

образцах CdTe [4], ZnTe [5] и GaAs [6] показывает, что теоретические кривые лежат выше экспериментальных. Однако при  $T \geq \hbar\omega/k_0$  теоретические и экспериментальные значения подвижности — величины одного порядка. В случае CdTe различие в этой области температур составляет примерно 30 % и рассеяние на оптических фононах является доминирующим.

Рассеяние на пьезоакустических фононах детально рассмотрено в [1].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Перлин Ю. Е., Гифейсман Ш. Н. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 5. С. 865—872.
- [2] Бяр Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М., 1972. 584 с.
- [3] Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. М., 1978. 616 с.
- [4] Yamada S. J. // J. Phys. Soc. Japan. 1960. V. 15. N 11. P. 1940—1944.
- [5] Aven M., Segall B. // Phys. Rev. 1963. V. 130. N 1. P. 81—91.
- [6] Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М., 1967. 478 с.

Кишиневский государственный университет им. В. И. Ленина

Получено 9.11.1988  
Принято к печати 28.11.1988

ФТП, том 23, вып. 4, 1989

### ИЗМЕНЕНИЕ АНСАМБЛЯ ЦЕНТРОВ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕРМООБРАБОТКИ

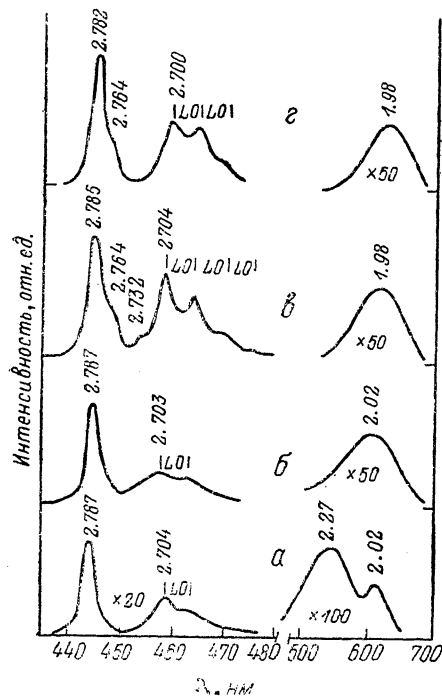
Сушкевич К. Д., Симашкевич А. В., Коваль А. В.

В связи с перспективностью использования селенида цинка для изготовления оптоэлектронных приборов он является объектом интенсивных исследований. При этом большое место отводится исследованиям кристаллов, отожженных в расплавах цинка, содержащих различные легирующие добавки, с целью выделения их влияния на свойства ZnSe, в частности на его люминесценцию. Несмотря на немалое количество работ, посвященных исследованию люминесценции селенида цинка, большинство обнаруженных полос люминесценции в кристаллах ZnSe идентифицируется неоднозначно. Для расширения и углубления представлений о механизмах явлений, происходящих при термообработке кристаллов ZnSe, проведено исследование фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов селенида цинка, полученного из расплава под давлением аргона, отожженных в расплавах висмута [ZnSe (Bi)], цинка [ZnSe (Zn)], висмута с небольшой добавкой цинка [ZnSe (Bi+Zn)]. Во всех экспериментах соотношение объемов расплава к объемам образцов сохранялось равным 10. Известно, что ФЛ термообработанных кристаллов в сильной степени зависит от дефектно-примесного содержания исходного материала. Поэтому для исследований подбирались образцы, вырезанные из одного и того же слитка.

Отжиг проводился в вакуированных кварцевых ампулах при 930 °С в течение 150 ч. Люминесценция возбуждалась лазером ЛГИ-21 ( $\lambda_{\text{возб}}=3370 \text{ \AA}$ ) и анализировалась монохроматором МДР-23. Сигнал ФЛ регистрировался ФЭУ-51 и записывался при помощи системы синхронного детектирования. Исследования проводились на свежеотколотых поверхностях кристаллов селенида цинка.

