

# Влияние отжига в парах и в жидком Zn на фотолюминесценцию высокочистых поликристаллов ZnTe

© В.С. Багаев<sup>¶</sup>, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко

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

(Получена 24 июля 2002 г. Принята к печати 6 сентября 2002 г.)

Проведено исследование фотолюминесценции высокочистых поликристаллов ZnTe. Изучена эволюция спектров излучения после отжига в Zn. В исходных образцах обнаружен эффект скопления примесей. Этот эффект приводит к появлению ондулярного спектра на длинноволновой стороне линии, обусловленной излучением экситона, локализованного на акцепторе. Показано, что отжиг приводит к гомогенизации распределения примесей, следствием чего является проявление богатой структуры двухдырочных переходов. Анализ этих линий позволил определить значения энергий основного и возбужденных состояний акцепторных примесей Li и Cu.

## 1. Введение

ZnTe является перспективным материалом современной оптоэлектроники. Благодаря большой ширине запрещенной зоны (2.26 эВ при комнатной температуре) он, в частности, широко используется в качестве барьерного материала при создании различного рода низкоразмерных структур (квантовых точек, квантовых ям, сверхрешеток) на основе полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$  [1,2], представляющих интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения. Среди практических приложений объемного материала стоит упомянуть недавно появившиеся первые сообщения о создании на основе ZnTe светодиодов с воспроизводимыми характеристиками, излучающих в зеленом диапазоне спектра [3]. Отметим, что как в этой работе, так и во многих других использовался метод роста ZnTe из расплава. В этом случае, как известно, имеет место отклонение состава материала от стехиометрического и приходится использовать достаточно трудоемкую процедуру для устранения этого недостатка. В отличие от [3] в данной работе исследовались чистые поликристаллы ZnTe, приготовленные с помощью разработанных в лаборатории низкотемпературных методов синтеза, сублимационной очистки и роста при температурах кристаллизации ниже 700°C. Используемая технология позволяет получать поликристаллы с составом, близким к стехиометрическому, с концентрацией собственных точечных дефектов заведомо ниже концентрации остаточных примесей. Наряду с малым количеством точечных дефектов (собственных и примесных) исследуемые поликристаллы имели достаточно большой размер зерен (вплоть до нескольких миллиметров), в которых плотность дислокаций не превышала  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . Благодаря именно этим обстоятельствам образцы имели высокий квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) при низких температурах, обусловленный как собственным излучением, так и оптическими переходами различной природы, связанными с остаточными примесями. При

исследовании спектров излучения поликристаллических образцов непосредственно после роста и после отжига их в цинке был обнаружен целый ряд интересных особенностей, которые и будут изложены в данной работе.

