

# Фотолюминесценция кристаллического ZnTe, выращенного при отклонении от термодинамического равновесия

© В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, В.В. Зайцев, В.С. Кривобок

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

E-mail: багаев@lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 29 июня 2004 г.)

Кристаллические текстурированные и столбчатые структуры, а также игольчатые монокристаллы ZnTe синтезированы из паровой фазы и в расплаве теллура при отклонении условий роста от равновесных. Исследования методами низкотемпературной фотолюминесценции и рентгеноструктурного анализа показали, что полученные образцы обнаруживают высокое структурное совершенство, однородное распределение примесей и слабое взаимодействие с дефектами кристаллической структуры. При заметной остаточной концентрации донора в замещенном состоянии в этих структурах удалось выявить эффект рассеяния поляритонов на нейтральных донорах. Показано также, что для неравновесных условий роста типично появление в спектре переходов, не характерных для равновесных кристаллов. Измерения температурных зависимостей спектров люминесценции и зависимостей от уровня возбуждения, а также различные условия отжига позволили сделать предварительные заключения о природе этих переходов.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-17392, 03-02-16854, 04-02-17078, а также грантом поддержки ведущих научных школ 1923.2003.2.

## 1. Введение

ZnTe считается одним из перспективных материалов современной оптоэлектроники. Однако существуют ограничения возможностей его практического применения в приборостроении, связанные с так называемой проблемой самокомпенсации, которая препятствует созданию материала *n*-типа даже при умеренном легировании. В настоящее время существует ряд моделей самокомпенсации [1–4], основанных, как правило, на взаимодействии в процессе роста кристалла собственного дефекта решетки и донорной примеси с образованием комплексов сложной природы. Естественно, что процесс возникновения такого комплекса на первой стадии заключается в образовании разнесенной пары донор–компенсирующий дефект и лишь затем их объединении в комплекс в результате диффузии (установление внутреннего равновесия за длительное время роста и охлаждения кристалла до комнатных температур). Предлагаемые модели компенсации дают возможность предположить, что при достаточно больших скоростях роста диффузия компонентов, образующих комплекс, становится малоэффективной. В этом случае донор и компенсирующий дефект будут находиться в основном в разнесенном состоянии. Реализация неравновесных условий, необходимых для возникновения подобных эффектов, представляет также интерес и с другой точки зрения. Как показано в работах [5–7], в случае роста кристалла из паровой фазы при достаточно больших пересыщениях может иметь место изменение морфологии, заключающееся, например, в смене ростовых плоскостей, что приводит в свою очередь к изменению механизма встраивания примеси в решетку, смене типа „лидирующего“ структурного дефекта решетки и т. д. Та-

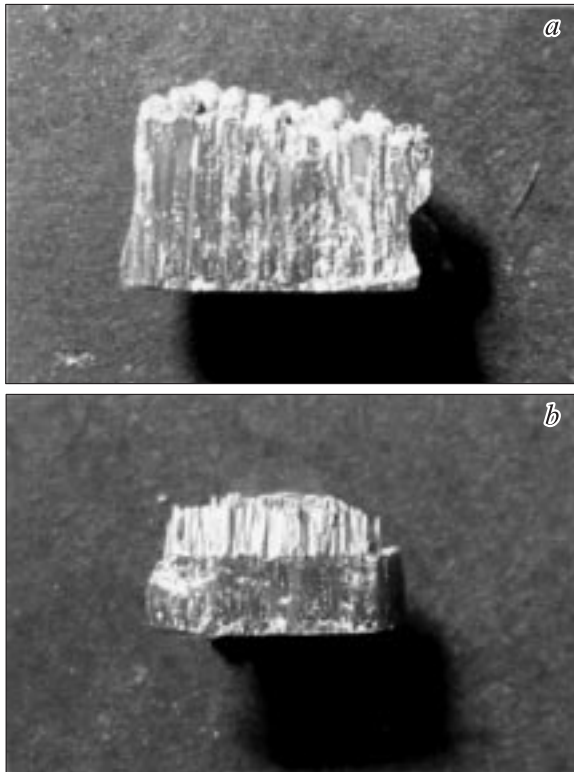
ким образом, исследование ZnTe, полученного в неравновесных условиях, представляется полезным как для выяснения механизма самокомпенсации, так и с точки зрения технологии получения материала с существенно иными свойствами.

В данной работе проведено исследование методом низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) нелегированных кристаллов ZnTe, полученных из паровой фазы методом свободной кристаллизации и из жидкого теллура по механизму пар–жидкость–кристалл [8] при отклонении условий роста от равновесных. Кроме того, исследовано влияние различных режимов отжига на спектры ФЛ полученных поликристаллов. В результате обнаружен ряд интересных особенностей, характерных для неравновесных условий роста.

Статья построена следующим образом. В разделе 2 описываются технология роста кристаллов и методика эксперимента. В разделе 3 приводится общая характеристика спектров ФЛ образцов серий Z6V и Z6L. Раздел 4 посвящен обсуждению полученных результатов, в нем рассматриваются эффекты, связанные с влиянием донорной примеси, и приводятся результаты исследования двухзарядного акцептора в Z6L.

## 2. Технология и методика эксперимента

Нелегированные кристаллиты ZnTe различной формы и направлений были выращены в жидком теллуре при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$  по механизму пар–жидкость–кристалл (серия Z6L). В кварцевую ячейку цилиндрической формы с жидким теллуrom массой 150 g, находящуюся при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$  ( $P_{\text{Te}} \sim 30\text{--}35$  Torr),



**Рис. 1.** Фотографии текстуры  $ZnTe$  с направлением роста  $[111]$ , оканчивающейся шапками из более мелких кристаллитов (*a*), и структуры  $ZnTe$  с морфологическим переходом, связанным с изменением пересыщения на фронте кристаллизации (*b*).

