

Оптическая спектроскопия глубоких состояний в ZnTe

© А.В. Квит, С.А. Медведев, Ю.В. Клевков, В.В. Зайцев, Е.Е. Онищенко, А.В. Клоков,
В.С. Багаев, А.В. Цикунов, А.В. Пересторонин, М.В. Якимов

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 17 сентября 1997 г.
В окончательной редакции 25 ноября 1997 г.)

Методами низкотемпературной фотолюминесценции и ИК Фурье-спектроскопии исследовалась динамика изменения спектра глубоких состояний стехиометрического ZnTe на разных этапах очистки и при отжиге его в насыщенных парах Zn. Анализируется взаимосвязь концентрации основных остаточных примесей с вероятностью комплексообразования. Впервые в ZnTe, так же как и ранее в CdTe и ZnSe, удалось наблюдать излучение Z-центра. Показано, что в ZnTe этот центр является многозарядной примесью. Определены энергии активации этих уровней. При сопоставлении данных химического анализа с оптическими спектрами сделан вывод о том, что этот центр обусловлен изолированным кислородом на подрешетке металлоида. Это излучение имеет одинаковые специфические особенности в ряде соединений II–VI (высокий темп рекомбинации, узкие линии излучения, чрезвычайно слабое электрон-фононное взаимодействие), однако положение уровней в запрещенной зоне и характерное зарядовое состояние существенно отличают ZnTe от CdTe и ZnSe. Как правило, Z-центр возникает в материалах после распада различных комплексов (например, комплекса, ответственного за излучение 1.65 eV в ZnTe) и исчезает при легировании материала с образованием тех же самых комплексов. Сделано предположение, что этот центр создает основные компенсирующие глубокие уровни и является очень важной составляющей легко образующихся комплексов с примесями. Его положение в нижней половине запрещенной зоны ZnTe (в отличие от ZnSe и CdTe) создает трудности в получении материала *n*-типа.

Несмотря на некоторые различия фундаментальных характеристик ряда широкозонных полупроводников II–VI (CdTe, ZnTe, ZnSe, CdSe, ZnS), наблюдается определенное сходство в энергетическом положении примесных уровней этого ряда соединений. В первую очередь такие общие тенденции легко прослеживаются для мелких примесей (акцепторов и доноров), энергетическое положение которых хорошо описывается законом эффективных масс. Сопоставляя спектральные положения и параметры излучения глубоких состояний, характерных для этого ряда соединений, также можно видеть много общего. Действительно, во всех соединениях наблюдаются: 1) так называемые самоактивационные полосы, обусловленные комплексами, в их состав входят примеси, которые в изолированном состоянии являются мелкими донорами; 2) полосы, которые исторически приписывают излучению комплекса меди; 3) некоторые неидентифицированные центры, которые, по-видимому, также обусловлены комплексами. Для глубоких центров, обусловленных комплексами, характерно сильное электрон-фононное взаимодействие, которое, как правило, усиливается с увеличением энергии связи. С определенной глубины залегания таких центров становятся практически неразличимыми отдельные реплики фононных повторений (*LO*).

Пожалуй, наиболее яркой особенностью в спектрах фотолюминесценции и поглощения ZnTe является полоса вблизи 630 nm с очень богатым спектром, где наряду с узкой бесфононной полосой наблюдается излучение при участии различного типа фононов. Эти линии прекрасно разрешаются, несмотря на большую энергию связи

этого центра. Интенсивные исследования, проведенные в 60-е годы, достаточно четко указывают на то, что данный излучательный центр связан с кислородным комплексом [1,2].

Считается, что ZnTe в отличие от других соединений II–VI имеет лишь *p*-тип проводимости. Хотя этот эффект связан с общей проблемой "самокомпенсации" или примесной компенсации, до сих пор никаких точных указаний на источник компенсации нет. Однако, анализируя положение с проблемой получения *p*-типа проводимости в ZnSe, который долгое время считался материалом электронного типа проводимости, можно надеяться на получение *p*–*n*-переходов и на основе ZnTe.

Мы решили искать ответ на этот вопрос с помощью анализа оптических спектров высокочистых соединений II–VI, состав которых близок к стехиометрии (так называемый состав точки минимального давления паров — P_{\min}). В этом случае концентрацией собственных дефектов при температуре кристаллизации материала можно пренебречь. Свойства высокочистых соединений такого состава определяются примесями. Спектры высокочистых соединений II–VI в значительной степени зависят от метода и условий их приготовления. Считается, что общим признаком их чистоты является доминирование излучения экситонной области спектра. Однако при наличии преципитатов, центров сегрегации примесей или центров комплексообразования примесей, где примеси становятся оптически неактивными, вывод о высокой чистоте такого материала может оказаться ошибочным. Это становится ясным лишь после легирования соединений II–VI мелкими примесями. Поэтому для