## 2. Технология и методика эксперимента

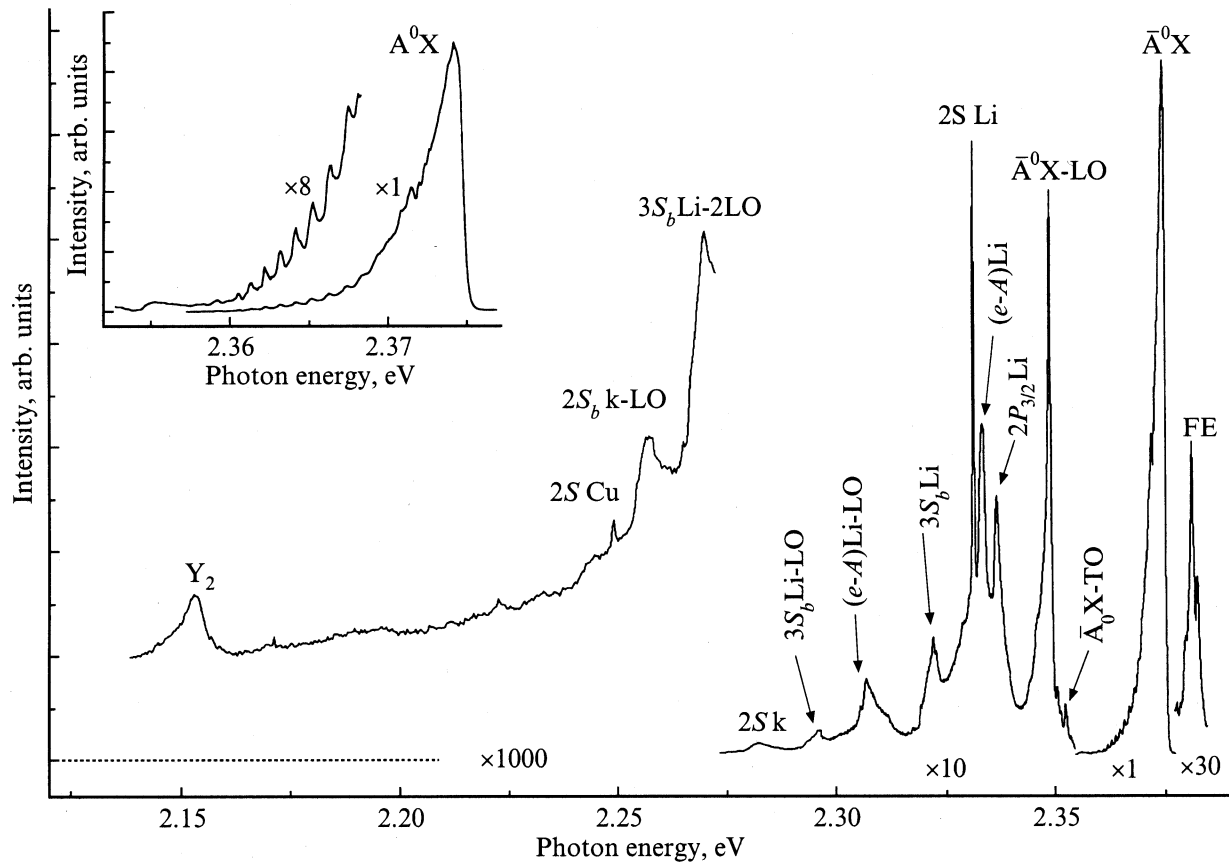
Текстурированные в направлении [111] поликристаллические образцы ZnTe диаметром 25 мм со средним размером зерна 1.5–2.0 мм были выращены методом свободного роста из паровой фазы при температуре  $\sim 600^\circ\text{C}$  в динамическом вакууме. В качестве исходной шихты использовался очищенный ZnTe, приведенный к составу с минимально возможным отклонением от стехиометрии (точка  $P_{\min}$  на сечении  $P-x$  диаграммы состояния при  $\sim 600^\circ\text{C}$ ). Два поликристаллических блока были приготовлены из шайбы с помощью скалывания. Один из блоков отжигался в насыщенных парах Zn при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$  в течение 70 ч, другой в жидком Zn при той же температуре в течение 95 ч. Все измерения ФЛ проводились на свежеприготовленных сколах. Основными протяженными дефектами в исследуемых образцах были межзеренные границы и двойники. Плотность дислокаций не превышала  $10^3 \text{ см}^{-2}$ .

Измерения спектров ФЛ проводились в основном при температуре  $T = 5 \text{ К}$ . Оптическое возбуждение осуществлялось He–Cd-лазером (длина волны излучения  $\lambda = 441.6 \text{ нм}$ ) с мощностью 20 мВт и размером пятна 300 мкм. Спектры анализировались двойным монохроматором ДФС-24 с разрешением не хуже 0.1 мэВ. Сигнал с фотоумножителя регистрировался с помощью метода счета фотонов.

## 3. Результаты и их обсуждение

Спектр ФЛ исходного образца, приведенный на рис. 1, в целом схож по совокупности наблюдаемых линий со спектром излучения высококачественного монокри-

<sup>¶</sup> E-mail: багаев@sci.lebedev.ru



**Рис. 1.** Спектр излучения исходного поликристалла при  $T = 5\text{ K}$ . На вставке — участок спектра с ондуляциями в области линии  $\bar{A}^0 X$ .