подавался непрерывный поток паров цинка из отдельной ячейки, находящейся при температуре  $\sim 720^\circ\text{C}$  ( $P_{\text{Zn}} \sim 80 \text{ Torr}$ ). Обе ячейки размещались в кварцевом реакторе, процесс роста проходил в динамическом вакууме. Исходные компоненты, используемые в этом процессе, подвергались предварительной очистке методом вакуумной дистилляции. Процедура роста кристаллитов занимала около 50–60 min до полного расхода компонентов. Наблюдаемые переходы в структурообразовании  $ZnTe$ , касающиеся направления свободного роста кристаллитов и их скорости, связаны, как мы полагаем, с переменной величиной пересыщения по мере расхода объемной фазы теллура при образовании соединения  $ZnTe$ , а также с нарушением устойчивости жидкой фазы вследствие концентрационных и термических флуктуаций непосредственно перед фронтом кристаллизации. Поскольку толщина раствора теллура в сечении при указанной конструкции ячейки представляет собой сегмент с максимальной высотой до 5 mm, структурообразование  $ZnTe$  в различных сечениях имеет некоторые особенности.

На рис. 1 представлены фотографии фрагментов структуры  $ZnTe$  из разных сечений сегмента. Предварительные исследования направления роста (методом рентгеноструктурного анализа) и люминесцентных

свойств  $ZnTe$  проводились для фрагмента, показанного на рис. 1, *a*. На дифрактограмме перпендикулярно направлению роста образцов наблюдались рефлексы одной серии ( $[111]$ ,  $[222]$ ,  $[333]$ ) от  $ZnTe$  и слабый рефлекс  $[003]$  от  $Te$ . На основании этого можно сделать вывод, что средняя часть сегмента состоит исключительно из волокон  $[111]$ , которые могут слегка отклоняться от нормали к ростовой поверхности в сторону потока  $Zn$ . Присутствие небольшого количества  $Te$  с ориентацией его базисной плоскости параллельно поверхности пленки и отсутствие других рефлексов свидетельствуют об ориентированном вхождении теллура по границам кристаллитов  $ZnTe$ . Попытка точного определения эпитаксиального соотношения между  $ZnTe$  и  $Te$  оказалась неудачной из-за малой концентрации теллура. В этом же процессе на торцевой стенке ячейки теллура были получены игольчатые кристаллы (серия  $Z6V$ )  $ZnTe$ , которые формировались из паровой фазы в результате химической реакции компонентов.

Измерения спектров ФЛ проводились в парах  $He$  в интервале температур от 5 до 45 К. Источником оптического возбуждения служил аргоновый лазер с линиями возбуждения  $5145 \text{ \AA}$  (2.41 eV) и  $4880 \text{ \AA}$  (2.54 eV). Размер пятна возбуждения составлял  $\sim 100 \mu\text{m}$ . Спектр анализировался при использовании двойного монохроматора ДФС-24 с разрешением не хуже 0.1 meV. Сигнал с фотоумножителя регистрировался с помощью счета фотонов.

### 3. Результаты эксперимента

3.1. Фотолюминесценция образцов, полученных из паровой фазы (серия  $Z6V$ ). Спектр ФЛ кристалла серии  $Z6V$  приведен на рис. 2, *a*. Отметим, что образцы данной серии имеют высокий квантовый выход ФЛ и, кроме того, спектр обладает практически идеальной повторяемостью для разных кристаллитов.

Вкратце остановимся на обозначениях переходов, наблюдаемых в спектре. Последние удобно разделить на собственное излучение; излучение, связанное с примесями замещения; излучение, обусловленное комплексными дефектами, и фоновые ( $LO$ ) повторения линий люминесценции. Сложная структура, наблюдаемая в области свободного экситона, может быть интерпретирована в рамках поляритонной концепции, учитывающей вырождение валентной зоны. Как известно, в этом случае спектр формируется из излучения нижней ( $LP$ ), верхней ( $UP$ ) и промежуточной ( $MP$ ) поляритонных ветвей [9]. Наблюдаемое при этом расщепление в излучении нижней поляритонной ветви обусловлено наличием нейтрального донора.

В образцах серии  $Z6V$  излучение, связанное с изолированными примесями замещения, проявляется в виде переходов зона-примесь ( $e-A$ ), излучения донорно-акцепторных пар ( $DA$ ) и излучения экситонно-примесных комплексов. Наиболее яркая линия ФЛ в образцах