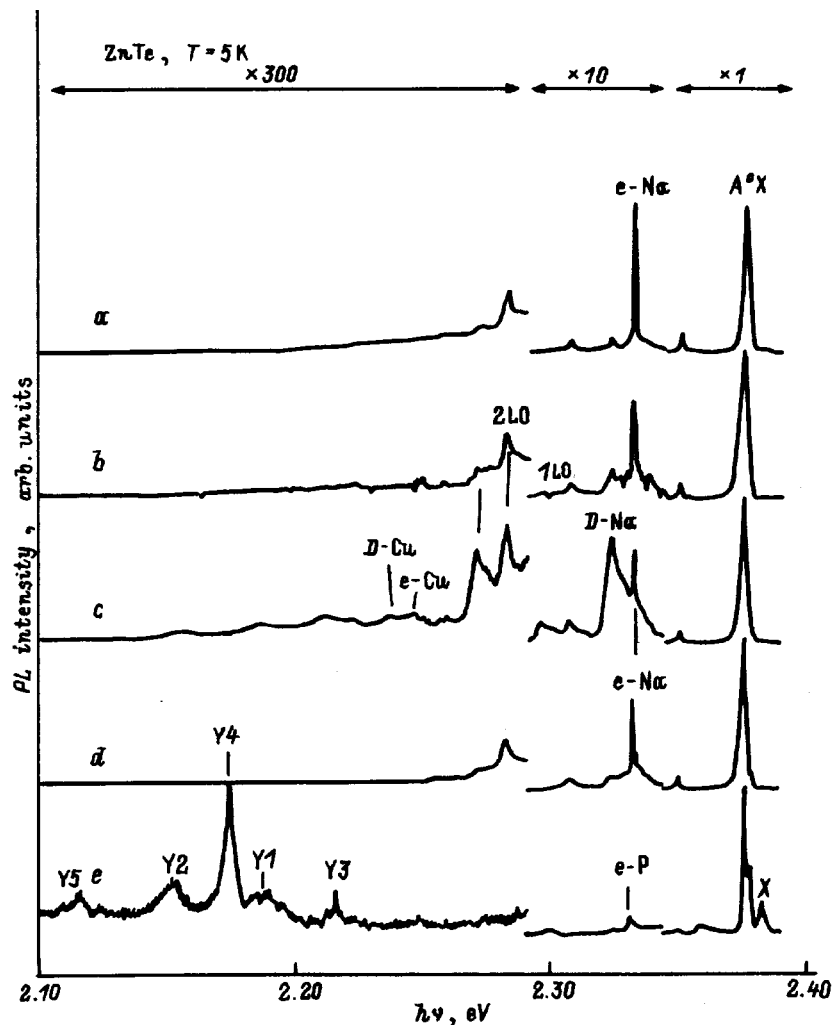


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции поликристаллического ZnTe, синтезированного из высокочистых компонентов Zn и Te. *a* — ZTS1, *b* — ZTO2, *c* — ZTO3H, *d* — ZTO3C, *e* — ZTO3Zn.

изучения основных свойств этого ряда соединений мы использовали разработанные нами низкотемпературные методы синтеза и очистки, когда присутствие второй фазы исключено, а концентрация собственных дефектов заведомо ниже концентрации примесей.

С другой стороны, низкие концентрации остаточных примесей в целом ряде важных элементов I, III, V и VII групп таблицы Менделеева, согласно данным химического анализа, не исключают присутствия значительной концентрации некоторых специфических примесей (H, C и O). Анализ этих примесей затруднен, и, как правило, при сертификации материалов они не учитываются. В первую очередь это касается изовалентной примеси кислорода. Кислород, как и углерод, является основной остаточной примесью даже в очень чистых соединениях II–VI и присутствует в них в концентрациях $> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Поскольку кислород, кроме того, оптически активный элемент, который начинает проявлять себя в спектрах излучения и поглощения на фоне малых концентраций

большинства остаточных примесей, можно проследить его поведение в динамике спектров на каждой стадии очистки и установить его роль в образовании комплексов с другими примесями.

1. Эксперимент

Измерения низкотемпературной фотолюминесценции ZnTe проводились на сколах монокристаллических зерен размером до 0.3 cm^2 , которые выбирались из поликристаллических слитков непосредственно после синтеза соединения и каждого процесса очистки. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный ионный Ar-лазер ($\lambda \sim 487.8 \text{ nm}$). Характерная интенсивность возбуждения 5 W/cm^2 . Измерения ИК-пропускания были проведены на ИК Фурье-спектрометре IFS-113v фирмы "Bruker". Температуры измерения спектров пропускания составляют 77 и 300 K, а спектров фотолюминесценции — 5 K.

