

X-центры в монокристаллах ZnSe⟨Ga⟩ и ZnSe⟨As⟩

© П.Н. Ткачук

Черновицкий национальный университет,

58012 Черновцы, Украина

E-mail: ptkachuk@chnu.cv.ua

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2001 г.)

Приведены экспериментальные результаты исследований энергетического спектра X-центров в монокристаллах ZnSe⟨Ga⟩ и ZnSe⟨As⟩, согласующиеся с известными расчетными данными. На основе координатно-конфигурационных диаграмм ассоциированных дефектов $V_{Zn}-Ga_i$ и $V_{Se}-As_i$, которые учитывают тетраэдрические и гексагональные позиции междоузельных атомов, объяснены сдвиг Стокса, эффект стабилизации уровня Ферми вблизи экстремумов разрешенных зон ZnSe, особенности термолюминесценции, межзонной фотолюминесценции и др. Отсутствие остаточной фотопроводимости связывается с наличием в кристаллах *r*- и *s*-центров рекомбинации.

Характерной чертой X-центров в полупроводниковых кристаллах является сильное электрон-фононное взаимодействие, приводящее к появлению в конфигурационном пространстве барьеров между различными зарядовыми состояниями системы. При этом могут наблюдаться специфические эффекты: сдвиг Стокса, остаточная фотопроводимость и др. Кроме того, сильная поляризация решетки в окрестности атома примеси приводит в некоторых случаях к реализации состояния с отрицательной энергией корреляции (U^- -центры), что обуславливает своеобразную статистику носителей заряда, которая проявляется в стабилизации уровня Ферми независимо от концентрации других примесей.

Механизм формирования U^- -центров при раздельном легировании ZnSe мелкими водородоподобными примесями Ga_{Zn} и As_{Se} исследован в основном теоретически [1–3]. Авторами используется модель дисторсии кристаллической решетки, согласно которой в результате смещения центробразующего атома вдоль направления [111] в область ближайшего междоузлия происходит обрыв связи с атомом соседней подрешетки, сопровождающийся захватом дополнительного носителя заряда на нейтральные состояния донора (d^0) или акцептора (a^0) соответственно. При этом Ga:DX-центр (состояние D^-) образует метастабильный резонансный уровень выше минимума зоны проводимости, а As:AX-центр (состояние A^+) — стабильный уровень в запрещенной зоне ниже состояния a^0 . В [2] на основе той же модели представлены результаты новых расчетов, которые свидетельствуют о возможности формирования нейтрального состояния A^0 .

Экспериментальное исследование глубоких центров в ZnSe при гетеровалентном замещении компонентов осложняется всей совокупностью таких характерных для широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$ явлений, как монополярная проводимость, малая эффективность легирования элементами V группы, комплексобразование, компенсация действия введенной примеси, наличие быстрых (*s*) и медленных (*r*) центров рекомбинации и др. В связи с этим по мере накопления экспериментальных данных

следует ожидать новых представлений относительно конфигурации X-центров в ZnSe. Некоторые аспекты указанной проблемы рассмотрены в данной работе.

1. Характеристика образцов и методика эксперимента

Монокристаллы селенида цинка выращивали методом химических транспортных реакций (ХТР). Максимальный уровень легирования составлял 0.1 – 0.4 at.% для примеси As и 1.0 at.% для примеси Ga. Как показано в [4], в связи с наличием ограниченной растворимости увеличение (> 0.1 at.%) уровня легирования примесью мышьяка можно достичь путем совместного введения Ga и As в кристаллическую решетку ZnSe, однако электрические параметры образцов ZnSe⟨Ga,As⟩ идентичны кристаллам ZnSe⟨Ga⟩.

