

Внутрицентровые излучательные переходы на примесных центрах тантала в теллуриде кадмия

© В.В. Ушаков, Д.Ф. Аминев, В.С. Кривобок

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

E-mail: ushakov@lebedev.ru

(Получена 29 января 2018 г. Принята к печати 5 февраля 2018 г.)

Впервые исследованы спектры люминесценции примесных центров Ta в CdTe. Обнаружено, что при переходе электронной системы центров от $3d(V)$ к $5d(Ta)$ происходит существенное изменение характеристик примесного излучения. Идентификация электронных переходов проведена по диаграммам Танабе–Сугано теории кристаллического поля. Установлено, что излучательные переходы происходят на изолированных центрах Ta_{Cd}^{3+} между уровнями с различным значением спина. Температурное уширение бесфононной линии Ta вызвано взаимодействием d -электронов центра с TA-фононами кристаллической решетки. Однако при интерпретации данных по ее температурному сдвигу следует учесть гибридизацию локальных примесных и зонных состояний. Температурное гашение люминесценции происходит с энергиями активации 60 и 160 мэВ. Излучательное время жизни центров CdTe:Ta составляет 1.5 мкс.

DOI: 10.21883/FTP.2018.13.46870.8831

1. Введение

Оптическая активность центров переходных элементов группы железа ($3d$) в кристаллах $A^{IV}B^{VI}$ хорошо известна и приходится на область 2–5 мкм. Излучательными являются в основном внутрицентровые $d-d$ -переходы, описываемые теорией кристаллического поля [1]. Сильное электрон-фононное взаимодействие приводит к доминированию в спектрах интенсивных фононных крыльев и ян-теллеровской деформации центров. В то же время свойства примесных центров элементов групп палладия ($4d$) и платины ($5d$) в кристаллических матрицах $A^{IV}B^{VI}$ оставались неизученными. При постановке настоящих исследований имелось в виду выяснение особенностей люминесценции $5d$ -элемента Ta (группа платины) по сравнению со спектрами $3d$ -элементов (группа железа). Принимались во внимание также работы по практическому построению на основе переходных элементов в средах $A^{IV}B^{VI}$ оптических систем для области средних длин волн [2,3].

2. Получение образцов и методика эксперимента

Легирование образцов CdTe проводилось методом ионной имплантации. Исходными служили монокристаллы n - и p -CdTe с различным примесно-дефектным составом и концентрацией носителей 10^{15} – 10^{17} см $^{-3}$, а также высокоомные, с удельным сопротивлением 10^4 Ом·см. Имплантация проводилась при комнатной температуре с энергиями ионов до 350 кэВ и распределенными дозами $8 \cdot 10^{12}$, $8 \cdot 10^{13}$ и $8 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Далее часть образцов подвергалась изохронному термическому отжигу в вакууме при температурах до 300°C. Регистрация спектров люминесценции проводилась при температурах $T = 4.2$ –300 К с возбуждением ТЕМ $_{00}$

диодным лазером DTL-379 (475 нм), а также межзонным фотовозбуждением в области 350–600 нм и синхронным детектированием сигнала.

Для измерения кинетики затухания примесной люминесценции при 5 К использовалась 3-я гармоника твердотельного лазера (355 нм, 5 нс, 10 мкДж), монохроматор ИКС-31, ФЭУ Hamamatsu H10330B-75 в режиме счета фотонов с суммированием сигнала цифровым осциллографом LeCroy WR62xi.

3. Результаты и их обсуждение

Излучение Ta наблюдалось непосредственно после имплантации для всех образцов независимо от свойств исходного материала. Спектр люминесценции центров Ta состоял из одиночной бесфононной линии (БФЛ) при 736.5 мэВ (5892 см $^{-1}$) и малоинтенсивного фононного крыла (ФК), где представлены повторения кристаллических поперечных акустических (ТА) и поперечных оптических (ТО) фононов (рис. 1, без учета частичного наложения на широкую примесно-дефектную полосу 0.6 эВ).