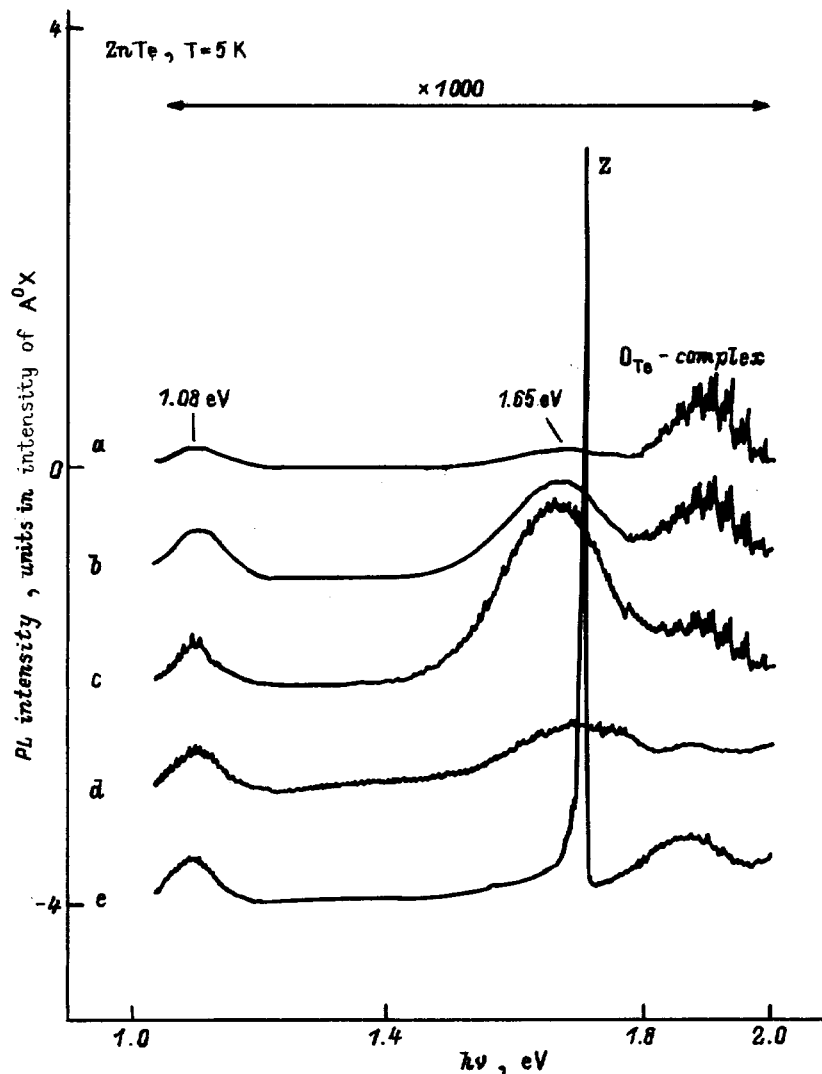


Рис. 2. Спектр фотолуминесценции глубоких излучательных переходов на разных стадиях очистки и после отжига в парах Zn. *a* — ZTS1, *b* — ZTO1, *c* — ZTO3H, *d* — ZTO3C, *e* — ZTO3Zn.

Низкотемпературный синтез прямой реакцией из предварительно очищенных компонентов и трехкратный процесс очистки соединений по несколько модифицированной технологии по сравнению с [3] проводились для изучения динамики спектров низкотемпературной фотолуминесценции. Мы полагаем, что состав соединения ZnTe заметно не меняется, так как температуры испарения и кристаллизации от процесса к процессу очистки оставались постоянными. Скорость осаждения конгруэнтно сублимирующего соединения при температуре испарения $\sim 780^\circ\text{C}$ соответствовала 12–15 г/ч во всех процессах очистки.

2. Результаты и обсуждение

Спектр фотолуминесценции поликристаллического ZnTe, синтезированного из высокочистых компонентов Zn и Te, показан на рис. 1, *a*. Уже на этом началь-

ном этапе экситонная область доминирует в спектре. Отношение интенсивности линии связанного экситона на акцепторе A^0X к интенсивности основной линии мелкого акцептора 2.3318 eV (eA , где A — акцептор с энергией активации 62.5 meV) равно 10, а к интенсивности излучения кислородного комплекса ~ 1.985 eV больше 1200 (рис. 2, *a*). Кроме кислородного комплекса наблюдаются еще два глубоких перехода меньшей интенсивности: 1.65 и 1.08 eV (рис. 2).

В экситонной части спектр типичен для достаточно чистого ZnTe (рис. 3). Кроме линии связанного экситона и ее фонных повторений виды также две линии 2.3812 и 2.3827 eV, соответствующие двум поляритонным ветвям свободного экситона.

Отношения интенсивностей различных линий к интенсивности связанного экситона на нейтральном мелком акцепторе для различных образцов ZnTe сведены в табл. 1.