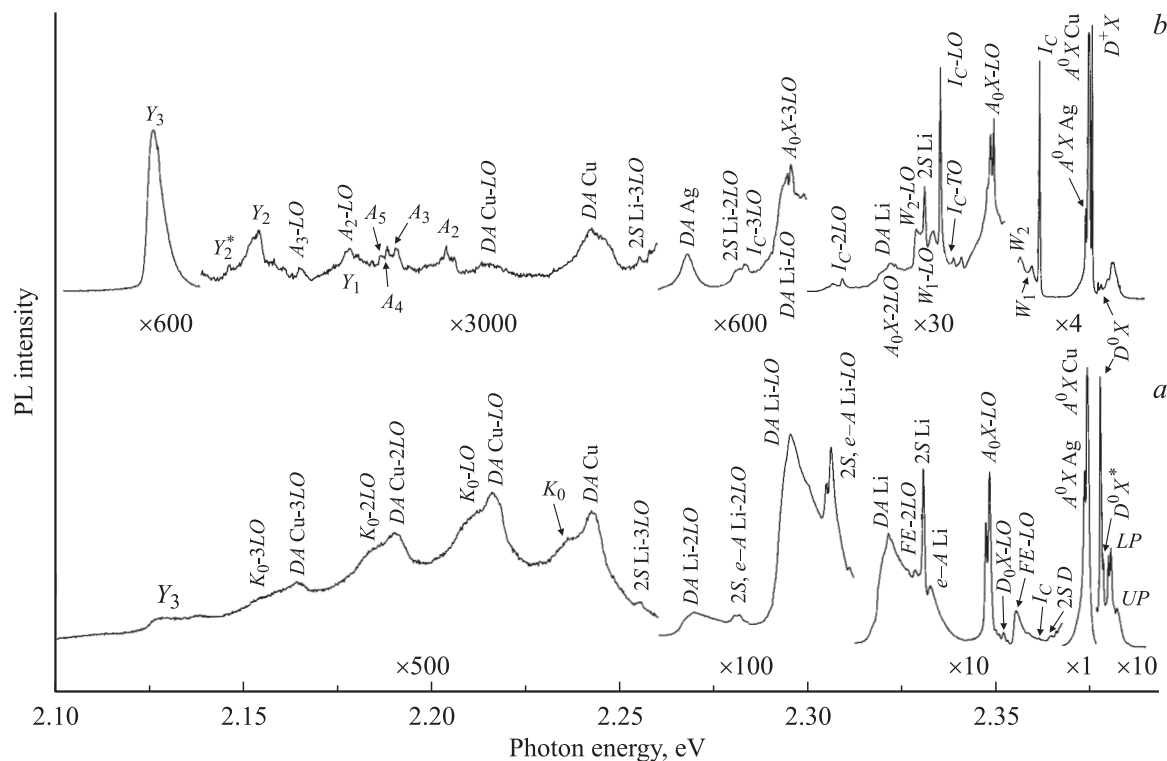


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов серий Z6V (a) и Z6L (b).

Z6V ( $A^0X$ ) соответствует оптическому переходу, при котором после аннигиляции связанного на нейтральном акцепторе экситона локализованная дырка остается в основном состоянии. Двухдырочные (ТН) переходы, возникающие в более длинноволновой части спектра, соответствуют процессам, при которых локализованная дырка после аннигиляции экситона оказывается в одном из возбужденных состояний. Везде далее для них использовано обозначение  $|F\rangle A$ , где  $F$  отвечает возбужденному состоянию дырки,  $A$  представляет собой примесь замещения (например,  $3S_A \text{Li}$ ). Классификация возбужденных состояний приведена в соответствии с теоретической работой [10]. В случае экситона, локализованного на нейтральном доноре, имеет место сходная картина: основная линия  $D^0X$  и серия двухэлектронных (ТЕ) переходов, обозначения которых аналогичны обозначениям двухдырочных переходов с той лишь разницей, что под  $|F\rangle$  понимается возбужденное состояние электрона.

В спектре ФЛ Z6V четко проявляются два основных акцептора в замещенном состоянии: Li и Cu. Однако линия  $A^0X$  имеет дублетную структуру, наиболее интенсивный пик которой ( $\sim 2.3749 \text{ eV}$ ) совпадает в пределах погрешности с положениями  $A^0X$  для Li и Cu. Второй, менее интенсивный пик ( $\sim 2.3740 \text{ eV}$ ) совпадает с  $A^0X$  для Ag и так называемого  $k$ -акцептора [11]. Однако каких-либо дополнительных признаков присутствия Ag и  $k$ -акцептора (соответствующих ТН- или DA-переходов) не обнаружено.

На наличие донорной примеси (предположительно  $\text{Cl}_{\text{Te}}$ ) в замещенном состоянии указывают линии  $D^0X$  ( $2.3779$ ),  $D^0X^*$  ( $2.3785$ ) [12], а также ТЕ- и DA-переходы. Заметная концентрация донора в замещенном состоянии и неплохое качество кристаллической решетки позволили обнаружить ряд интересных особенностей при взаимодействии поляритона с нейтральным донором, которые обсуждаются в разделе 4.1.

Слабый переход ( $I_C$ ) в районе  $2.3619 \text{ eV}$  соответствует основной линии экситона, локализованного на двухзарядном акцепторе [13]. Регистрация данного перехода типична для кристаллов, полученных при отклонении условий роста от равновесных. В длинноволновой части спектра Z6V (рис. 3) присутствует излучение, связанное с изоэлектронной примесью —  $\text{O}_{\text{Te}}$  — и комплексом  $K_0$ ,

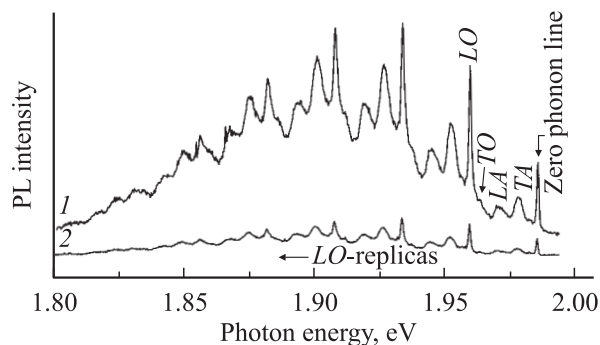


Рис. 3. Излучение Z6V (1) и Z6L (2) в области кислорода.

в состав которого входит вакансия Zn [14] (рис. 2, *a*). Отметим также отсутствие в Z6V характерных для ZnTe линий, связанных с протяженными дефектами. Возможно, исключение составляет лишь слабая линия  $Y_3$ , более подробный анализ которой приведен в разделе 3.2.

3.2. Фотолюминесценция образцов, синтезированных в жидком Te по механизму пар–жидкость–кристалл (серия Z6L). В спектре этих поликристаллов наблюдаются изменения интегральной интенсивности ФЛ по высоте структуры, а также незначительные изменения относительной интенсивности в отдельных линиях. Отметим, что в среднем интенсивность ФЛ в краевой части спектра кристаллов Z6L в 4 раза меньше, чем интенсивность Z6V.

Спектр поликристалла Z6L приведен на рис. 2, *b*. В первую очередь в данном случае представляет интерес появление нестандартной структуры в районе линий  $A^0X$  и  $D^0X$ . Две длинноволновые компоненты ( $\sim 2.3740$  и  $\sim 2.3750$  eV) — линии  $A^0X$  для Ag и совокупность линий  $A^0X$  для Cu, Li, которые спектрально не разрешаются. Наличие указанных примесей подтверждается регистрацией соответствующих DA-переходов и, кроме того, ТН-переходов для Li. Две коротковолновые компоненты ( $\sim 2.3779$  и  $\sim 2.3785$  eV), как и в Z6V, представляют собой линии  $D^0X$  и  $D^0X^*$ . Присутствие нейтрального донора подтверждается также появлением слабого ТЕ-перехода и провалом в спектре поляритонной люминесценции (в некоторых местах при слабой интенсивности линии  $D^0X$  провал переходит в особенность), связанным с рассеянием поляритона на нейтральном доноре.

