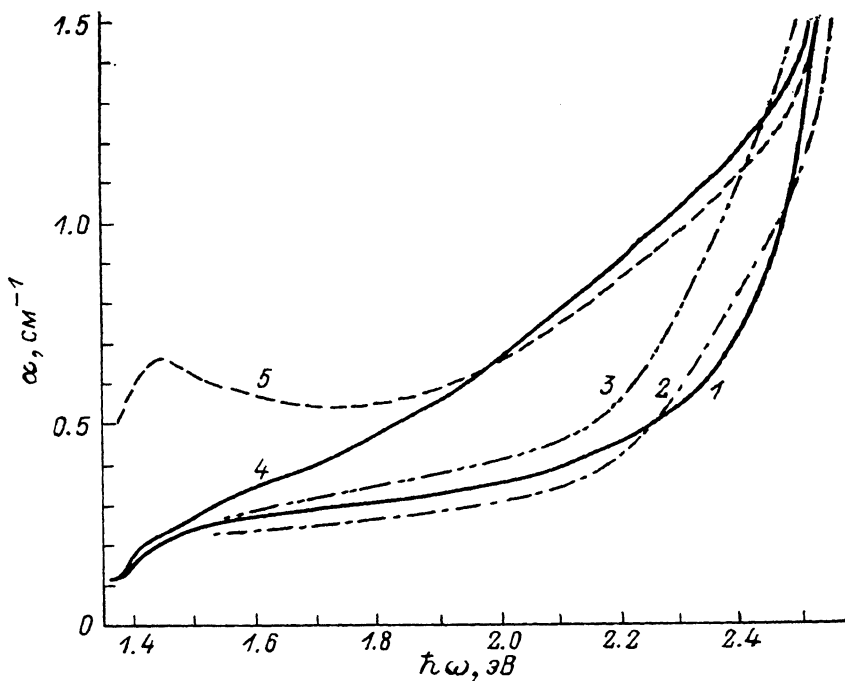


Рис. 3. Спектры стационарного поглощения в кристаллах ZnSe (Te).

Обозначения кривых те же, что и на рис. 1.

рованного поглощения, определяемые переходами фотонейтрализации от ряда других ГЦ. Из сравнения кривых 5 и 4 следует, что воздействие отжига в Se эффективнее влияет на формирование таких дефектов, чем отжиг в Te. Вероятно, что отжиг в Se и Te создает глубокие центры с сильным локальным электрон-фононным взаимодействием (ЭФВ), крайне уширяющим длинноволновый порог их фотоионизации (полосы просветления в спектрах ФИП 4 и 5 на рис. 2).

Эти центры проявляются также в спектрах стационарного поглощения широкой полосой в области 1.45—2.4 эВ (рис. 3), в то время как отжиг в Zn увеличивает поглощение при  $\hbar\omega > 2.1$  эВ. При отжиге в Te возрастает концентрация свободных электронов, о чем свидетельствуют как возрастание стационарного поглощения в ИК сторону, так и исследования спектров возбуждения ФИП в этом образце, указывающие на уменьшение степени компенсации. Приближение уровня Ферми к зоне проводимости приводит к заполнению более мелких уровней и к возможности модуляции заселенности независимо от спектрального состава допустимой подсветки.