Таблица 1. Отношение интенсивности различных полос к интенсивности основной линии связанного экситона на акцепторе (по спектрам низкотемпературной фотолюминесценции)

Образец	Примечание	$I(A^0X_{1LO}) / I(A^0X)$	$I(Fe) / I(A^0X)$	$[I(O_{comp}) / I(A^0X)] \cdot 10^4$	$I(e-Na) / I(A^0X)$
ZTS1	После синтеза	0.13	0.029	7.7	0.09
ZTO1	1 очистка	0.13	0.031	5.9	0.08
ZTO2	2 очистка	0.24	0.008	?	0.06
ZTO3H	3 очистка, горячая зона	0.11	0.005	3.6	0.06
ZTO3C	3 очистка, холодная зона	0.025	0.055	0.9*	0.02
ZTO3Zn	ZTO3C, отожженный в парах Zn, 72 h	0.023	0.205	3.2*	0

* Отношение к интенсивности бесструктурной полосы с максимумом 1.87 eV, а излучение кислородного комплекса ~ 1.9 eV практически не наблюдается.

Таблица 2. Отношение интенсивности полос глубоких ловушек к интенсивности основной линии связанного экситона на акцепторе

Образец	Примечание	$[I(1.65 \text{ eV}) / I(A^0X)] \cdot 10^4$	$[I(1.08 \text{ eV}) / I(A^0X)] \cdot 10^4$
ZTS1	После синтеза	~ 1.4	~ 1.8
ZTO1	1 очистка	~ 6.8	~ 4.1
ZTO3H	3 очистка, горячая зона	~ 1.4	~ 4.1
ZTO3C	3 очистка, холодная зона	~ 4.5	~ 4.1
ZTO3Zn	ZTO3C, отожженный в насыщенных парах Zn, 72 h	< 0.3	4.1

Таблица 3. Основные акцепторы в ZnTe и характерная величина электрон-фононного взаимодействия

Энергия активации акцептора, meV	Линия излучения, eV (тип рекомбинации)	Фактор Хуанга-Риса S , arb.units	Интерпретация
51	2.335 (DA)	0.04	Неизвестен
60.6	2.3335 (eA)	0.04	Li _{Zn} [5]
	2.323 (DA)		
62.5	2.3318 (eA)	0.04	Na _{Zn} [5]
	2.322 (DA)		
63.5	2.3308 (eA)	< 0.01	P _{Te} [5]
	96		
146	2.283 (DA)	0.8	Cu _{Zn} или самоактивационная полоса [6]
	177		
200	2.236 (DA)	?	Y1 [7]
	220		
240	2.195 (eA)	< 0.01	Y2 [7]
	273		
692	2.174 (eA)	< 0.005	O _{Te} , Z ^{0/-}
	1.702 (eA)		
	1.688 (DA)		

* Данные настоящей работы.

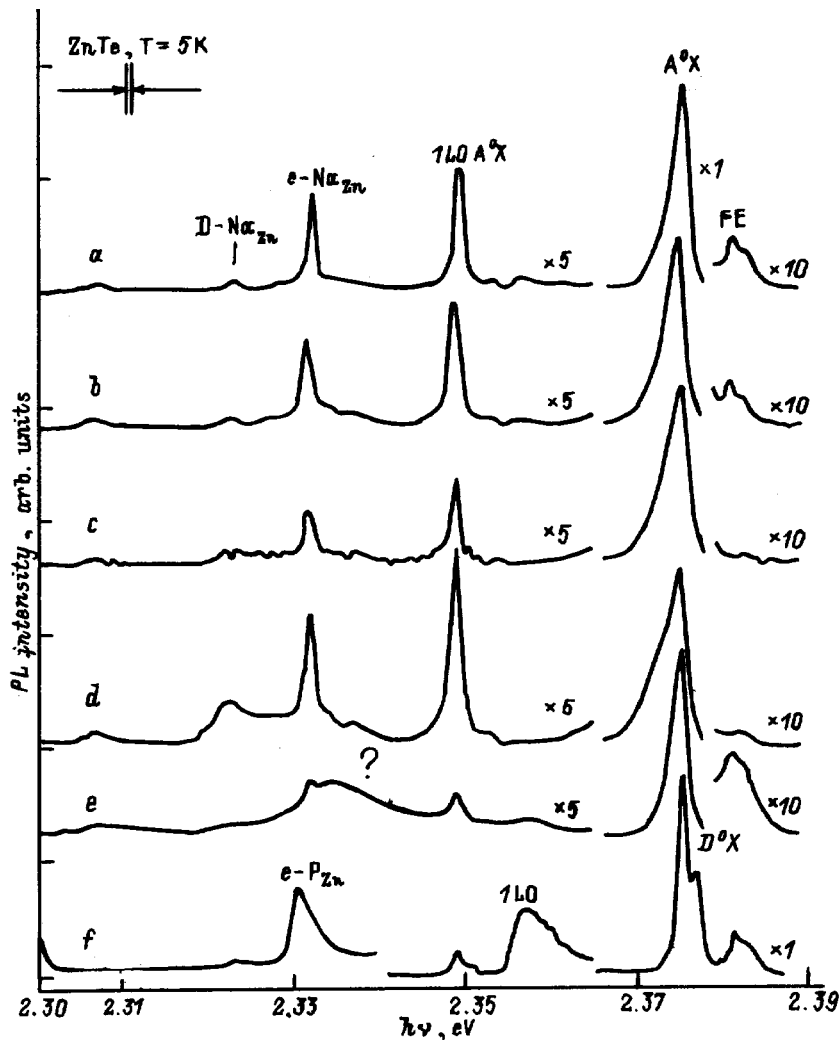


Рис. 3. Экситонный спектр поликристаллических образцов на разных стадиях очистки и после отжига в парах Zn. *a* — ZTS1, *b* — ZTO1, *c* — ZTO2, *d* — ZTO3H, *e* — ZTO3C, *f* — ZTO3Zn.