сталла с малым содержанием примесей. Об этом говорит присутствие в спектрах собственного излучения, обусловленного свободными экситонами (FE), наличие двухдырочных переходов, обусловленных всего лишь тремя акцепторами замещения (Li, Cu и не идентифицированного  $k$ -акцептора [4]), а также отсутствие излучения комплексов вакансия–примесь [5]. Поясним обозначения, принятые в статье для идентификации различных линий. В первую очередь остановимся на излучении экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах. Наиболее яркой линии, обозначаемой часто  $A^0 X$ , соответствует оптический переход, при котором после аннигиляции связанного экситона дырка на акцепторе остается в основном состоянии примеси. В достаточно совершенных кристаллах при относительно малых концентрациях примеси проявляются также так называемые двухдырочные переходы (ТНТ — принятое сокращение от английского two-hole transition), при которых после аннигиляции связанного экситона дырка на акцепторе оказывается в одном из возбужденных состояний примеси. Общий вид обозначений ТНТ-линий —  $\Phi A$ , где  $A$  соответствует примеси, на которой происходит переход, а  $\Phi$  отвечает состоянию дырки после рекомбинации экситона. Классификация этих состояний приведена в соответствии с теоретическими работами [6,7]. Как будет

показано далее, анализ ТНТ-линий позволяет определить энергии как основного, так и возбужденных состояний акцептора.

Остановимся на некоторых особенностях, наблюдаемых в спектре, приведенном на рис. 1. В первую очередь обратим внимание на необычную форму линии, обозначенной  $\bar{A}^0 X$ , максимум которой совпадает с положениями линий  $A^0 X$  для акцепторов Li и Cu [4]. Следовало ожидать, что поскольку, согласно данным масс-спектрометрических исследований, концентрация примесей в наших образцах не превышала  $10^{15}\text{ см}^{-3}$ , линия излучения  $A^0 X$  должна иметь малую ширину (меньше 1 мэВ) и симметричную форму [4] (мы не обсуждаем здесь возможного расщепления  $A^0 X$ , обусловленного так называемым  $J-J$ -взаимодействием [4]). Однако из рис. 1 видно, что  $\bar{A}^0 X$  достаточно сильно уширена и имеет асимметричный профиль с „хвостом“ в длинноволновой области. Кроме этого на длинноволновом крыле линии  $\bar{A}^0 X$  проявляется волнистая структура. Обычно такие эффекты наблюдаются в легированных кристаллах с концентрацией примеси  $\sim 10^{17}\text{ см}^{-3}$ . Для низких концентраций остаточных примесей в наших образцах эти эффекты являются, очевидно, следствием скопления примесей в локальных местах кристалла. Дополнительным подтверждением этого является также