Наибольший интерес представляет достаточно интенсивная узкая линия в районе  $\sim 2.3760$  eV. Мы интерпретировали ее как переход, соответствующий рекомбинации экситона, локализованного на заряженном доноре. Особенности спектров ФЛ и факторы, свидетельствующие в пользу данной интерпретации, рассмотрены подробно в разделе 4.2.

Яркая линия ( $I_C$ ) в районе 2.3619 eV, две широкие полосы  $W_1$  и  $W_2$ , а также серия длинноволновых сателлитов  $A_2$ – $A_5$  обусловлены рекомбинацией экситона, связанного на двухзарядном акцепторе, что типично для неравновесных ростовых процессов, проходящих при избытке Te.

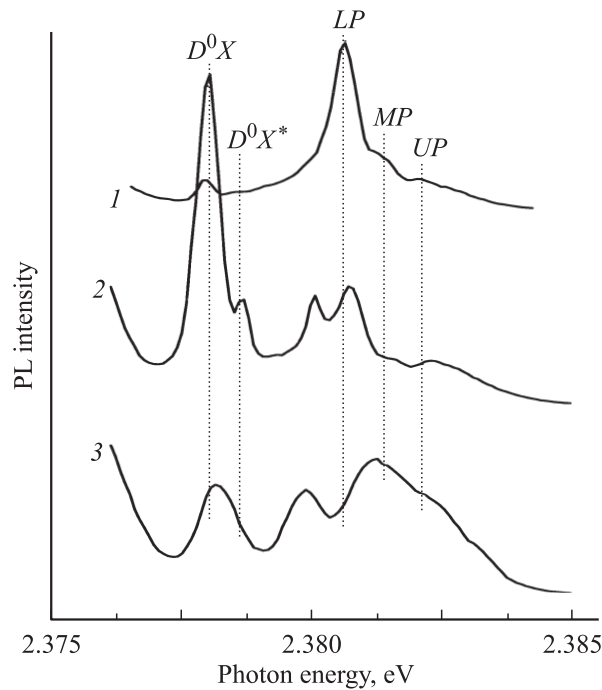
Отметим, что в отличие от Z6V в спектрах кристаллов Z6L имеются широкие полосы  $Y_1, Y_2$ . В ряде работ [15–17] показана связь соответствующих переходов с протяженными дефектами, которыми являются дислокации. В рассматриваемых образцах причиной возникновения  $Y_1, Y_2$  могут быть границы зерен (отсутствующие в монокристаллических Z6V). Остановимся подробнее на линии  $Y_3$  ( $\sim 2.126$  eV), наблюдавшейся нами в менее явном виде в других неравновесных кристаллах и отсутствующей в кристаллах, полученных в квазиравновесных условиях. Интенсивность ФЛ, связанной с данным переходом, имеет тенденцию достаточно быстро убывать со временем (за несколько минут интенсивность ФЛ падает

в несколько раз). Процесс при этом имеет обратимый характер, и после снятия возбуждения сигнал быстро восстанавливается. Кроме того, наблюдается достаточно быстрое гашение указанной линии с температурой (сигнал практически отсутствует при температуре  $T \sim 30$  K). Для кристаллов, полученных при отклонении от равновесия, данная линия практически не чувствительна к отжигам в вакууме и низкотемпературным отжигам ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) в цинковой атмосфере, однако при отжиге Z6L в парах Zn при  $T = 820^\circ\text{C}$  она полностью исчезает. Мы предполагаем, что линия  $Y_3$  связана с образованием соединения другой фазы (в основном на естественной ростовой поверхности, что объясняет высокий квантовый выход этой полосы в случае Z6L), однако для выяснения точной природы данного перехода необходимы дальнейшие исследования. Отметим, что линии  $Y_3, Y_2, Y_1$  имеют нулевой фактор Хуанга–Риса, что не характерно для состояний, обусловленных точечными дефектами.

## 4. Обсуждение результатов

4.1. Рассеяние медленного поляритона на нейтральном доноре. Как отмечалось выше, неравновесный рост кристалла из паровой фазы (серия Z6V) позволяет достичь заметной остаточной концентрации нейтрального донора в замещенном состоянии. Данный факт, а также высокое структурное совершенство кристаллической решетки позволили наблюдать взаимодействие так называемых медленных экситоноподобных поляритонов с нейтральными донорами. В работе [18] подобные эффекты наблюдались в люминесценции нелегированных эпитаксиальных пленок GaAs с разной остаточной концентрацией доноров. Для GaAs, как известно, ситуация аналогична ZnTe: близкие значения  $E_{EX}, E_D \ll E_A, m_{hh}/m_e \sim 5$  и  $R_{EX} \sim R_D \gg R_A$ , где  $E_A, R_A$  — энергия связи и радиус локализации дырки на акцепторе,  $E_D, R_D$  — энергия связи и радиус локализации электрона на доноре,  $R_{EX}$  — боровский радиус экситона. Таким образом, приведенные в [18] механизмы упругого рассеяния экситонов на нейтральных примесях в ZnTe и GaAs могут иметь сходный характер. Для GaAs было показано, что сечение упругого рассеяния медленного (кинетическая энергия  $\sim 0.1$  meV) экситона на доноре более чем на порядок превосходит сечение рассеяния на акцепторе. При достаточной концентрации донора длина диффузии медленного экситоноподобного поляритона сильно уменьшается, и в спектре собственной ФЛ вблизи дна экситонной зоны возникает провал.

Фрагмент спектров ФЛ различных кристаллов ZnTe в области излучения поляритонов приведен на рис. 4. В кристалле с малым содержанием доноров (кривая 1) наблюдается триплетная структура, связанная с проявлением излучения трех поляритонных ветвей [9]. В кристалле Z6V при возбуждении квантом 2.54 eV (кривая 2) собственное излучение также состоит из



**Рис. 4.** Спектры ФЛ кристалла с малым содержанием доноров (возбуждение 4880 Å) (1), кристалла Z6V (возбуждение 4880 Å) (2) и мелкокристаллической (размер кристаллита несколько  $\mu\text{m}$ ) структуры (возбуждение 5145 Å) (3).