На рисунке, а представлен спектр исходного образца ZnSe при 77 К. Доминирующей в спектре является полоса с максимумом при 2.787 эВ. Полуширина ее составляет 15 мэВ. В области 450–480 нм расположена полоса излучения с максимумом бесфононной линии при 2.7 эВ. Длинноволновый хвост этой полосы формируется ее LO-фононными повторениями. В низкоэнергетической

области спектра наблюдаются две перекрывающиеся полосы с максимумами, расположенными при 2.27 и 2.02 эВ. Отжиг в расплаве висмута приводит к исчезновению полосы 2.27 эВ (см. рисунок, б), в то же время интенсивность остальных полос существенно возрастает. Так, интенсивность краевой люминесценции увеличивается более чем на порядок, а примесной — в 2 раза. Рост интенсивности излучения и исчезновение полосы 2.27 эВ наблюдаются и при отжиге селенида цинка в расплаве цинка (см. рисунок, в). Кроме того, в спектрах ФЛ таких кристаллов появляются особенности вблизи 2.764 и полоса с максимумом при 2.732 эВ. Более четко выделяются фоновые реплики полосы 2.704 эВ. Спектр ФЛ образца  $ZnSe(Bi+Zn)$  (см. рисунок, г) подобен спектру предыдущего образца, за исключением того, что не проявляется полоса излучения 2.732 эВ.



Основной вклад в формирование коротковолновой полосы с максимумом при 2.787 эВ, наблюдаемой в спектрах всех исследуемых образцов, а также в работе [1], вносит излучение аннигилирующих свободных экситонов. Некоторый длинноволновый сдвиг ее положения от значения 2.793 эВ ( $E_x$ ), соответствующего положению максимума линии излучения свободного экситона [2], можно объяснить достаточно большой интенсивностью возбуждения образцов, используемого в данных исследованиях и вызывающего появление коллективных процессов в системе свободных экситонов. Заметный разброс положения максимума от образца к образцу [2.787 для исходного  $ZnSe$  и 2.782 эВ для образца  $ZnSe(Bi+Zn)$ ], а также разброс

Спектры ФЛ кристаллов  $ZnSe$  при 77 К.

а — исходный; отожженные в расплавах: б — висмута, в — цинка, г — висмута с добавкой цинка.

в соотношениях между интенсивностью этой полосы и интенсивностями линий фоновых повторений излучения свободных экситонов указывают на то, что в ее образовании участвуют и другие каналы рекомбинации, вероятнее всего, свободно связанные переходы с мелких донорных уровней.

В области 450–480 нм наблюдается полоса излучения с максимумом, расположенным для разных образцов в интервале 2.700–2.704 эВ, относящаяся к переходам ( $e-A$ ), где акцептором является Li, порождающий уровень с  $E_x = 0.111$  эВ [3]. Полоса самоактивированного излучения с максимумом, расположенным в области 1.98–2.02 эВ, приписывается различным центрам типа  $Cu_{Zn}$  [4],  $(Cu_{Zn}, V_{Se})^-$  [5],  $(V_{Zn}^-, Al_{Zn}^+)$  [6]. Наблюдаемая в спектрах ФЛ исходных кристаллов селенида цинка линия излучения 2.27 эВ, именуемая Cu-«зеленой» полосой [7], свидетельствует о наличии в образцах дефектов на основе меди. Исчезновение этой полосы после отжига кристаллов селенида цинка в висмуте и рост интенсивности остальных полос излучения объясняются значительным уменьшением концентрации меди. Не исключено, что одновременно с выводом меди происходит экстракция и других рекомбинационных центров. Вследствие этого рекомбинационный поток, шедший в исходных кристаллах через выводимые в результате отжига дефекты, перераспределяется, усиливая потоки через оставшиеся каналы.