Легко видеть, что последовательные стадии очистки ZnTe приводят к эффективному уменьшению излучения как кислородного комплекса, так и мелкой примеси. Отметим, что на последней стадии очистки характерного излучения кислородного комплекса с серией фоновых реплик практически не наблюдается. Однако возникает другая широкая бесструктурная полоса в этом же диапазоне с максимумом 1.87 eV. По-видимому, эти полосы обусловлены различными по своему составу комплексами.

Несколько иначе, чем излучение кислородного комплекса, ведет себя излучение с глубоких ловушек 1.65 и 1.08 eV (табл. 2).

Излучение этих глубоких ловушек слабое. На начальных этапах очистки их интегральная интенсивность в 5 раз слабее интенсивности излучения кислородного комплекса. На последующих этапах очистки это соотношение тем не менее изменяется в пользу полос 1.65 и 1.08 eV. Этот эффект, по нашему мнению, связан с

быстрым распадом кислородного комплекса в результате очистки ZnTe. Известно, что полоса 1.65 eV обусловлена комплексом с участием донора, поскольку ее интенсивность заметно возрастает, так же как и интенсивность самоактивационной полосы в легированных донорами материалах [4]. Перераспределение интенсивностей полос вышеупомянутых комплексов, по-видимому, связано с падением концентрации мелких акцепторов и относительным увеличением доли донорных примесей.

Сам эффект появления изолированных донорных примесей легко прослеживается по появлению полос донорно-акцепторной рекомбинации с различными мелкими акцепторами (например, полос 2.322 eV в ZTO3H или 2.335 eV в ZTO3C, рис. 1, *c, d*). Более того, если исходные материалы ZTS1 и ZTO1 были весьма слабо компенсированы мелкими примесями (для них $N_A > N_{\text{deep}} \gg N_D$), то на последующих стадиях очистки компенсация мелкими примесями увеличивается ($N_A \geq N_D > N_{\text{deep}}$). На чрезвычайно слабую

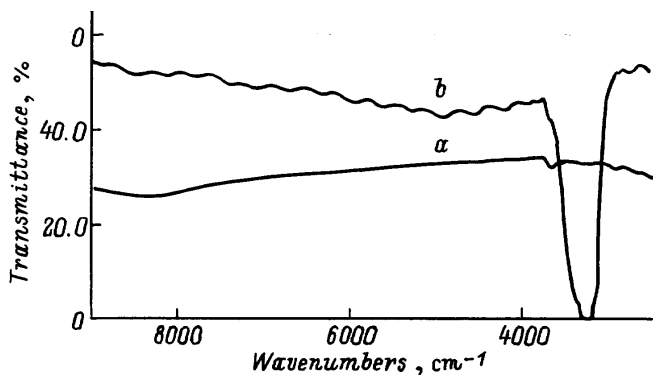


Рис. 4. Спектры пропускания в ИК-области поликристаллических образцов ZnTe до (а) и после (б) отжига в парах Zn.

степень компенсации мелкими донорами на первых этапах очистки указывает наличие в спектрах тонкой структуры линейчатого спектра донорно-акцепторной рекомбинации (наблюдается большая серия узких линий в диапазоне 2.29–2.32 eV на коротковолновом хвосте полосы донорно-акцепторной рекомбинации 2.283 eV, $E_A = 96$ meV). После появления дополнительных доноров линейчатый спектр пропадает, что объясняется случайным характером кулоновского взаимодействия в результате разброса по расстояниям между каким-либо донором и рекомбинирующей донорно-акцепторной парой.

По мере очистки соединения и распада комплексов, образованных уже при участии мелких акцепторных примесей, в спектрах фотолюминесценции появляются новые линии с их участием. Все переходы и энергии их активации приведены в табл. 3.