Заданный режим имплантации предполагал получение равномерно легированных слоев толщиной ~ 0.15 мкм с концентрацией внедренной примеси $\sim 5 \cdot (10^{16} - 10^{18})$ см $^{-3}$ [4]. Однако по результатам послойного травливания образцов (по данным люминесценции) непосредственно после имплантации атомы Ta присутствовали в слоях толщиной не менее 0.8 мкм, что в ~ 6 раз превышало расчетную глубину проникновения атомов Ta в CdTe [4]. Эти результаты связаны, очевидно, с радиационно-стимулированной диффузией Ta по имплантационным дефектам решетки.

Дозовая зависимость интенсивности излучения Ta имела максимум при значении $8 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$. Дальнейшее увеличение дозы имплантации приводило к некоторому

уменьшению интенсивности излучения имплантированной примеси, что может быть отнесено к превышению предела растворимости Та в решетке CdTe.

Уже отмечалось, что интенсивность излучения Та в образцах не зависела от примесно-дефектного состава исходного материала. Это означает, что в состав излучающего центра не входили атомы легирующих и фоновых примесей. При отжиге интенсивность БФЛ быстро уменьшалась, и при температуре отжига 250°C излучение Та уже не наблюдалось. Для CdTe образование комплексов имплантированной примеси с термодефектами происходит при температурах > 200°C [5]. Поэтому наблюдавшуюся примесную люминесценцию следует связывать с изолированным Та. В соединениях $A^{II}B^{VI}$ оптически активными являются центры переходных элементов с положением атомов в катионных узлах решетки с зарядовым состоянием Me_{Cd}^{2+} (нейтральный по отношению к решетке центр) или Me_{Cd}^{3+} (однократно заряженный центр) [6].

3.1. Излучательные переходы

В оптических спектрах центров переходных 3d-элементов (группа железа) наблюдаются широкие полосы (~ 100 мэВ) со слабыми бесфонными линиями (при гелиевой температуре) и доминирующими фоновыми крыльями. Непосредственным примером для сравнения с настоящей работой могут служить люминесцентные центры V(3d) в CdTe [7]. Для этих центров излучательные переходы происходили в 3d³-электронной системе между штарковскими уровнями 4T_2 – 4A_2 расщепленного тетраэдрическим кристаллическим полем основного атомного терма 4F . Энергия оптического перехода составляла ~ 500 мэВ (4000 см⁻¹). Сильное электрон-фонное взаимодействие приводит к ян-теллеровской деформации примесного центра.

Совершенно другая ситуация имеет место для Та. В спектре доминирует БФЛ с шириной < 0.7 мэВ при 4.2 К. Интенсивности ТА- и ТО-фонных повторений, составляют всего 1–2% от интенсивности БФЛ (рис. 1). Таким образом, для излучательных переходов на 5d-центрах Та характерно слабое электрон-фонное взаимодействие, что коренным образом отличается от свойств 3d-центров.

Идентификация электронных переходов проведена по диаграммам Танабе–Сугано (TS) [1]. Из сказанного следует, что люминесценция Та в CdTe связана с излучением изолированного Ta_{Cd}^{2+} (5d³-электронная система) или Ta_{Cd}^{3+} (5d²-система). Для иона Ta^{2+} основной уровень 4T_1 троекратно орбитально вырожден и расщепляется под действием спин-орбитального взаимодействия в первом порядке. В то же время для Ta^{3+} это синглет 3A_2 , что соответствует эксперименту, где в спектрах присутствует единичная БФЛ. Кроме того, наблюдаемое слабое электрон-фонное взаимодействие характерно для переходов между уровнями с различным значением спина, принадлежащими одной и той же элек-