трех поляритонных ветвей, однако в области излучения нижней ветви возникает провал. Такая структура собственной ФЛ не может быть связана с появлением дополнительных особенностей на дисперсионных кривых Z6V, так как провал возникает и в излучении нетермализованных поляритонов. Кривая 3 представляет собой излучение мелкокристаллической структуры при возбуждении квантом 2.41 eV, что выше дна экситонной зоны примерно на величину энергии LO-фонона. Кроме того, размер кристаллитов (несколько  $\mu\text{m}$ ) соизмерим по нашим оценкам с длиной диффузии, соответствующей термализации поляритона на акустических фононах. Таким образом, населенности поляритонных состояний в данном случае не термализованы, что и отражается в ФЛ поляритонов.

Отметим, что особенность, наблюдаемая в бесформенной линии, отсутствует в LO-повторении поляритонов. Таким образом, в реальной населенности поляритонных состояний внутри кристалла указанный провал отсутствует. Данный факт подтверждает упругий характер рассеяния поляритонов. При этом малая длина свободного пробега медленных поляритонов в случае такого рассеяния сильно уменьшает длину их диффузии и повышает вероятность их локализации внутри кристалла. Жесткая корреляция провала с концентрацией именно нейтральной донорной примеси (последняя определяется просто по интенсивности линий  $D^0X$ - и TE-переходов) во всех исследуемых кристаллах и отсутствие подобных эффектов для каких-либо других

наблюдаемых нерегулярностей кристаллической решетки (акцепторные примеси, комплексные дефекты и т.д.) позволяют сделать вывод, что указанное рассеяние происходит, как и в случае GaAs, на нейтральном доноре.

Приведенные спектры позволяют оценить сечения рассеяния поляритона на доноре вблизи минимума групповой скорости последнего. Как известно, излучение разнесенных донорно-акцепторных пар (в данном случае бесфононные линии  $\sim 2.243$  eV для Cu и  $\sim 2.322$  eV для Li) дает возможность оценить концентрацию примеси [19]. В данном случае на основе результатов [19] возможна оценка сверху концентрации нейтральных доноров, которая составляет  $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . В рамках рассмотренной модели для появления в спектре ФЛ провала необходимо, чтобы длина свободного пробега поляритона  $L_p$  вблизи минимума групповой скорости была соизмерима с глубиной поглощения возбуждающего света (4880 Å) либо меньше ее. Таким образом, для оценки сечения  $\sigma$  снизу имеем

$$L_p \sim 1/n\sigma \sim 0.3 \mu\text{m},$$

$$\sigma \sim 1/nL_p \sim 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \sim \pi R_{\text{EX}}^2.$$

4.2. Экситон, локализованный на заряженном доноре. Достаточно большой интерес с точки зрения наличия донорной примеси представляет яркая линия  $D^+X$ , наблюдавшаяся для кристалла Z6L в районе  $\sim 2.3760$  eV. Известно [11], что вблизи указанного значения находятся  $h$ -D-переход (дырка из валентной зоны аннигилирует с электроном, связанным на доноре) и переход, обусловленный возбужденным состоянием экситона, локализованного на атоме меди  $A^0X^*$  Cu. Однако в данном случае такая интерпретация противоречит ряду особенностей этой линии (малая полуширина  $\sim 0.3$  meV и большая интенсивность) и ее температурной зависимости (рис. 5). Интенсивность возбужденного состояния  $A^0X^*$  Cu по сравнению с интенсивностью  $A^0X$  Cu должна экспоненциально расти с повышением температуры [11]. Указанная линия обсуждается в работе [20], где исследовались эпитаксиальные пленки, легированные Cl, выращенные на подложке ZnTe. В случае Z6L эта линия, по-видимому, также может определяться  $\text{Cl}_{\text{Te}}$  в связи с присутствием атомов Cl в исходных компонентах; кроме того, как показано в [21], встраивание хлора в решетку более эффективно при избытке Te. Связь данной примеси с подрешеткой теллура подтверждается также влиянием отжига на указанный переход. На рис. 6, a приведены спектры кристаллов Z6L в соответствующей области до отжига, после отжига при  $T = 820^\circ\text{C}$  в парах Zn в течение 72 h и после отжига в вакууме при  $500^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 5$  h. Видно, что отжиг в парах Zn практически не влияет на указанный переход, в то время как короткий отжиг в вакууме приводит к исчезновению рассматриваемой линии, существенно не меняя при этом спектр с участием примеси в цинковой подрешетке ( $A^0X$ , TH-переход).



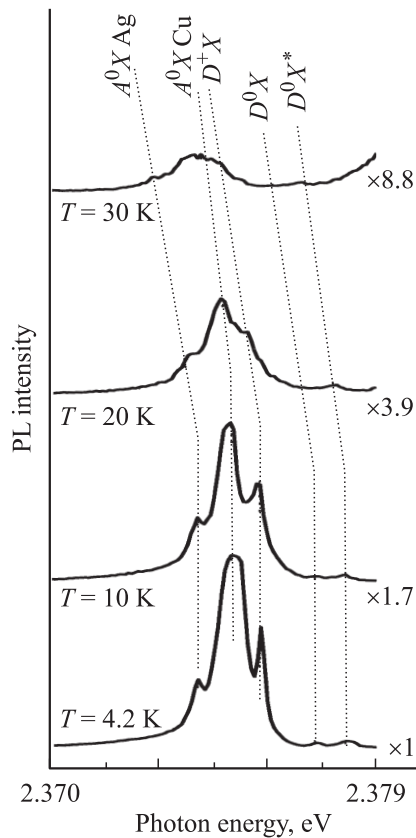


Рис. 5. Температурная зависимость линии  $D^+X$ .