Сопоставляя данные, приведенные в табл. 3, с данными, опубликованными ранее для энергии активации мелких акцепторов в ZnTe, мы обнаружили целую серию новых линий, которые появляются на последних стадиях очистки. Если форма и характер излучения мелких акцепторов достаточно типичны для ZnTe, то новые относительно глубокие акцепторы имеют очень малый фактор Хуанга–Риса (табл. 3). Пожалуй, лишь для одного акцептора, 146 meV, характерно сильное электрон-фононное взаимодействие ($S \sim 0.8$). Мы полагаем, что появление линий мелких акцепторов в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции также является следствием распада глубоких межпримесных комплексов. В частности, мы интерпретируем известный кислородный комплекс ~ 1.9 eV как $O_{Te}-A$, где A — мелкий акцептор. Гашение излучения этой полосы должно приводить к появлению линий, связанных с изолированными мелкими акцепторами, что и наблюдается (рис. 3). Таким же образом может появиться и излучение изолированного O_{Te} . Эффект тонкой очистки ZnTe от кислорода мы оценивали как по гашению полосы кислородного комплекса, так и по содержанию кислорода в остатках шихты по данным масс-спектрометрического

анализа (LAMMA). Шихта, как правило, на первых стадиях очистки была обогащена кислородом ($\sim 1\%$). На последней стадии очистки концентрация кислорода в шихте стала на уровне разрешения этого метода.

Z-центр является глубоким центром во всех соединениях II–VI. В CdTe и ZnSe он образует уровни в верхней половине запрещенной зоны. В CdTe Z-центр имеет несколько зарядовых состояний: $+/0/-$. В работах [8–10] было показано, что Z-центр склонен образовывать комплексы с окружающими его примесями. Появление этого центра в спектрах фотолюминесценции CdTe связано с распадом комплексов в результате понижения концентрации остаточных примесей в процессе очистки соединения. Отличительными признаками этого центра в соединениях II–VI являются: 1) чрезвычайно слабый характер электрон-фононного взаимодействия; 2) малые значения полуширины линий излучения (FWHM до 3 meV); 3) высокий темп излучательной рекомбинации. В ZnTe мы также ожидали появление Z-центра на определенном этапе очистки материала. Однако при очистке Z-центр так и не был обнаружен ни по спектрам фотолюминесценции во всем диапазоне от 1.0 до 2.4 eV, ни по поглощению в области ближнего и дальнего ИК-диапазонов (рис. 4, а).

Излучение этого центра появилось лишь после отжига высокоочищенного материала в парах Zn при $T = 680^\circ\text{C}$ в течение 72 h (рис. 2). Две линии (1.702 и 1.688 eV) стали наиболее заметной особенностью в области излучения глубоких центров (FWHM ~ 4 meV). В результате такого отжига происходит сильное перераспределение примесей, что видно как по трансформации спектров низкотемпературной фотолюминесценции и ИК-поглощения, так и по изменению сопротивления материала. Последнее, по-видимому, связано с изменением положения химического потенциала. Если материал до отжига имел сопротивление $\sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ (p -тип), то после отжига сопротивление возросло на несколько порядков, однако инверсии типа проводимости не наблюдается. Мы связываем этот эффект с пиннингом уровня Ферми Z-центром. Следовательно, в отличие от CdTe и ZnSe в ZnTe уровни Z-центра находятся в нижней половине запрещенной зоны.

Сопоставив спектры фотолюминесценции с различным уровнем накачки, мы идентифицировали линию 1.702 eV как $e-Z^{0/-}$, а 1.688 eV — как $D^{0/+}-Z^{0/-}$, т.е. Z-центр проявляется в спектрах фотолюминесценции теллурида цинка как очень глубокий акцептор (с энергией связи 692 meV). Зная положение уровней Z-центра в CdTe, излучение второго зарядового состояния ($Z^{0/+}$) в ZnTe по аналогии мы ожидали в области среднего или дальнего ИК-диапазонов. На рис. 4 показан спектр ИК-пропускания ZnTe, снятый при 80 K до и после отжига в парах Zn. Если до отжига, как мы это уже отмечали, нет никаких особенностей в спектрах пропускания, то после отжига появляется новая мощная полоса поглощения ~ 0.41 eV (3300 cm^{-1}). Появление этой полосы поглощения лишь после отжига в парах Zn

и ее энергетическое положение, относительная узость этой полосы и отсутствие фоновых реплик в спектрах пропускания дали нам основание полагать, что мы видим проявление второго зарядового состояния Z-центра.