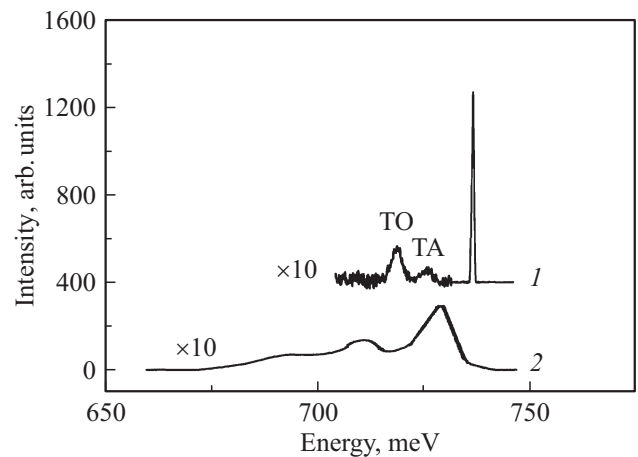


Рис. 1. Спектры люминесценции центров Та в CdTe при 4.2 К (1) и 77 К (2).

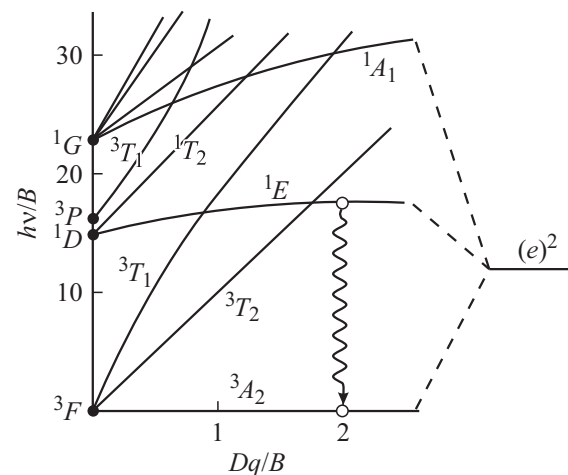


Рис. 2. Диаграммы Танабе–Сугано для d²-электронной системы в кристаллическом поле T_d.

тронной конфигурации. Запрет на переходы по спину снимается за счет спин-орбитального взаимодействия, более значительного для 5d-элементов по сравнению с 3d-элементами. Таким образом, регистрируемую люминесценцию следует отнести к переходам на центрах Ta_{Cd}^{3+} между штарковскими ветвями 1E и 3A_2 TS-диаграммы в тетраэдрическом кристаллическом поле, которые принадлежат возбужденному 1D и основному 3F атомным термам соответственно (рис. 2).

В предложенной энергетической схеме величина параметра межэлектронного взаимодействия Рака составляет $B \approx 350$ см⁻¹, что значительно меньше величины B для свободного иона V (700–800 см⁻¹) и примерно соответствует значению этого параметра для центров V(3d) в CdTe (320 см⁻¹ [6]). Это означает, что сильно ослабленное в CdTe взаимодействие d-электронов центра определяется в значительной мере фактором ковалентности кристаллической матрицы, а не свойствами самих d-электронов примесного центра.