Как известно,  $\text{Cl}_{\text{Te}}$  является в  $\text{ZnTe}$  мелким донором [22]. Температурная зависимость обсуждаемого перехода, приведенная на рис. 5, показывает, что соответствующий центр должен представлять собой связанный экситон. В связи с этим в работе [21] данный переход был предварительно интерпретирован как  $D^0X$  [Cl]. Мы интерпретировали этот переход как  $D^+X$  [Cl] (экситон, локализованный на заряженном доноре). В отличие от экситонов, локализованных на заряженных акцепторах, экситон, локализованный на доноре, должен быть стабильным в  $\text{ZnTe}$ , так как  $\nu = m_{hh}/m_e \sim 5$ , что превышает известные теоретические значения  $\nu$ , при которых соответствующий комплекс не стабилен. Кроме того, линия  $D^+X$  устойчиво регистрируется в родственном соединении  $\text{CdTe}$  [23]. Косвенным подтверждением этой гипотезы являются следующие факты.

1) Отсутствие каких-либо новых спутников, принадлежащих данному центру, например ТЕ-переходов, относящихся к рассматриваемой линии.

2) Зависимость интенсивности данной линии от мощности возбуждения (рис. 6, б). Интенсивности линий  $A^0X$  и  $D^0X$  убывают быстрее при уменьшении интенсивности возбуждения, чем в случае  $D^+X$ , в связи с тем, что при отсутствии возбуждения доноры и мелкие акцепторы (Li) находятся в основном в заряженном состоянии и образование экситонно-примесного комплекса в отличие от комплекса, соответствующего  $D^+X$ , носит двухступенчатый характер.

3) Отсутствие влияния линии  $D^+X$  на поляритонную люминесценцию, что, как отмечалось выше, не характерно для мелких доноров в нейтральном состоянии.

Одной из проблем при интерпретации данной линии является необходимость существования глубокого компенсирующего акцепторного уровня. Такой уровень может быть связан с двухзарядным акцептором (см. раздел 4.3), который, как и  $D^+X$ , ярко проявляется в  $Z6L$ .

4.3. Двухзарядный акцептор. В спектре ФЛ практически всех наших образцов, полученных в условиях существенного отклонения от равновесия, присутствует в той или иной степени серия переходов, обусловленная двухзарядным акцептором [13]. Интенсивная линия ( $I_C$ ) в районе 2.3619 eV, регистрируемая как в спектре ФЛ, так и в спектрах поглощения, соответствует аннигиляции экситона, связанного на таком акцепторе. В результате аннигиляции дырки, локализованные на акцепторе, остаются в основном состоянии. Как правило, она сопровождается двумя достаточно широкими спутниками  $W_1$  и  $W_2$ . В [13] показано, что состояние системы с  $n = 1$  расщепляется по  $J$  на два подуровня с  $J = 0$  ( $\Gamma_1$ ) и  $J = 2$ , последний из которых под воздействием кристаллического поля расщепляется на состояния  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_5$  ( $\Gamma_i$  — неприводимые представления группы решетки). Таким образом, триплетная структура  $I_C$ ,  $W_1$ ,  $W_2$  определяется наличием трех подуровней в конечном состоянии системы, нижним из которых является  $\Gamma_3$ . В длинноволновой части спектра наблюдается также серия спутников ( $A_2$ – $A_5$ ), которая может быть интерпретирована на основе представлений о „двухдырочных переходах“. Эта

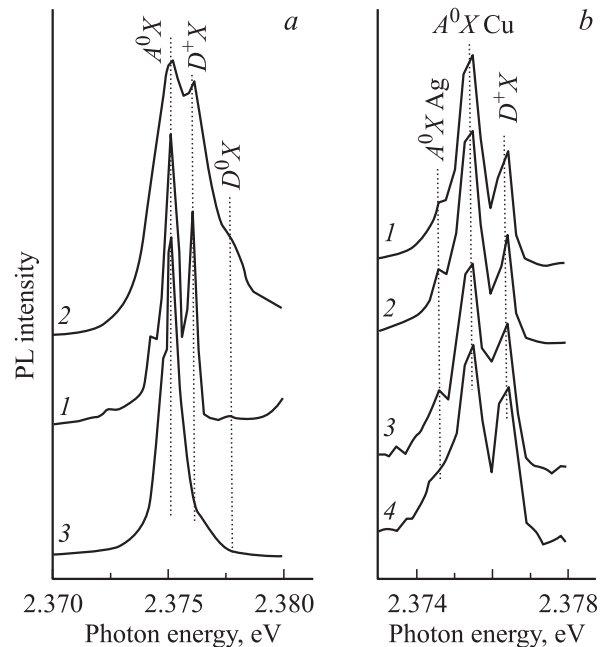


Рис. 6. а) Влияние отжига на ФЛ линии  $D^+X$ . 1 — исходный кристалл, 2 — отжиг в парах Zn при  $T = 820^\circ\text{C}$  в течение 72 h; 3 — отжиг в вакууме при  $T = 500^\circ\text{C}$  в течение 5 h. б) Зависимость относительной интенсивности линий  $D^+X$  и  $A^0X$  от мощности возбуждения (1 — 400, 2 — 55, 3 — 15, 4 —  $1 \text{ W/cm}^2$ ).

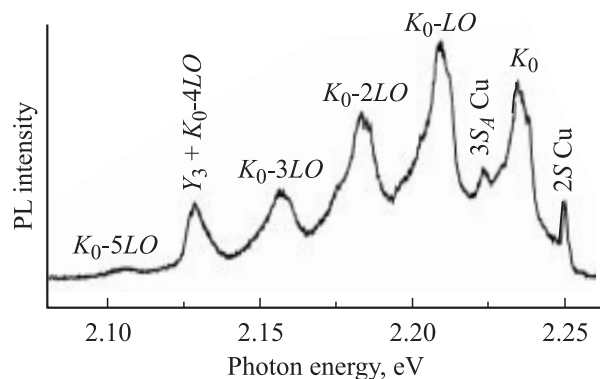


Рис. 7. Излучение, связанное с комплексом  $K_0$  после отжига Z6L в вакууме при  $T = 500^\circ\text{C}$  в течение 5 h.

серия позволяет оценить энергию основного состояния акцептора  $E = 180 \pm 2 \text{ meV}$ .

В работе [24] ФЛ, связанная с указанным выше центром, наблюдалась после длительного отжига ( $\sim 5$  дней) нелегированных образцов в парах Zn при температуре  $T = 750\text{--}950^\circ\text{C}$ . Кроме того, акцепторное состояние с  $E_A \sim 180 \text{ meV}$ , обнаруженное при электрических измерениях отожженных образцов, в некоторых случаях контролировало уровень Ферми.