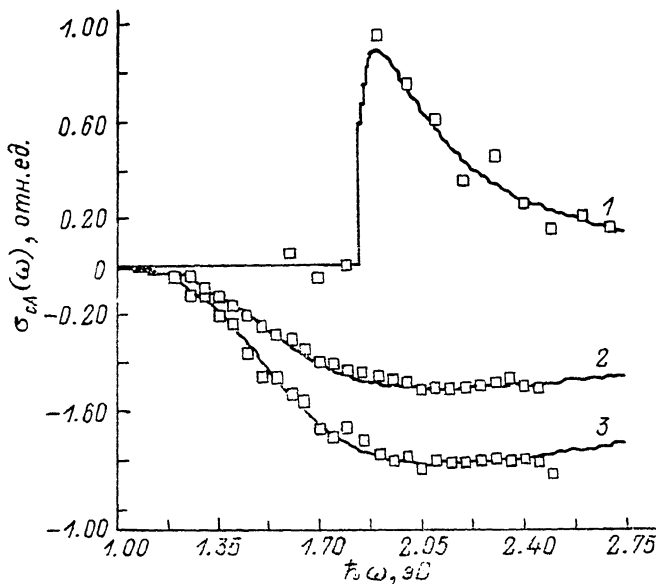


Рис. 4. Спектры фотоионизации ГЦ с  $E_{cA}=1.85$  эВ (1) и  $E_{cA}=1.45$  эВ (2, 3).

Точки — эксперимент, сплошная линия — теория. 1 — расчет по светоинтенсивностным характеристикам, 2 — образец, отожженный в парах Te, 3 — образец, отожженный в парах Se.

Разделение спектральных вкладов ФИП от разных ГЦ и определение их параметров проводилось на основе анализа измерений светоинтенсивностных и временных характеристик ФИП согласно методике [4, 5]. Как пример, на рис. 4 (кривая 1) точками показана спектральная зависимость сечения фотонейтрализации для центра с  $E_g - E_{cD} = 1.85$  эВ, полученная в результате таких процедур.

Параметры ГЦ в кристаллах ZnSe(Te), полученные методом ЛМ ДСП

$E_{cA}$ ( $\pm 0.01$ ), эВ		$\sigma_{vA}(\omega L)$ , см <sup>2</sup>	$\sigma_{cA}(\omega)$ , см <sup>2</sup>	$M_{max}$ , см <sup>-3</sup>	№ образца	Природа дефекта
1.45	A	$2 \cdot 10^{-16}$	—	$10^{14}$	4, 5	Центр безызлучательного захвата
1.85	D	$1.5 \cdot 10^{-16}$	$4.5 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{14}$	4, 5	—
2.12	A	$6 \cdot 10^{-17}$	$3 \cdot 10^{-16}$	$6.5 \cdot 10^{14}$	1—5	$\{V'_{Zn} + D + Te_{Se}^0\}_0$
2.23	A	$2 \cdot 10^{-17}$	$4 \cdot 10^{-17}$	$8 \cdot 10^{15}$	1, 4, 5	R-люм. [4] $\{V'_{Zn} + D + \}$
2.35	D	$5 \cdot 10^{-18}$	$10^{-17}$	$4.5 \cdot 10^{16}$	2, 3	CA-люм. [4]
2.61	—	$5 \cdot 10^{-17}$	—	$2 \cdot 10^{16}$	1, 4, 5	$\{Zn_i\}$ [4]
						—

Сплошная линия отображает расчетную зависимость для переходов  $\nu \rightarrow D$  в модели  $\delta$ -потенциала Луковского [6]. Полученные нами параметры ГЦ представлены в таблице. Приведены энергетическое положение  $E_g - E_{CA}$ , сечения фотонейтрализации  $\sigma_{CA}$  в спектральном максимуме и фотоионизации  $\sigma_{CA}(\omega_L)$  на частоте модуляции, а также оценочная величина концентрации центров  $M$ . Указаны номера образцов, в которых отдельные ГЦ выявлены в порядке убывания концентрации.