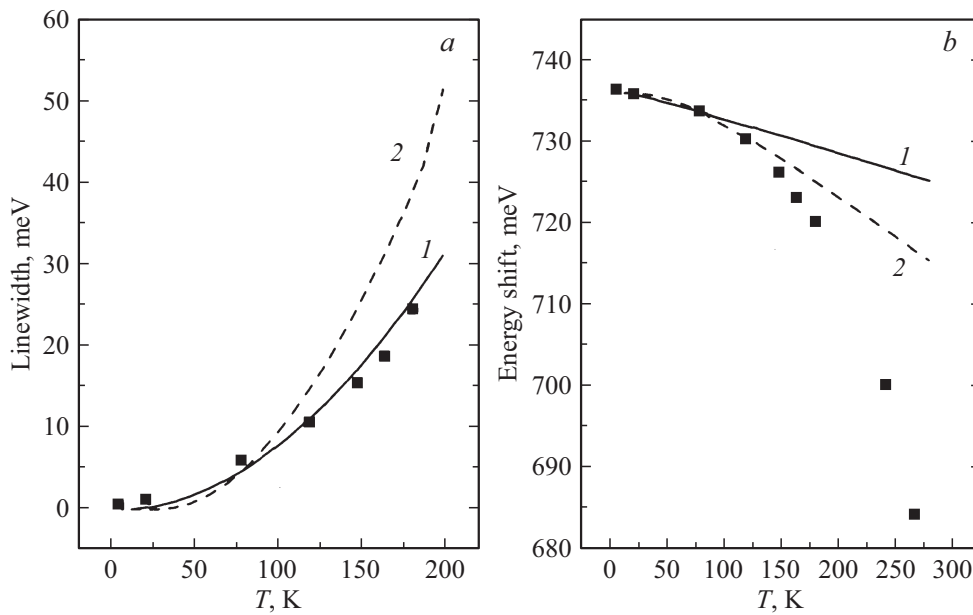


Рис. 3. Температурные уширение (а) и сдвиг (b) БФЛ Та в CdTe. Точки — эксперимент, теоретические зависимости приведены с учетом кристаллических ТА- (1) и ТО-фононов (2).

Изменение зарядового состояния излучающего центра с нейтрального по отношению к решетке состояния Me^{2+} до однократно заряженного Me^{3+} , очевидно, связано с их перезарядкой при возбуждении, и по типу этот процесс связан с переносом заряда.

3.2. Электрон-фононное взаимодействие

При увеличении температуры кристалла линии Та уширяются и сдвигаются в длинноволновую сторону. Кроме того, как обычно, наблюдается „перекачка“ интенсивности из БФЛ в ФК. Если при гелиевой температуре отношение интегральных интенсивностей БФЛ и ФК в спектре равняется 5.4, то к 80 К это отношение составляет уже всего 0.6 (рис. 1).

На рис. 3 представлены данные по ширине (на полувысоте) Γ и сдвигу $\Delta h\nu$ БФЛ излучения центров CdTe: Та при различных температурах. Экспериментальные данные сопоставлены с теоретическими выражениями, полученными в результате действия квадратичных компонент в разложении оператора электрон-фононного взаимодействия по малым искажениям решетки в области примесного атома [8]:

$$\Gamma(T) = \alpha_2 \int_0^\infty d\omega [\rho(\omega)]^2 n(\omega) [1 + n(\omega)], \quad (1)$$

$$\Delta h\nu(T) = \alpha_1 \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) n(\omega), \quad (2)$$

где $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$ определяет температурную зависимость населенности фононных состояний, а

$\rho(\omega)$ — их „взвешенную“ плотность. В данном случае за основу взята дисперсия плотности фононных состояний в CdTe, полученная методом нейтронного рассеяния [9]. При сравнении с экспериментом за α_1 и α_2 обычно принимают эмпирические параметры, поэтому проводимое далее сравнение носит характер качественной оценки.

Экспериментальные данные по температурной зависимости ширины БФЛ Γ (рис. 3, а) согласуются с результатами теории, если в качестве „эффективных“ фононов использовать ТА-ветви кристаллической решетки CdTe. Однако, как видно из рис. 3, b, это не приводит к наблюдаемой величине сдвига БФЛ. Экспериментальные данные не согласуются с теорией и при использовании в формуле (2) плотности ТО-фононов, интенсивных в спектре люминесценции, или полного спектра кристаллических фононов. Таким образом, для описания температурного сдвига БФЛ Та в CdTe следует также учесть и другие факторы, в частности, гибридизацию локальных примесных и зонных состояний. Этот эффект представляется реальным, поскольку наблюдаемый длинноволновый сдвиг БФЛ к $T = 300$ К лишь в 2 раза меньше соответствующего температурного изменения ширины запрещенной зоны CdTe [10].

Сравнение с аналогичными данными для центров Та в кристаллах $A^{III}B^V$ [11] свидетельствует о более сильном электрон-фононном взаимодействии и гибридизации состояний для материалов $A^{II}B^{VI}$.