Перечислим основные свойства двухзарядного акцептора применительно к исследованным образцам. Прежде всего отметим, что в кристаллах, полученных из паровой фазы в условиях, близких к равновесным, такой переход в спектрах ФЛ всегда отсутствует.  $I_C$ -полоса различной интенсивности практически всегда возникает при отклонении условий роста от равновесных и становится достаточно яркой при неравновесном росте с избытком теллура (что и наблюдается для Z6L). Отметим, что каждый из проводившихся отжигов (в атмосфере Zn в течение 72 h при  $T = 820^\circ\text{C}$ , 48 h при  $T = 400^\circ\text{C}$  и в динамическом вакууме в течение 5 h при  $500^\circ\text{C}$ ) приводил к исчезновению  $I_C$  из спектра.

Короткий отжиг в вакууме привел, кроме того, к образованию бинарного комплекса (рис. 7), в состав которого входит вакансия  $V_{\text{Zn}}$  [14]; наиболее вероятным вторым компонентом этого комплекса является  $\text{Cl}_{\text{Te}}$ . Появление вакансии может быть связано с цинковым обеднением приповерхностного слоя ZnTe в динамическом вакууме. В обзоре [25]  $I_C$ -полоса связывалась также с изолированной вакансией  $V_{\text{Zn}}$ . В рамках данного предположения возможен другой механизм образования комплекса, который определяется диффузией  $\text{Cl}_{\text{Te}}$  и  $V_{\text{Zn}}$ , изначально присутствующих в кристалле (в случае заряженного состояния  $V_{\text{Zn}}^-$  такому механизму образования комплекса способствует кулоновское взаимодействие). Принимая во внимание большие коэффициенты диффузии вакансий, в рамках данной модели легко объяснить результаты низкотемпературного ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) отжига в Zn.

Как указывалось выше линия  $I_C$  наблюдалась в [24] после длительного отжига в Zn при температурах  $T \sim 750\text{--}950^\circ\text{C}$ . В образцах Z6L после отжига в атмосфере Zn в течение 72 h при  $T = 820^\circ\text{C}$  линия  $I_C$

отсутствует, однако возникает более коротковолновая полоса  $\Omega$  с максимумом  $\sim 2.365 \text{ eV}$  (рис. 8, a). Данное расхождение (при интерпретации  $V_{\text{Zn}}$ ) может быть связано с тем, что из-за достаточно сильной компенсации, обусловленной заметной концентрацией  $\text{Cl}_{\text{Te}}$ , в отожженных кристаллах Z6L двухзарядный акцептор при отсутствии возбуждения может находиться в основном в заряженном состоянии (захватывает один электрон). Для нейтрального состояния двухзарядного акцептора процесс излучения можно разделить на две стадии: захват неравновесной дырки и лишь затем локализация экситона. Релаксация между состояниями  $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5$  (ответственными за излучение  $I_C, W_1, W_2$ ) в одноступенчатом процессе запрещена по  $J$ , и соответствующие времена релаксации должны быть достаточно велики. Таким образом, в данном случае можно предположить, что излучение, соответствующее  $I_C, W_1, W_2$ , происходит при отсутствии термализации (т.е. без доминирующего заселения  $\Gamma_3$ ) между подуровнями  $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5$  в отожженном кристалле. При повышении температуры до 30 K (величина  $kT \sim 2.5 \text{ meV}$  сравнима с расщеплением между  $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5$ , и населенность  $\Gamma_3$  также не должна доминировать) в излучении неотожженных образцов Z6L действительно наблюдаются длинноволновые компоненты, одна из которых с учетом температурного сдвига зоны совпадает с полосой  $\Omega$ . Другой интересной особенностью, связанной с полосой  $\Omega$ , является ее корреляция с рядом длинноволновых линий ( $Z$ ), которые также возникают в спектре ФЛ после длительного отжига Z6L в атмосфере Zn (рис. 8, b). Данные линии могут быть также связаны с двухзарядным акцептором, например

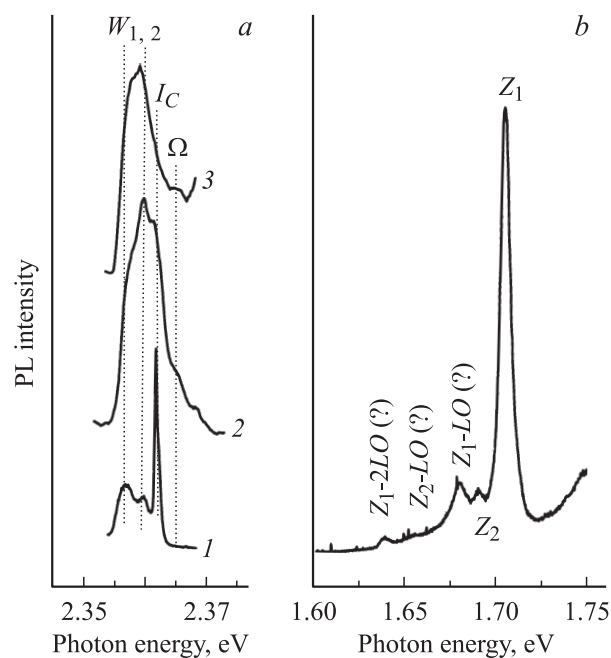


Рис. 8. a) Спектр ФЛ в области излучения  $I_C$ -линии. 1 — исходный Z6L при  $T = 5 \text{ K}$ , 2 — исходный Z6L при  $T = 30 \text{ K}$  (с учетом сдвига зоны), 3 — Z6L после отжига в атмосфере Zn при  $T = 820^\circ\text{C}$  в течение 72 h. b) Спектр ФЛ в области излучения  $Z$ -линий.

с  $DA$ - или  $e$ - $A$ -переходами на глубоко заряженном состоянии. Для выяснения точной природы линий  $Z$  и  $\Omega$  необходимы дальнейшие исследования.