### Обсуждение результатов

Энергетические уровни 2.12, 2.23 и 2.35 эВ ранее наблюдались нами в ZnSe, ZnSe(Te) [4, 5]. В [4] глубокие центры, образующие эти уровни, исходя из технологической динамики их проявления, были идентифицированы как акцепторы  $\{V_{Zn} + D^{+} + Te_{Se}^{\circ}\}^0$  и  $\{V_{Zn} + D^{+}\}^0$  и доноры, в состав которых входит межузельный цинк  $\{Zn_i\}$  соответственно. При этом два первых ГЦ ответственны за красную полосу ФЛ (1.95 эВ). Второй из перечисленных центров является известным центром самоактивированной (СА) люминесценции, а первый отличается включением Te<sub>Se</sub>, компенсирующего локальную деформацию решетки. Последующие эксперименты [1-3] указывают на то, что в качестве донора в тройном комплексе  $\{V_{Zn} + D^{+} + Te_{Se}^{\circ}\}^0$  вероятно участие межузельного цинка  $Zn_i$  в ближайшем окружении  $V_{Zn}$ , а теллур с большим ионным радиусом препятствует их аннигиляции. Концентрация этих центров возрастает при отжиге в Zn (см. таблицу), по-видимому, за счет его диффузии в кристалл, что не противоречит предполагаемой природе. Люминесценция в R-полосе возрастает,

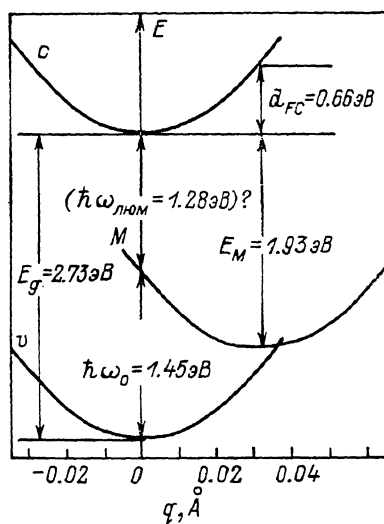


Рис. 5. Конфигурационная модель центра безызлучательного захвата с  $E_{CA} = 1.45$  эВ.

по-видимому, не только за счет увеличения концентрации излучающих центров, но и за счет уменьшения влияния центров гашения, так как усиливаются все полосы ФЛ.

Отжиг в Se и Te, наоборот, ослабляет эффективность всех полос ФЛ и практически гасит красную люминесценцию, хотя концентрация центров  $\{V_{Zn} + D^{+} + Te_{Se}^{\circ}\}^0$  в них (по данным ФИП) максимальна. Полагаем, что причиной тому является образование центров эффективного безызлучательного захвата дырок и рекомбинации, проявляющихся в ФИП вышеобсуждавшейся аномальной спектральной зависимости (рис. 2, кривые 4 и 5), указывающей на сильное локальное ЭФВ, уширяющее порог фотоионизации. Исходя из факта наиболее сильного влияния таких дефектов на R- и G-полосы излучательной рекомбинации на глубоких акцепторах, можно утверждать об акцепторной природе центров гашения, которые перехватывают на себя неравновесные дырки. Такие ГЦ были обнаружены раньше [4], но не было достаточно информации для его интерпретации. Установлена была лишь энергия залегания  $E_g - E_M = 1.45$  эВ, т. е. он расположен в середине запрещенной зоны, что способствует более равнозначному взаимодействию ГЦ с обоими энергетическими зонами.

Были проведены теоретические расчеты спектров фотоионизации для данного акцепторного центра гашения с учетом ЭФВ [7], результаты которых представлены на рис. 4 (кривые 2 и 3), а на рис. 5 по данным этих расчетов построена конфигурационная модель глубокого центра с  $E_M = 1.45$  эВ. При энергии фотона  $\hbar\Omega = 30$  мэВ и константе электрон-фононного взаимодействия  $a = 6.5$  [4] получено, что стоковый сдвиг Франка-Кондона составляет  $d_{FC} = 0.66$  эВ, а среднее смещение атомов при перезарядке для данного центра составляет  $q =$