Почему излучение и поглощение Z-центра нам удалось наблюдать лишь после отжига в парах Zn? Чтобы ответить на поставленный вопрос, необходимо проанализировать изменения в оптических спектрах в результате отжига. Отжиг в парах цинка привел к сильной перестройке электронного спектра примесных состояний. В первую очередь, по спектрам низкотемпературной фотолюминесценции видно, что излучение, связанное с присутствием мелкого акцептора Na_{Zn} , после отжига практически не наблюдается (рис. 1, e). Линия 2.3318 eV ($e-Na_{Zn}$), которая прекрасно наблюдалась во всех образцах до отжига (рис. 1, a-d), исчезает. Мы связываем такой эффект с вытеснением щелочных металлов с подрешетки Zn в междоузлие в силу меньшей энтальпии образования Na_{Zn} (Li_{Zn} , K_{Zn}), чем Zn_{Zn} . В области излучения мелких акцепторов появляется полоса 2.3308 eV, связанная с P_{Te} . Ее интенсивность в 20 раз меньше. Она не наблюдалась в исходных образцах на фоне излучения Na. Наряду с увеличением интенсивности излучения свободных экситонов вблизи края поглощения наблюдается появление связанного экситона на нейтральных донорах 2.3772 eV (рис. 1, e). Заметим, что до отжига излучение с участием мелких доноров было едва заметным. Видны только чрезвычайно слабые полосы межпримесной DA-рекомбинации. Возникновению излучения доноров, по-видимому, способствовал распад комплекса 1.65 eV, в состав которого они входили, в результате отжига в парах Zn. Мы считаем, что последнее и было причиной появления изолированного Z-центра, т.е. Z-центр являлся составной частью комплекса, ответственного за излучение 1.65 eV. Наши эксперименты по легированию ZnTe различными донорами показали, что полоса 1.65 eV разгорается при легировании донорами III группы. Поэтому мы интерпретируем этот комплекс как $Z-D(III)_{Zn}$. Распад комплекса может быть связан с усилением диффузии доноров III группы или Z-центра и увеличением расстояния между ними при отжиге в парах Zn, когда создается градиент концентрации генерируемых вакансий (V_{Zn} , V_{Te}). Заметим одну очень важную особенность: воспроизвести появление Z-центра на недостаточно чистых или легированных материалах, а также при высоких температурах отжига не удается.

Такая взаимосвязь между появлением Z-центра в соединениях II-VI и распадом комплексов [8,9] является сильным аргументом против доминирующего в научной литературе мнения, что полоса 1.65 eV обусловлена собственными дефектами (A-центр: $V_{Zn}-D$). Безусловно, отжиг в насыщенных парах Zn должен был бы приводить к исчезновению A-центра. Но ничего, кроме уже отмеченного усиления излучения мелких доноров, наблюдаться не должно. С другой стороны, в результате отжига в парах Zn следует ожидать рост концентрации междоузельного цинка, если исходить из предположения, что

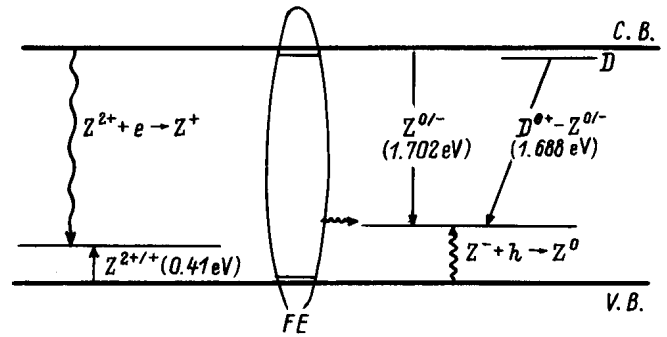


Рис. 5. Основные переходы, связанные с Z-центром. Сплошными линиями показаны переходы, которые видны в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции и пропускания. Волнистой линией показаны кулоновский захват на заряженные состояния и захват свободного экситона на нейтральный Z-центр.

основным дефектом является дефект Френкеля. Однако едва ли возможно говорить о существенной концентрации собственных дефектов в материалах, близких к стехиометрии в условиях низкотемпературного равновесного роста. Сильная взаимосвязь с эффектом очистки, скорее, указывает на то, что этот центр обусловлен основной неконтролируемой остаточной примесью. В наших экспериментах только две примеси (O и C) имели заметную концентрацию.

На рис. 5 показаны основные переходы, связанные с Z-центром. Сплошными линиями показаны переходы, которые видны в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции и пропускания. Заметим, что в спектрах пропускания нет никаких особенностей вблизи 0.7 и 1.7 eV. Это соответствовало бы забросу электрона из валентной зоны на нейтральный Z-центр и забросу электрона с Z^{-} в зону проводимости соответственно. Кроме того, как в спектрах фотолюминесценции, так и в спектрах пропускания нет никаких линий в диапазоне ~ 2.0 eV, что в первом случае соответствовало бы захвату электрона на заряженный Z^{+} -центр, а в последнем — забросу электрона с нейтрального Z^0 -центра в зону проводимости.

Тот факт, что при измерении спектров пропускания (в равновесных условиях) нет переходов, связанных с начальным нейтральным состоянием Z^0 , является указанием на его положительное зарядовое состояние. А переходы с рекомбинацией электронов на нейтральном Z^0 -центре возможны лишь при неравновесных условиях при измерении спектров фотолюминесценции.

Кроме того, измерения температурной зависимости гашения люминесценции этого центра, по-видимому, указывают на необходимость захвата свободных экситонов на Z-центр для наблюдения излучения ~ 1.7 eV. Для нас было полной неожиданностью, что эта линия гаснет чрезвычайно быстро с ростом температуры. Энергия термической активации составила всего лишь ~ 10 meV. Такое значение весьма близко к энергии активации свободного экситона в ZnTe.