Отжиг в цинке, как видно из рисунка, в, приводит к такому же результату относительно исчезновения «зеленой» полосы и изменения интенсивности излучения, что и отжиг в висмуте. Дополнительно появившиеся особенность вблизи энергии 2.764 и полоса 2.732 эВ относятся к одно- и двухфононным повто-

рениям линии излучения свободных экситонов и указывают на более высокие совершенство и чистоту данных образцов селенида цинка. Такая эволюция излучательных спектров может быть вызвана либо более высокой эффективностью очистки в цинке по сравнению с висмутом, либо уменьшением полной концентрации собственных дефектов. Естественно ожидать, что отжиг в средах, содержащих цинк, должен привести к перестройке ансамбля точечных дефектов за счет залечивания вакансий цинка и образования центров на основе  $Zn_i$ ,  $V_{Se}$ .

Опыт с  $ZnSe(Bi+Zn)$ , где эффективность очистки определялась висмутом, показал, что уже небольшая добавка цинка к висмуту ведет к появлению фоновое повторения линии  $E_x$  в спектре ФЛ (см. рисунок, *г*). Это означает, что отжиг кристаллов селенида цинка в жидких средах, содержащих цинк, приводит не только к перестройке ансамбля собственных дефектов, но и к уменьшению их полной концентрации. Кроме того, из вышеизложенного можно сделать вывод об идентичности эффективности очистки селенида цинка от чужеродных примесей и дефектов в расплаве цинка и висмута. Исчезновение второго фоновое повторения в спектрах ФЛ образца  $ZnSe(Bi+Zn)$  можно связать с внедрением части атомов висмута в образец. В частности, в работе [8] показано, что отжиг в висмуте порождает излучательные центры типа  $Bi_{Sc}$  и  $(Bi_{Se}D_{Zn})^-$ , вследствие чего в спектре ФЛ при 103 К наблюдаются полосы излучения с максимумами вблизи 640, 760 и 820 нм. Однако в наших экспериментах не удалось обнаружить прямых доказательств образования излучательных центров из внедренных атомов висмута.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что отжиг кристаллов селенида цинка в расплаве висмута, как и в расплаве цинка [9], приводит к экстракции примесей, в частности меди, из образца в расплав. Проведенные термообработки селенида цинка в средах, содержащих цинк, приводят к уменьшению общей концентрации собственных дефектов.

Авторы признательны Э. А. Сенокосову за обсуждение результатов работы.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Yamaguchi M., Yamamoto A., Kondo M. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. N 1. P. 196—202.
- [2] Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев, 1987. 606 с.
- [3] Bhargava R. N., Seymour R. J., Fitzpatrick B. J., Herko S. P. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 6. P. 2407—2419.
- [4] Балтрамеюнас Р., Баубинас Р., Вайткус Ю., Гаврюшин В. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 2. С. 371—378.
- [5] Lukaszewicz T., Lee K. M., Dang L. M., Watkins G. D. // Phys. St. Sol. A. 1982. V. 74. N 1. P. 307—312.
- [6] Остапенко С. С., Тапатар М. А., Шейнкман М. К. // УФЯ. 1981. Т. 26. В. 9. С. 1522—1527.
- [7] Patel J. L., Davis J. J., Nicholls J. E. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1981. V. 14. N 35. P. 5545—5557.
- [8] Ваксман Ю. Ф., Корисева Н. Н., Сердюк В. В. // ЖПС. 1981. Т. 34. В. 5. С. 843—846.
- [9] Swank R. K., Aven M., Devine J. Z. // J. Appl. Phys. 1968. V. 40. N 1. P. 89—97.

Кишиневский государственный университет им. В. И. Ленина

Получено 29.11.1988  
Принято к печати 30.11.1988

ФТЛ, том 23, вып. 4, 1989

## ПРОЯВЛЕНИЕ ДОНОРНЫХ СВОЙСТВ ПРИМЕСИ СКАНДИЯ В КРИСТАЛЛАХ CdTe и ZnTe

Бабий П. И., Гамерник Р. В., Гнатенко Ю. П., Крочук А. С.

1. Физические свойства полупроводниковых материалов и их практическое использование при разработке оптоэлектронных и других устройств в значительной степени определяются наличием в них собственных дефектов