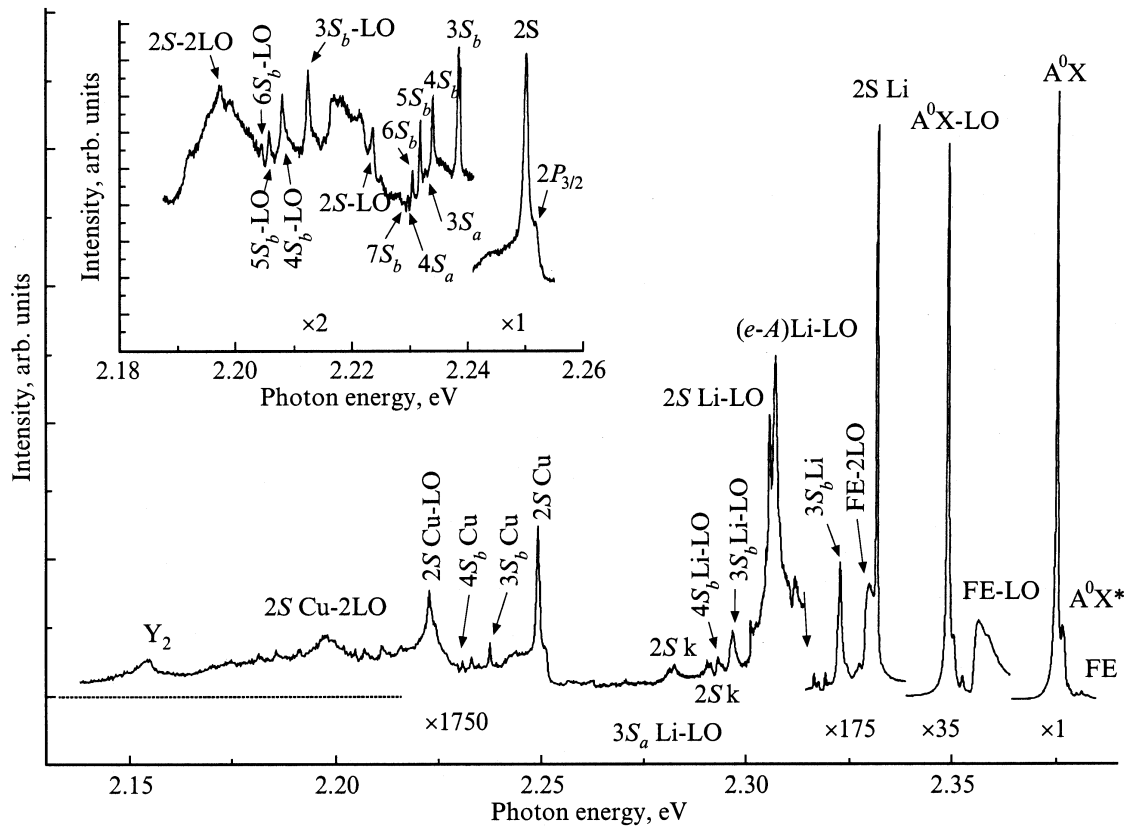


Рис. 2. Спектр излучения поликристалла после отжига в парах Zn при  $T = 5$  K. На вставке — фрагмент спектра в области ТНТ-переходов на Cu.

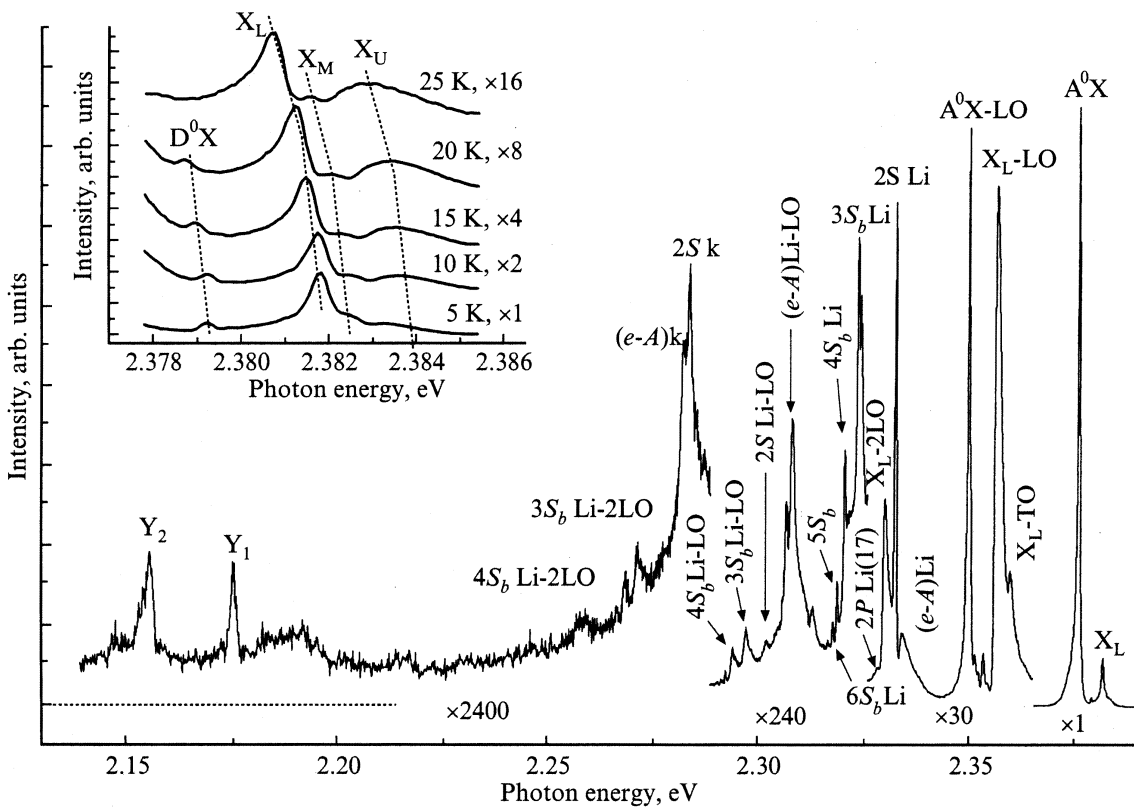


Рис. 3. Спектр излучения поликристалла после отжига в жидком Zn при  $T = 5$  K. На вставке — спектры, показывающие поляритонную структуру излучения в области дна экситонной зоны.