## 5. Заключение

При реализации одной из модификаций неравновесного низкотемпературного синтеза кристаллического  $ZnTe$  в слое жидкости теллура и из паровой фазы в одном процессе были получены текстурированные, столбчатые структуры и игольчатые монокристаллы. Высокий квантовый выход люминесценции, малая спектральная ширина линий экситонно-примесных комплексов ( $\sim 0.3$  meV), наличие ТН-переходов и интенсивного экситон-поляритонного излучения свидетельствуют о высоком структурном совершенстве этих образцов.

Характерными особенностями образцов, полученных в режиме неравновесного роста, являются близкое к однородному распределение примесных атомов (доноров, акцепторов) в кристаллической решетке и слабое взаимодействие примесей и дефектов кристаллической структуры, что подтверждается отсутствием в спектре полос, типичных для такого процесса.

Наиболее показательным в этом смысле является спектр ФЛ образцов  $Z6V$ . Он состоит из яркой полосы поляритонного излучения, отчетливо разрешающихся линий  $D^0X$  и  $A^0X$ , линий ТН-, ТЕ- и  $e$ - $A$ -переходов, разнесенных  $DA$ -пар и фононных повторений перечисленных линий люминесценции. Появление в спектре интенсивной линии  $D^0X$ , наличие ТЕ- и  $DA$ -переходов свидетельствуют о заметной концентрации нейтральных доноров, что объясняет появление особенности в поляритонном излучении, обусловленной рассеянием поляритонов на нейтральных донорах.

Спектр ФЛ образцов  $ZnTe$ , полученных в этом же процессе методом химического синтеза из жидкого теллура, в основном аналогичен спектру  $Z6V$ . Однако повышенное содержание Те и наличие границ кристаллитов приводят к возникновению в спектре нестандартной линии связанного экситона с энергетическим положением 2.3762 eV, резкому увеличению интенсивности структурированной линии экситона на двухзарядном акцепторе, слабым линиям  $Y_1$  и  $Y_2$  и появлению ранее не наблюдавшейся интенсивной линии  $Y_3$  с нестандартной зависимостью от времени возбуждения.

Измерения температурных зависимостей спектров люминесценции и зависимостей от уровня возбуждения, а также различные условия отжига образцов серии  $Z6L$  позволили интерпретировать линию 2.3762 eV как экситон на заряженном доноре ( $D^+X$  [Cl]), а вакансию цинка ( $V_{Zn}$ ) — как двухзарядный акцептор, обуславливающий возникновение экситонно-примесного комплекса  $I_C$ .

Авторы выражают благодарность В.П. Мартовицкому за проведение рентгенографических исследований и полезное обсуждение полученных результатов.

## Список литературы

- [1] S.I. Cheyas, S. Hirano, M. Nishio, H. Ogawa. Appl. Surf. Sci. **100/101**, 634 (1996).
- [2] J.A. Garcia, A. Remon, V. Munoz, R. Triboulet. Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 5123 (1999).
- [3] S. Lee, K.J. Chang. Phys. Rev. B **57**, 11, 6239 (1998).
- [4] J. Bittebierre, R.T. Cox. Phys. Rev. B **34**, 4, 2360 (1986).
- [5] A. Hill. Nature **348**, 426 (1990).
- [6] P. Galenko, S. Sobolev. Phys. Rev. E **55**, 343 (1997).
- [7] И. Пригожин, Д. Кондепуди. Современная термодинамика. Мир, М. (2002). 461 с.
- [8] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Я.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. Современная кристаллография. Наука, М. (1980). 467 с.
- [9] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко. ФТП **37**, 3, 299 (2003).
- [10] M. Said, M.A. Kanehisa. J. Cryst. Growth **101**, 488 (1990).
- [11] P.J. Dean, H. Venghaus. Phys. Rev. B **21**, 4, 1596 (1980).
- [12] P.J. Dean, D.C. Herbert, A.M. Lahee. J. Phys. C **13**, 5071 (1980).
- [13] P.J. Dean, M.J. Kane, N. Magnea, F. de Maignet, L.S. Dang, A. Nahmani, R. Romestain, M.S. Skolnick. J. Phys. C **18**, 6185 (1985).
- [14] B.A. Wilson, C.E. Bonner, R.D. Feldman, R.F. Austin, D.W. Kisker, J.J. Krajewski, P.M. Bridenbaugh. J. Appl. Phys. **64**, 6, 310 (1988).
- [15] A. Naumov, K. Wolf, T. Reisinger, H. Stanzl, W. Gebhardt. J. Appl. Phys. **73**, 5, 2581 (1993).
- [16] S.I. Gheays, S. Hirano, M. Nishio, H. Ogawa. Appl. Surf. Sci. **100/101**, 647 (1996).
- [17] K. Wolf, A. Naumov, T. Reisinger, M. Kastner, H. Stanzl, W. Kuhn, W. Gebhardt. J. Cryst. Growth **135**, 113 (1994).
- [18] S. Koteles, Johnson Lee, J.P. Salerno, M.O. Vassel. Phys. Rev. B **55**, 8, 867 (1985).
- [19] L.S. Dang, R. Romestain. Solid State Commun. **43**, 11, 829 (1982).
- [20] T. Tanaka, K. Hayashida, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa. J. Appl. Phys. **94**, 3, 1527 (2003).
- [21] Y. Hishida, T. Toda, T. Yamaguchi. J. Cryst. Growth **117**, 396 (1992).
- [22] J.H. Chang, T. Takai, B.H. Koo, J.S. Song, T. Handa, T. Yao. Appl. Phys. Lett. **79**, 6, 785 (2001).
- [23] Q. Kim, D.W. Langer. Phys. Stat. Sol. (b) **122**, 263 (1984).
- [24] M. Magnea, J.L. Pautrat, L.S. Dang, R. Romestain, P.J. Dean. Solid State Commun. **47**, 9, 703 (1983).
- [25] W.S. Kuhn, A. Lusso, B. Quhen, C. Grattapain, H. Dumont, O. Gorochoy, S. Bauer, K. Wolf, M. Morz, T. Reisinger, A. Rosenauer, H.P. Wagner, H. Stanzl, W. Gebhardt. Prog. Cryst. Growth Charact. **31**, 119 (1995).