Исследовали высокоомные образцы ZnSe⟨Ga⟩ ($\sigma = 2.0 \times 10^{-11} - 4.2 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $n = 3.3 \times 10^4 - 4.0 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$) и ZnSe⟨As⟩ ($\sigma < 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $p < 10^7 \text{cm}^{-3}$). Для некоторых измерений использовали также образцы ZnSe⟨Ga,As⟩. Расчет показывает, что условие сильного легирования ($a^3N \gg 1$, a — боровский радиус, N — максимальная концентрация примеси) не выполняется для обоих типов примеси. Принимая во внимание малые значения концентрации свободных носителей заряда, такие кристаллы можно рассматривать как сильно компенсированные полупроводники. Следует отметить, что компенсация действия введенных примесей может быть обусловлена как генерированием собственных дефектов кристаллической решетки ZnSe, так и в результате перехода мелкий–глубокий уровень при формировании X-центров [5].

Методика исследования термолюминесценции (ТЛ) образцов и метод определения „термической“ энергии активации E_i глубоких центров по кривым термовысвечивания описаны в [6]. Для исследования спектрального состава ТЛ использовали набор стандартных светофильтров. Оценку „оптической“ энергии активации E_0 проводили по длинноволновой границе спектральных

зависимостей инфракрасного гашения фототока (ИКГФ): $I = I_1/I_0 \sim \lambda$ (I_1 — значение фототока при наличии гасящего монохроматического излучения; I_0 — величина фототока, возбуждаемого фоновым излучением от лампы накаливания).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) возбуждали при 300 и 77 К излучением лазера на молекулярном азоте ($E = 3.51$ eV, $\tau_i = 8$ ns). Использовали стандартные схемы фотоэлектрической регистрации и синхронного детектирования. В качестве диспергирующего устройства использовали дифракционный монохроматор с линейной дисперсией $12 \text{ \AA}/\text{mm}$. Уровень оптического возбуждения составлял $10^{23} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ ТЛ монокристаллов ZnSe(Ga) (кривые 1–3 на рис. 1) при 100, 130 и 150 К дает значения E_t , равные соответственно 0.20, 0.26 и ~ 0.4 eV. Слабый пик ТЛ при 100 К имеет место только для образцов, полученных в атмосфере избыточного цинка (такое термовысвечивание характерно и для кристаллов ZnSe, выращенных из расплава [6]). В более высокотемпературной области наблюдается пик ТЛ образца ZnSe(0.1 at.% As) (кривая 4 на рис. 1), анализ которого дает величину $E_t = 0.6$ eV.

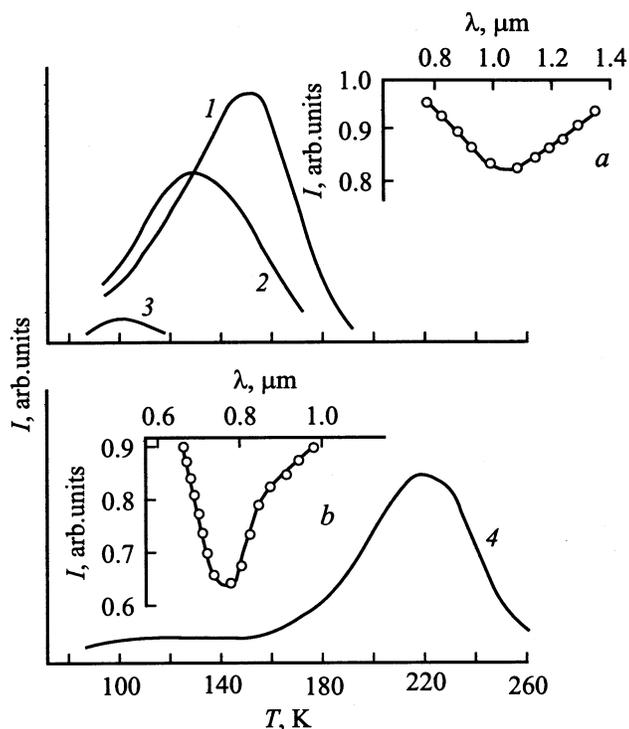


Рис. 1. Кривые термолюминесценции монокристаллов: 1 — ZnSe(0.1 at.% Ga), 2 — ZnSe(0.5 at.% Ga), 3 — ZnSe(0.1 at.% Ga), отожженных в сильно насыщенных парах Zn, 4 — ZnSe(0.1 at.% As). На вставках: спектральные зависимости ИК-гашения фототока ($T = 300$ К) для образцов ZnSe(0.1 at.% Ga) (a) и ZnSe(0.9 at.% Ga, 0.4 at.% As) (b).