$\approx 0.031 \text{ \AA}$ . Такой большой сдвиг  $d_{FC}$  свидетельствует о сильной локализации и сильном ЭФВ для этого центра, что свойственно центрам безызлучательного захвата с фононной диссипацией энергии. Как видим из модели рис. 5, у обсуждаемого центра практически отсутствует термобарьер для захвата свободных дырок, что соответствует одинаково эффективному их проявлению как при 300 (рис. 2, кривые 4 и 5), так и 80 К. Согласно модели рис. 5, безызлучательный захват электрона возможен через термобарьер, однако допустима возможность и излучательного захвата со свечением в области 1.28 эВ (960 нм) (рис. 5). В любом случае эти дефекты можно характеризовать как центры безызлучательной рекомбинации (БР) из-за характера их влияния на излучательные свойства ZnSe. Согласно технологическому проявлению, в состав этих дефектов может входить вакансия цинка  $V_{Zn}$  или межузельные атомы селена  $Se_i$ . Тем более, что после роста из расплава кристаллам присущ сверхстехиометрический избыток селена [8], а отжиг в халькогене не способствует его выходу из кристалла. Отсутствие таких центров БР в исходных кристаллах ZnSe(Te) (рис. 2, кривая 1) указывает, что для их формирования необходима послеростовая перестройка ансамбля дефектов, например, для ассоциации дефектов типа  $V_{Zn}$  или  $Se_i$ . При отжиге в Zn высокоподвижные атомы Zn, диффундируя в объем, разрушают такие центры и препятствуют их образованию, что приводит к возгоранию фотолюминесценции после такой термообработки. В связи с последним, а также тем, что отжиг в Te приводит к ухудшению излучательных свойств и формированию тех же центров (аналогично случаю отжига в Se), отдаем предпочтение вакансионной природе этих дефектов. Детализация природы таких центров требует дальнейших исследований.

Следует отметить, что термообработка ZnSe(Te) в парах халькогенов, согласно рис. 1, приводит не только к образованию центров безызлучательного захвата, однако и к существенным нарушениям кристаллической структуры, разрушающим ЭПК, что приводит к полному гашению соответствующих линий ФЛ на кривых 5 и 4. Этот вывод вытекает из того, что обнаруженные центры БР с временами жизни локальной заселенности в  $\sim 3$  мкс не могут быть достаточно эффективными для гашения ФЛ канала ЭПК с гигантскими силами осцилляторов, однако являющихся чувствительными к нарушениям решетки. С этим согласуются и уширения фононных реплик  $B-DA$ -полосы.

В заключение следует сказать, что термообработка кристаллов ZnSe(Te) существенно влияет на ансамбль примесно-дефектных глубоких центров излучательной и безызлучательной рекомбинации, предопределяющий оптоэлектронные свойства кристаллов. Таким образом, возникает возможность достижения требуемых свойств кристаллов, в частности, перспективных скнтилляторов ZnSe(Te) при помощи термической обработки.

#### Список литературы

- [1] Рыжиков В. Д. Обзор. инф. Сер. «Монокристаллы и скнтилляционные материалы». М., 1989. С. 40—61.
- [2] Гальчинецкий Л. П., Дмитриев Ю. Н., Ковтун Е. Д., Полторацкий Ю. Б., Рыжиков В. Д., Старжинский Н. Г. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1989. Т. 25. В. 10. С. 1632—1636.
- [3] Балтрамеюнас Р., Жукаускас А., Рыжиков В. Д., Овечкин А. Е., Силин В. И., Тамулайтис Г. // ЖПС. 1990. Т. 53. В. 1. С. 151—154.
- [4] Балтрамеюнас Р., Гаврюшин В., Рачюкайтис Г., Рыжиков В., Кавлаускас А., Кубертавичюс В. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1163—1170.
- [5] Балтрамеюнас Р., Баубинас Р., Вайткус Ю., Гаврюшин В., Рачюкайтис Г. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 2. С. 371—378.
- [6] Матроницкий Я. С., Рознерица Я. А., Чебан А. Г. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 2. С. 304—307.
- [7] Копылов А. А., Лихтин А. Н. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 1. С. 15—19.
- [8] Кулаков М. П., Фадеев А. В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1981. Т. 17. В. 9. С. 1565—1570.