Экспериментальные и теоретические [6,7] значения энергий основного и возбужденных состояний для акцепторов Li и Cu

Состояние	Li		Cu	
	эксперимент	теория	эксперимент	теория
$1S_{3/2}$	60.5	60.7	148	142.8
$2P_{3/2}$	21.7	23.5	23.8	23.5
$2S_{3/2}$	17.0	17.6	22.1	23.7
$2P_{3/2}(\Gamma_8)$	—	15.8	15.6*	15.8
$2P_{5/2}(\Gamma_7)$	12.5	12.5	12.7*	12.5
$3S_{3/2b}$	8.9	8.6	10.2	10.2
$4S_{3/2b}$	5.8	5.2	5.8	6.0
$3S_{3/2a}$	3.8	3.8	4.5	4.0
$5S_{3/2b}$	3.1	3.4	3.6	3.7
$6S_{3/2b}$	2.0	2.5	2.4	2.7
$4S_{3/2a}$	1.3(?)	2.0	2.0	2.0
$7S_{3/2b}$	0.9(?)	1.8	1.0	1.9

Примечание. \* — данные работы [4].

проявление в спектре ТНТ на примеси Li запрещенного перехода, обусловленного возбуждением дырки в состоянии  $2P_{3/2}$ .

Остановимся подробнее на волнистой структуре (ондуляциях) в длинноволновой части  $\bar{A}^0X$  (рис. 1, вставка). В настоящий момент нет единой точки зрения на природу ондуляций в ZnTe. Согласно одной из них, волнистая структура обусловлена проявлением флуктуаций достаточно близко расположенных пар акцепторов при изменении расстояния между ними [8]. Согласно другой, появление ондуляций связано с проявлением процесса переноса связанного экситона между нейтральными акцепторами, сопровождаемого испусканием акустического фонона [9]. В пользу второй версии говорит факт отсутствия ондуляций в спектрах пропускания. Необходимы дальнейшие исследования для выяснения природы волнистого спектра. Заметим, что ондуляции не проявляются в спектре уже при температурах  $T > 20$  К.

Спектры образца, отожженного в парах Zn, приведены на рис. 2. Из рисунка следует, что отжиг привел к гомогенизации пространственного распределения примесей. Доказательствами этого факта являются появление гораздо более богатой структуры, связанной с ТНТ-переходами, как для Li, так и для Cu, а также исчезновение запрещенного перехода  $2P_{3/2}Li$ , обусловленного в неотожженных образцах скоплением примесей. На вставке рис. 2 приведен фрагмент спектра с ТНТ-переходами на Cu, полученный с большим на порядок временем накопления.

К существенно иной трансформации спектра ФЛ исходных образцов привел отжиг поликристаллов в жидком Zn (см. рис. 3). Во-первых, полностью исчезли ТНТ-линии, обусловленные Cu, что может быть следствием сегрегации Cu. Существенно возросла интенсивность излучения, обусловленного собственными переходами. При этом в спектрах излучения вблизи дна экситонной зоны проявилась структура, представленная на вставке

рис. 3, которую можно объяснить только в рамках поляритонной модели. На это указывает наличие в спектрах линий, обусловленных излучением верхней ( $X_U$ ) и нижней ( $X_L$ ) поляритонных ветвей, наблюдавшихся ранее в кристаллах ZnTe в [10]. Кроме этого, между  $X_U$  и  $X_L$  наблюдается еще одна линия  $X_M$ . Ее появление может быть связано с наличием третьей поляритонной ветви [11], существование которой обусловлено тем, что в ZnTe, как и во всех кристаллах со структурой цинковой обманки, имеющих кубическую симметрию, две верхние валентные подзоны вырождены в точке  $\Gamma$  ( $k = 0$ ). Отметим также, что в спектре ФЛ появилась линия  $D^0X$ , обусловленная излучением экситона, локализованного на доноре.