Значения „термической“, (E_t) и „оптической“ (E_0) энергий активации локальных состояний в кристаллах ZnSe с учетом литературных данных

Центр	Состояние	E_t , eV	E_0 , eV
Ga: DX	d^0	0.0036 [7]	—
	D^0	0.26	0.75
	D^-	~ 0.4	1.55
			1.53* [1]
As: AX	a^0	~ 0.1	—
	A^0	0.6	1.28
		0.6** [8]	1.2* [2]
	A^+	—	$\sim 2.15^{**}$ [2]

* Расчетные данные.

** Экспериментальное значение.]rag

По спектральным зависимостям ИКГФ соответствующих образцов (вставки на рис. 1) определены значения E_0 для глубоких центров, идентификация которых проведена в таблице.

Спектры ФЛ при 300 К (как исходного ZnSe, так и легированных кристаллов) представляют собой широкую полосу ($\Delta E = 60$ meV) с максимумом при 2.72 eV. При комнатной температуре особенности люминесценции ZnSe обусловлены доминированием многочастичных эффектов [9], которые в данной работе не рассматриваются. Отметим только следующее. При увеличении уровня легирования галлием ΔE увеличивается, интенсивность ФЛ падает и при концентрации примеси, равной 1.0 at.%, излучение не наблюдается. Введение примеси мышьяка приводит, напротив, к увеличению интенсивности излучения, а величина ΔE несколько уменьшается.

На рис. 2, a (кривые 1–3) представлены спектры экситонной ФЛ кристаллов при 77 К. Для специально нелегированного ZnSe наблюдается линия излучения свободного экситона, локализованная при 2.793 eV. Введение примеси As в количестве до 0.01% обуславливает появление значительно более интенсивной по сравнению с излучением свободного экситона линии, локализованной при 2.780 eV, т.е. проявляются особенности, характерные для экситонно-примесных комплексов (ЭПК). По энергии связи экситона на нейтральном акцепторе можно определить энергию активации состояния a^0 (~ 0.1 eV). Увеличение концентрации примеси As (до 0.05%) приводит к уширению линии ЭПК, причем положение ее максимума становится менее определенным. При концентрации, равной 0.1%, природа люминесценции меняется, так как появляется сильно затянутое в область меньших энергий крыло (кривая 3 на рис. 2, b).

Расчет величины радиуса Дебая (R_e) с учетом корреляций Дебая–Хюккеля [10] и радиуса экситона (R_{ex}) показывает, что $R_e < R_{ex}$ для обоих типов примеси, если концентрация ≥ 0.1 at.%. Таким образом, экситоны не могут создаваться, и наиболее вероятным механизмом краевого излучения является межзонная рекомбинация