3.3. Температурное гашение люминесценции

При использовании простых кинетических соображений и Больцмановской статистики температурная зави-

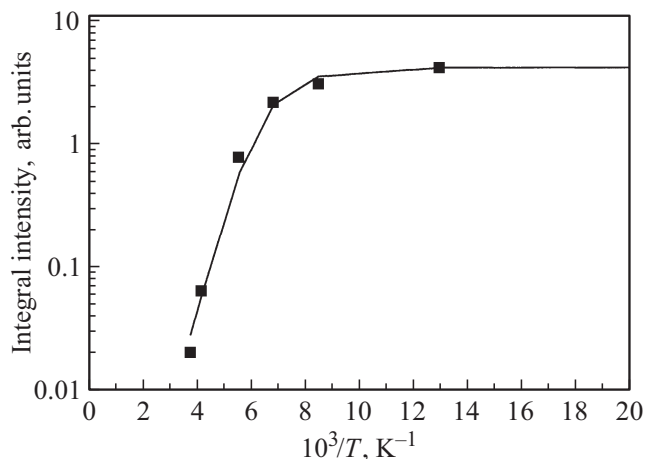


Рис. 4. Сравнение экспериментальных значений (точки) температурной зависимости интегральной интенсивности излучения Та с теоретической зависимостью (см. текст).

симость интегральной интенсивности люминесцентной полосы обычно описывается термоактивационным выражением [12]

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \beta \exp(-E_A/kT)}, \quad (3)$$

где I_0 — интенсивность при $T = 0 \text{ K}$, в параметре β заложены характеристики центра (вероятности захвата и рекомбинации, вырождение и др.), а E_A — энергия активации. При учете переходов с уровня в зону с учетом плотности состояний последней в предэкспоненциальном множителе выражения (3) появляется дополнительный множитель $\propto T^{3/2}$ [13]. Если в исследованном температурном диапазоне действуют различные активационные процессы, то используется формула с несколькими энергиями, обычно с двумя, при этом одна из экспонент работает при низких температурах ($\beta_1 \sim 10$), а другая при высоких ($\beta_2 \sim 10^5$ и выше) [14]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \beta_1 \exp(-E_{A1}/kT) + \beta_2 \exp(-E_{A2}/kT)}. \quad (4)$$

Зависимость интегральной интенсивности излучения Та от температуры в диапазоне 4.2–300 К приведена на рис. 4. Экспериментальные данные во всем температурном диапазоне можно описать лишь с использованием двух экспонент (4). Наилучшее соответствие достигается при использовании следующих значений параметров: $\beta_1 = 60$, $E_{A1} = 60 \text{ мэВ}$, $\beta_2 = 1.5 \cdot 10^5$, $E_{A2} = 160 \text{ мэВ}$. Большое число параметров придает формулам (3), (4) отчасти избыточную аппроксимационную гибкость, так что результаты анализа имеют в принципе качественный характер. Принципиальным, однако, остается утверждение, что температурное гашение люминесценции имеет двухканальный характер с энергиями активации ~ 60

и $\sim 160 \text{ мэВ}$. Аппроксимация с учетом переходов с уровня в зону дает худшее согласие с экспериментальными данными. Указанные энергии отражают характеристики примесных центров, связанные с процессами возбуждения—релаксации атомов Та в кристаллической решетке CdTe.

3.4. Кинетика затухания люминесценции центров CdTe:Ta

Измерения проводились при 5 К. Поскольку в спектрах пик излучения Та отчасти накладывался на люминесценцию широкой примесно-дефектной фоновой полосы 0.6 эВ, помимо исследований на длине волны Та измерения проводились также в области, непосредственно примыкающей к линии Та. Полученная разностная временная зависимость хорошо описывалась экспоненциальным законом с характерным временем 1.5 мкс. Эта величина, очевидно, по порядку величины близка к излучательному времени жизни для центров CdTe:Ta.

4. Заключение

В работе исследованы спектры люминесценции центров Та в кристаллах CdTe при температурах 4.2–300 К. При сравнении результатов измерений для образцов с различным примесно-дефектным составом, а также подвергнутых изохронному отжигу, установлено, что наблюдавшуюся примесную люминесценцию следует связать с изолированным Та_{Cd}.