Богатая структура ТНТ-переходов, проявившаяся после отжига, позволила провести анализ акцепторных состояний примесей Li и Cu (в спектрах обозначены наиболее яркие линии). Отметим, что в ZnTe, в силу вырождения валентной зоны, акцепторные состояния не являются водородоподобными. Так, например, разрешенные в ТНТ-переходах состояния акцептора представляют собой при  $n \geq 3$  следующие линейные комбинации:  $nS_{3/2b} = \alpha_n S + \beta_n D$ ,  $nS_{3/2a} = \alpha_n S - \beta_n D$ , где  $n$  — главное квантовое число, а  $S$ ,  $D$  — водородные функции [6,7] (индекс 3/2, представляющий собой полный момент состояния, в спектрах для краткости опускается). Результаты проведенного нами анализа акцепторных состояний на основе положения ТНТ-линий по методу, описанному в [4], а также данные последних теоретических расчетов приведены в таблице. Заметим, что ТНТ-линии  $6S_bCu$ ,  $4S_aCu$ ,  $3S_aLi$  и  $7S_bLi$  наблюдались впервые. Экспериментальные значения в таблице, помеченные звездочкой, взяты из работы [4]. ТНТ-линия  $2P_{5/2}(\Gamma_8)Li$  близка по своему положению к более яркой линии, являющейся  $2LO$ -повторением свободного экситона, и поэтому не удастся определить корректно ее положение.

В заключение скажем несколько слов о линиях  $Y_1$  и  $Y_2$ , наблюдаемых в длинноволновой части спектров, приведенных на рис. 1–3. Подобные линии обсуждались в ряде работ (см., например, [12,13]), где была показана их связь с дислокациями. Интересной их особенностью является наличие очень слабых фонных повторений, что характерно для протяженных дефектов. Отметим, что природа этих линий в настоящий момент однозначно не ясна.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 01-02-16500, 02-02-17324 и 00-02-17335), гранта „Ведущие научные школы“ (№ 00-15-96568), а также программы РАН по поддержке научных проектов молодых ученых.

## Список литературы

- [1] В.В. Зайцев, В.С. Багаев, Е.Е. Онищенко. ФТТ, **41**, 4 (1999).
- [2] C. Gourgon, B. Eriksson, L.S. Dang, H. Mariette, C. Vieu. J. Cryst. Growth, **138**, 590 (1994).

- [3] K. Sato, T. Asahi, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, O. Oda, Y. Yamada, T. Taguchi. Phys. St. Sol. (a), **180**, 267 (2000).
- [4] H. Venghaus, P.J. Dean. Phys. Rev. B, **21**, 1596 (1980).
- [5] P.J. Dean. Czech. J. Phys. B, **30**, 272 (1980).
- [6] M. Said, M.A. Kanehisa, M. Balkanski, Y. Saad. Phys. Rev. B, **35**, 687 (1987).
- [7] M. Said, M.A. Kanehisa. J. Cryst. Growth, **101**, 488 (1990).
- [8] E. Molva, N. Magnea. Phys. St. Sol. (b), **102**, 475 (1980).
- [9] B. Monemar, N. Magnea, P.O. Holtz. Phys. Rev. B, **33**, 10 (1986).
- [10] M.S. Brodin, M.G. Matsko. Sol. St. Commun., **35**, 375 (1980).
- [11] И.С. Котелес. *Экситоны* (М., Наука, 1985) гл. 3, с. 68.
- [12] 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. ФТТ, **40**, 6 (1998).
- [13] K. Wolf, A. Naumov, T. Reisinger, M. Kastner, H. Stanzl, W. Kuhn, W. Gebhardt. J. Cryst. Growth, **135**, 113 (1994).

*Редактор Л.В. Шаронова*

### **Effect of annealing in Zn vapours and in the liquid on photoluminescence of a high-purity polycrystalline ZnTe**

*V.S. Bagaev, V.V. Zaitsev, Yu.V. Klevkov, V.S. Krivobok,  
Ye.Ye. Onishchenko*

P.N. Lebedev Physical Institute  
of Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** The photoluminescence studies of superpure ZnTe polycrystals have been carried out. Evolution of the radiation spectra has been studied after annealing with Zn. The effect of accumulation of impurities in the initial samples is found out. This effect results in display of the undulatory spectra in the long-wave side of the acceptor bound-exciton line. It has been shown that annealing leads to homogenization of the impurity distribution, that results in display of a rich structure in spectra due to the two-hole transitions. The analysis of these lines allowed us to determine the energy values of the ground and excited states of Li and Cu acceptors.