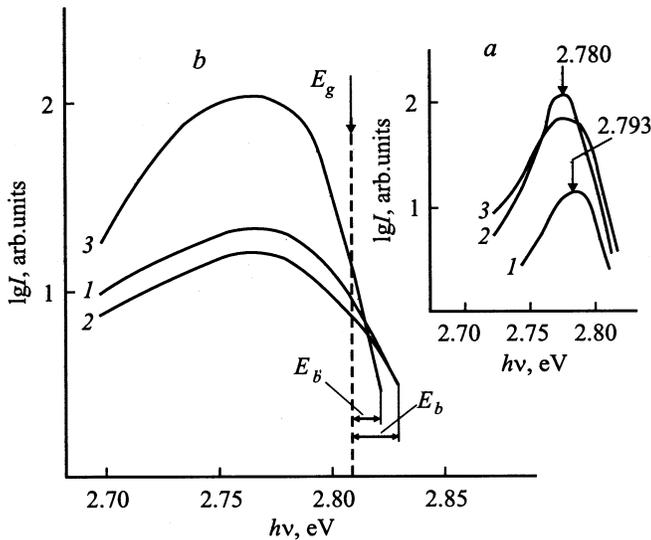


Рис. 2. Спектры экситонной (а) и межзонной (b) фотолюминесценции. $T = 77$ К. 1 — ZnSe, 2 — ZnSe(0.1 at.% As), 3 — ZnSe(0.05 at.% As) (а); 1 — ZnSe(0.1 at.% Ga), 2 — ZnSe(0.5 at.% Ga), 3 — ZnSe(0.1 at.% As) (b).

носителей заряда, причем длинноволновое крыло излучения можно связать с образованием примесных зон и „хвостов“ плотности состояний.

Расположение высокоэнергетического крыла краевой ФЛ для легированных кристаллов в области энергий выше E_g (рис. 2, b) считается особенностью вырожденных полупроводников. Такое же спектральное распределение интенсивности ФЛ имело место в [11] для вырожденных низкоомных кристаллов CdS(Cl), однако в нашем случае по мере увеличения концентрации примеси галлия (кривые 1 и 2 на рис. 2, b) коротковолнового сдвига линии излучения не обнаружено.

2.1. Локальные состояния. Данные таблицы позволяют утверждать следующее.

1) Наличие состояния a^0 указывает на довольно высокое структурное совершенство кристаллов (см., например, [12]), так как обычно [8] в экспериментальных исследованиях доминирует более стабильное сильно релаксированное состояние A^0 .

2) Два значения E_t (0.26 и ~ 0.4 eV) соответствуют двум зарядовым состояниям (D^0 и D^-) Ga:DX-центра; величина E_t , равная 0.6 eV, — нейтральному зарядовому состоянию (A^0) As:AX-центра.

3) Два экспериментальных значения E_0 (1.55 и 1.28 eV) практически совпадают с результатами расчета энергетического спектра состояний D^- и A^0 соответственно. $E(D^-)$, равное 1.53 eV, получается из анализа данных работы [1], а $E(A^0)$, равное 1.2 eV, получено в [2].

4) Отношение величин энергий E_0 для состояний D^- и D^0 соответствует теоретическому значению 2 [1].

2.2. Координатно-конфигурационная диаграмма. Если глубокие центры в кристаллах ZnSe(Ga)

и ZnSe(As) формируются в результате дисторсии решетки ян-теллеровского типа, то в узле остается вакансия (или „часть“ вакансии), т.е. создаются ассоциированные дефекты $V_{Zn}-Ga_i$ и $V_{Se}-As_i$. Отметим, что, согласно [13], V_{Zn} — глубокий (0.2–0.4 eV) акцептор, V_{Se} — мелкий (0.01 eV) донор. Дефектообразование такого вида подтверждается: 1) исчезновением пиков термовысвечивания глубоких центров в кристаллах ZnSe(Ga), выращенных с избытком цинка; 2) высокой интенсивностью межзонной ФЛ монокристаллов ZnSe(0.1 at.% As), что, по-видимому, обусловлено увеличением концентрации носителей заряда в разрешенных зонах при ионизации пары и ее элемента V_{Se} . Помимо этого, следует учитывать расположение атомов Ga_i и As_i , которые могут занимать тетраэдрические (T) или гексагональные (H) позиции в междоузлиях. Именно эти позиции определяют две конфигурации (T и H) ассоциированных дефектов с сильно различающимися энергиями связи носителей заряда (кривые U_T и U_H на рис. 3). Кривые U_H очень близко располагаются к кривым $U_{C(V)}$, т.е. относительно разрешенной зоны исходной матрицы состояние центра является довольно мелким. В случае соединений $A^{II}B^{VI}$ такая модель впервые используется в [14] для кристаллов CdTe(Cl), где в роли X-центра выступает ассоциированный комплекс $Cl_{Te}-Cl_i$. Таким образом, для H-конфигурации ассоциированного дефекта энергия связи $E_{b(b')}$ носителя заряда является незначительной (отрицательной или положительной), что приводит к ионизации центра при температурах термовысвечивания кристаллов. В связи с этим, как видно из рис. 3, значение энергии активации E_t , измеряемое методом ТЛ, определяет энергетический барьер, разделяющий T- и H-конфигурации центра с учетом $E_{b(b')}$. С другой стороны, значение энергии активации E_0 определяет