Принципиальным отличием от свойств 3d-элементов является то, что для излучательных переходов на 5d-центрах Та характерно слабое электрон-фононное взаимодействие. Согласно проведенной идентификации по диаграммам Танабе–Сугано регистрируемая люминесценция соответствует переходу на Та³⁺(5d²)-центрах между штатковскими ветвями ¹E и ³A₂, которые принадлежат возбужденному ¹D и основному ³F атомным термам.

Показано, что температурное уширение БФЛ Та вызвано взаимодействием d-электронов центра с ТА-фонами кристаллической решетки CdTe. Однако для интерпретации данных по сдвигу БФЛ следует учесть и другие факторы, в частности гибридизацию локальных примесных и зонных состояний.

Температурное гашение люминесценции происходит с энергиями активации ~ 60 и $\sim 160 \text{ мэВ}$.

По данным кинетики затухания люминесценции излучательное время жизни центров CdTe:Ta составляет $\sim 1.5 \text{ мкс}$.

Авторы благодарят В.А. Дравина за проведение ионной имплантации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-22-00273).

Список литературы

- [1] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. *Multiplets of Transition-metal Ions in Crystals* (N.Y., Academic Press, 1970).
- [2] L.D. DeLoach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Payne, W.F. Krupke. *IEEE J. Quant. Electron.*, **32**, 885 (1996).
- [3] I.T. Sorokina. *Optical Mater.*, **26**, 395 (2004).
- [4] А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. *Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей* (Минск, Изд-во БГУ, 1980).
- [5] В.Н. Якимкин. Автореф. канд. дис. (М., МГУ, 1988).
- [6] *Физика и химия соединений A_2B_6* , под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970) [Пер. с англ.: *Physics and Chemistry of $A''B''$ Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (Amsterdam, North-Holland, 1967)].
- [7] Le Manh Hoang, J.M. Baranowski. *Phys. Status Solidi B*, **84**, 361 (1977).
- [8] G.F. Imbusch, W.M. Yen, A.L. Schawlow, D.E. McCumber, M.D. Sturge. *Phys. Rev.*, **133**, A1029 (1964).
- [9] J.M. Rowe, R.M. Nicklow, D.L. Price, K. Zanio. *Phys. Rev. B*, **10**, 671 (1974).
- [10] J.P. Laurenti, J. Camassel, A. Bouhemadou, B. Toulouse, R. Legros, A. Lussion. *J. Appl. Phys.*, **67**, 6454 (1990).
- [11] В.В. Ушаков, А.А. Гиппиус, В.А. Дравин. *ФТП*, **17**, 1174 (1983).
- [12] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973) с. 181 [Пер. с англ.: J. Pankove. *Optical processes in semiconductors* (Prentice-Hall, Inc., 1971)].
- [13] H. Zimmermann, R. Boyn, K. Piel. *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 859 (1992).
- [14] D. Bimberg, M. Sondergeld, E. Grobe. *Phys. Rev. B*, **4**, 3451 (1971).

Редактор Л.В. Шаронова

Intracenter radiative transitions in the tantalum impurity centers in cadmium telluride

V.V. Ushakov, D.F. Aminev, V.S. Krivobok

Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract The luminescence spectra of Ta impurity centers in CdTe were investigated for the first time. It was found that while transition from $3d(V)$ to $5d(Ta)$ centers electron system a drastic change in the characteristics of the impurity luminescence occur. Identification of electron transitions was performed using Tanabe–Sugano diagrams of the crystal field theory. Taking into account the characteristics of the spectra the radiative transitions were established to occur in isolated Ta_{Cd}^{3+} centers between levels with different spins. The temperature broadening of Ta zero phonon line was caused by the interaction of d -electrons of the center with crystal lattice TA phonons. However, for its temperature shift hybridization of local impurity and band states should also be taken into account. Activation energies of temperature quenching of luminescence are 60 and 160 meV. The radiative lifetime of the CdTe:Ta centers is 1.5 μ s.