Таблица 4. Основные характеристики Z-центра в соединениях II–VI

Материал	$Z^{2+/+}$	$Z^{0/+}$	$Z^{-/0}$	Фактор Хуанга–Риса S , arb. units	FWHM, meV
CdTe	$E_C - 1.2$ eV или $E_V + 0.41$ eV*	$E_C - 0.246$ eV или $E_V + 1.36$ eV	$E_V + 1.4$ eV или $E_C - 0.206$ eV	0.001	3
ZnTe	$E_C - 1.98$ eV или $E_V + 0.41$ eV*	?	$E_V + 0.692$ eV или $E_C - 1.702$ eV**	< 0.005	4
ZnSe	?	$E_C - 0.400$ eV или $E_V + 2.38$ eV	?	< 0.01	~ 10

* Данные настоящей работы, спектры пропускания.

** Данные настоящей работы, фотоллюминесценция.

Наше предположение сводится к следующему: для того чтобы в спектрах фотоллюминесценции возникла полоса ~ 1.7 eV, необходим захват двух электронов на Z^{2+} -центр. Первый электрон захватывается из зоны проводимости в условиях неравновесного возбуждения. Захват же второго неравновесного носителя и последующая рекомбинация происходят в результате связывания и диссоциации свободных экситонов на положительно заряженном Z-центре (Z^+). Этот эффект достаточно типичен для излучения Z-центра в вышеперечисленных соединениях II–VI. Характерно, что в спектрах возбуждения Z-центра, например в CdTe, в области свободных экситонов есть мощный максимум [3].

Еще одна интересная особенность наблюдается в экситонной части спектра, когда после отжига ZnTe в парах цинка возникают сильные каналы рекомбинации на Z-центре. Наблюдается мощное излучение лишь верхней поляритонной ветви свободных экситонов. Хотя механизм такого поведения к настоящему моменту нам не ясен, по-видимому, этот эффект также связан с захватом и диссоциацией свободных экситонов на Z-центре.

Полученные результаты дают основание сделать вывод, о том что в ZnTe, так же как в CdTe и ZnSe, наблюдается излучение Z-центра. Обнаружение и исследование свойств этого центра в высококачественных кристаллах ZnTe проводились впервые с помощью методов оптической спектроскопии. Его положение в нижней половине запрещенной зоны ZnTe создает трудности в получении образцов этого материала электронного типа. Z-центр наблюдается в спектрах фотоллюминесценции и ИК-пропускания только в высококачественных материалах при низкотемпературном росте в условиях, близких к стехиометрии. Это излучение имеет одинаковые особенности в ряде соединений II–VI (высокий темп рекомбинации, узкие линии излучения, чрезвычайно слабое электрон-фононное взаимодействие), однако положение уровней в запрещенной зоне и характерное зарядовое состояние сильно отличают ZnTe от CdTe и ZnSe. Данные по излучению Z-центра сведены в табл. 4. Как правило, Z-центр возникает в материалах после распада различ-

ных комплексов и пропадает при легировании материала примесями с образованием тех же самых комплексов. Мы полагаем, что этот центр создает основные компенсирующие глубокие уровни и является очень важной примесью, участвующей в образовании комплексов. Сопоставляя данные химического анализа с оптическими спектрами, мы сделали вывод, о том что этот центр обусловлен присутствием на подрешетке металлоида изолированной изовалентной примеси — кислорода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 95-02-3586a и 97-02-17747).

Список литературы

- [1] J.L. Merz. Phys. Rev. **176**, 3, 96 (1968).
- [2] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, В.В. Калинин, Е.Е. Онищенко. ФТТ **38**, 6, 1728 (1996).
- [3] S. Medvedieff, Yu. Klevkov, A. Kvit, A. Perestoronin, V. Bagaev, A. Plotnikov, A. Karuzskii. J. Cryst. Growth, in press.
- [4] Y. Hishida, T. Toda, T. Yamaguchi. J. Cryst. Growth **117**, 1–4, 396 (1992).
- [5] P.J. Dean, H. Venghaus, J.C. Pfister, B. Schaub, J. Marine. J. Lumin. **16**, 363 (1978).
- [6] Y. Biao, M. Azoulay, M.A. George, A. Burger, W.E. Collins, E. Silberman, C.-H. Su, M.E. Volz, F.R. Sofran, D.C. Gillies. J. Cryst. Growth **138**, 219 (1994).
- [7] A. Naumov, K. Wolf, T. Reisinger, H. Stanzl, W. Gebhardt. J. Appl. Phys. **73**, 2581 (1993).
- [8] A.V. Kvit, Y.V. Klevkov, S.R. Oktyabrsky, B.G. Zhurkin. Mat. Sci. Eng. **B26**, 1 (1994).
- [9] A.V. Kvit, Yu.V. Klevkov, S.R. Oktyabrsky, B.G. Zhurkin. Semicond. Sci. Technol. **9**, 1805 (1994).
- [10] A. Gukasyan, A. Kvit, Yu. Klevkov, S. Oktyabrsky. Solid State Commun. **97**, 10, 897 (1996).