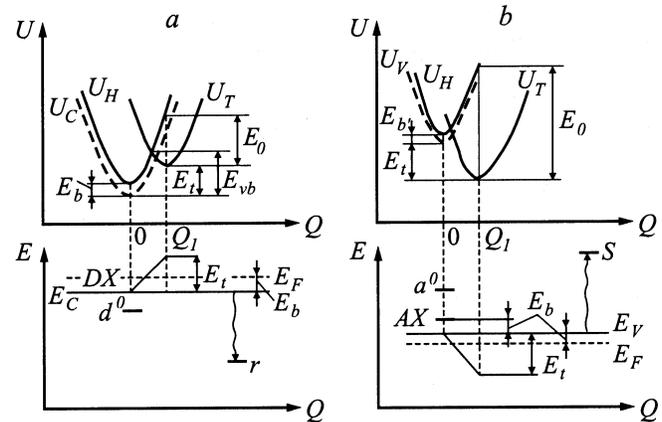


Рис. 3. Конфигурационно-координатные диаграммы Ga:DX-(a) и As:AX-центров (b) в монокристаллах ZnSe. $U_{T(H)}$ — энергия кристалл–X-центр в случае тетраэдрической (гексагональной) позиции центрообразующего атома в междоузлии; $U_{C(V)}$ — энергия кристалл–свободный электрон (дырка); E — энергия свободного носителя заряда; $E_{b(b')}$ — энергия связи электрона (дырки); E_{vb} — вибронный барьер между ионизированным и неионизированным состояниями X-центра.

глубину ловушек захвата относительно разрешенных зон, а учет принципа Франка–Кондона о неизменности конфигурационной координаты при оптическом переходе объясняет сдвиг Стокса — различие величин E_0 и E_t (см. таблицу).

Следует отметить, что для „классических“ X -центров характерным является не только сдвиг Стокса, но и большое время жизни фотовозбужденного при достаточно низких температурах носителя (остаточная фотопроводимость), что объясняется наличием вибронного барьера (E_{vb}) между ионизированным и неионизированным состояниями глубокого центра. Однако в наших исследованиях остаточной фотопроводимости в интервале 77–300 К не было обнаружено, что, по-видимому, обусловлено следующими причинами. Во-первых, возможна локализация носителя заряда на центре в H -конфигурации при достаточно низких температурах ($kT < E_{b(b')}$). Во-вторых, при повышении температуры ($kT > E_{b(b')}$) существует возможность рекомбинации освобожденных электронов (дырок) в разрешенной зоне с дырками (электронами), захваченными $r(s)$ -центрами исходной матрицы ZnSe (рис. 3). В пользу последнего механизма указывает соответствие спектрального состава низкотемпературной и высокотемпературной ТЛ (излучательные переходы на рис. 3) энергетическому положению s - и r -центров рекомбинации (см. [6]).

2.3. Стабилизация уровня Ферми. Предположим, что ассоциированный дефект, находящийся в T -конфигурации, при температуре жидкого азота возбуждается мощным лазерным излучением. Оптическое возбуждение (ионизация) глубокого центра приводит к неравновесному состоянию кристаллической решетки, и центр скачкообразно переходит в более стабильное мелкое состояние (H -конфигурация).

Вероятность того, что фотовозбужденные носители заряда имеют необходимую минимальную энергию для локализации в этом стабильном состоянии системы, может выражаться следующим образом [15]:

$$f(E_b) = [1 + \exp(E_b - E_F)/kT]^{-1}. \quad (1)$$

Для сильно компенсированных образцов ZnSe уровень Ферми должен размещаться вблизи середины запрещенной зоны ($E_g = 2.7$ eV при 300 К) и во всем диапазоне температур $(E_b - E_F)/kT \gg 1$. В этом случае стабильное существование Ga:DX-центра в H -конфигурации обуславливает стабилизацию уровня Ферми вблизи минимума зоны проводимости ($E_b = E_F$). Данный эффект подтверждается отсутствием сдвига высокоэнергетического крыла краевой ФЛ (кривые 1 и 2 рис. 2, b) по мере увеличения концентрации примеси. Видимо, те же соображения относительно размещения уровня Ферми вблизи максимума валентной зоны справедливы и для образцов ZnSe(0.1 at.% As). К сожалению, ограниченная растворимость мышьяка в матрице селенида цинка не

позволяет исследовать зависимость положения линии межзонной ФЛ при концентрациях примеси > 0.1 at. %.

Представляет интерес рассмотрение устойчивости ассоциированных дефектов. В рамках модели, описанной в [16], рекомбинационный барьер, отделяющий междоузлие от вакансии, резко уменьшается при ионизации одного из элементов пары под действием лазерного излучения. В этом простейшем случае вероятность рекомбинации пары без учета вырождения определяется зависимостью, аналогичной выражению (1). Учет вырождения дает значение вероятности рекомбинации < 0.3 .

Таким образом, проведенное в работе экспериментальное исследование монокристаллов ZnSe(Ga) и ZnSe(As) позволяет сделать следующие выводы.

1) Энергетический спектр X -центров согласуется с известными расчетными данными.

2) Особенности термолюминесценции, краевой фотолюминесценции и эффект стабилизации уровня Ферми вблизи экстремумов разрешенных зон селенида цинка можно объяснить на основе координатно-конфигурационной диаграммы, учитывающей различие позиций междоузельного атома ассоциированных пар $V_{Zn}-Ca_i$ и $V_{Se}-As_j$.

В заключение автор выражает признательность О.Г. Сарбею и Н.Д. Раранскому за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

Список литературы

- [1] D.J. Chadi. Phys. Rev. Lett. **72**, 534 (1994).
- [2] D.J. Chadi. Appl. Phys. Lett. **59**, 27, 3589 (1991).
- [3] D.J. Chadi, K.J. Chang. Appl. Phys. Lett. **55**, 575 (1989).
- [4] A.B. Войцеховский, Н.П. Баран, П.Н. Ткачук. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **14**, 2177 (1978).
- [5] Y. Marfaing. J. Cryst. Growth. **161**, 205 (1996).
- [6] В.С. Блашквив, В.С. Манжара, П.Н. Ткачук, В.М. Цмоць. ФТП **14**, 1621 (1980).
- [7] Г.Н. Иванова, Д.Д. Недеогло. ФТП **13**, 37 (1979).
- [8] R.H. Bube, E.L. Lind. Phys. Rev. **110**, 1040 (1958).
- [9] Р. Балтрамеюнас, Ю. Вайткус, Э. Куокштис. Литов. физ. сб. **19**, 809 (1979).
- [10] А.П. Леванюк, В.В. Осипов. ФТП **7**, 1069 (1973).
- [11] V. Chvostov, M. Moin, E. Salkov. Phys. Stat. Sol. (a) **26**, 261 (1974).
- [12] T. Yao, Y. Okada. Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 821 (1986).
- [13] J. Jacobs, H. Arnold. Kristall und Technik. **10**, K 71 (1975).
- [14] R. Legros, Y. Marfaing, R. Triboulet. J. Phys. Chem. Solid. **39**, 179 (1978).
- [15] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. **B39**, 10063 (1989).
- [16] Ж. Бургуэн, М. Ланно. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. Пер. с англ. Мир, М. (1985). 304 с.