

РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДОНОРНЫХ И АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ В КОМПЕНСИРОВАННОМ ТелЛУРИДЕ КАДМИЯ

В. С. Багаев, В. С. Кривобок*, Е. Е. Онищенко, М. Л. Скориков, А. А. Шепель

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

Поступила в редакцию 21 марта 2011 г.

С помощью методик, основанных на селективном возбуждении низкотемпературной фотолюминесценции, проведен анализ электронного спектра дефектов, возникающих в сильно компенсированном теллуриде кадмия (CdTe). Показано, что доминирующие (с наибольшей концентрацией) акцепторы имеют энергии активации 48.2 ± 0.4 мэВ, 97.9 ± 0.6 мэВ, 119.7 ± 1.0 мэВ, не характерные для известных примесей замещения в CdTe. Для каждого из перечисленных акцепторов определены энергии возбужденных состояний и сделаны предварительные выводы о симметрии центров. Наблюдаемая структура возбужденных состояний отличается от спектра стандартных акцепторов замещения и дает возможность моделировать электронную конфигурацию дефектов.

1. ВВЕДЕНИЕ

В современной литературе существует устоявшееся мнение о том, что электрофизические свойства ряда легированных полупроводников группы II–VI определяются или в значительной мере зависят от комплексов с участием нескольких точечных дефектов. В то же время, именно комплексы остаются сравнительно малоизученными. Это связано, в первую очередь, с экспериментальными трудностями, так как практически для любого составного дефекта довольно сложно реализовать технологию, позволяющую контролируемым образом изменять его концентрацию. Кроме того, практически отсутствуют работы, касающиеся теоретического анализа комплексных дефектов в соединениях группы II–VI. За исключением некоторых расчетов *ab initio* [1–5], большинство методов моделирования структуры, электронного спектра и поведения точечных дефектов оказываются малоприменимыми для описания комплексов с их участием.

Одним из полупроводниковых материалов, наглядно демонстрирующих роль комплексных дефектов, является кристаллический теллурид кадмия (CdTe), легированный в процессе роста примесями элементов из III и VII групп таблицы Менделеева.

Поскольку примеси этих групп являются донорами в CdTe, следовало бы ожидать, что легированный материал будет иметь проводимость *n*-типа и низкое удельное сопротивление. Тем не менее известно, что полученные таким образом кристаллы являются полуизолирующими и могут иметь проводимость как *p*-, так и *n*-типов. Это связано с тем, что по мере увеличения концентрации легирующей примеси в кристалле возникают сложные дефекты различного типа, которые и определяют его свойства [6–10]. В частности, в спектрах фотолюминесценции [11–14], фотопроводимости [15] и DLTS (deep level transient spectroscopy) [16] регистрируются акцепторные центры с различной энергией активации (например, так называемый А-центр), напрямую не связанные с примесями замещения. Исследование этих дефектов представляет интерес как для понимания механизмов компенсации, так и с точки зрения улучшения электрофизических характеристик полуизолирующего CdTe, который используется для изготовления детекторов ионизирующего излучения.

При экспериментальном исследовании комплексов в легированном CdTe возникает ряд принципиальных ограничений. Основные из них связаны с искажением спектра электронных состояний из-за взаимодействия между близко расположенными дефектами. Вследствие этого, несмотря на интенсивные исследования, для большинства дефектов, су-

*E-mail: krivobok@sci.lebedev.ru

ществующих в компенсированном CdTe, отсутствуют точные экспериментальные данные об электронной конфигурации, симметрии и спектре возбужденных состояний. За исключением единичных публикаций, в которых используется оптическое детектирование электронного парамагнитного резонанса (см., например, [17]), отождествление уровней в запрещенной зоне с конкретным типом дефектов делается на основе полуэмпирических соображений. В результате предполагаемая структура одних и тех же комплексов в различных работах кардинально различается.

В данной работе предпринята попытка реализовать альтернативный подход к исследованию дефектов в компенсированном CdTe, основанный на анализе селективно возбуждаемой люминесценции нелегированных кристаллов, обладающих высокой степенью компенсации [18, 19]. В спектрах краевой люминесценции таких кристаллов доминирует набор дефектов, характерный для CdTe, легированного в процессе роста донорными примесями [11–14]. Тем не менее, благодаря существенно более низкой концентрации дефектов в целом, искажение мелких электронных состояний и роль неоднородного уширения оказываются значительно меньше, чем в легированных материалах. Это дало возможность впервые получить спектр возбужденных состояний для акцепторных центров в сильнокомпенсированном CdTe и сделать предварительные выводы об их симметрии. В частности, для наиболее известного комплексного акцептора, участвующего в компенсации, — А-центра — удалось зарегистрировать по крайней мере шесть возбужденных состояний. Наблюдаемая структура возбужденных состояний радикально отличается от спектра тетраэдрических акцепторов и дает возможность моделировать электронную конфигурацию дефекта.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 приводится краткая характеристика исследуемых кристаллов и установок, используемых для измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции. Раздел 3 посвящен описанию спектров фотолюминесценции при возбуждении кристаллов выше края собственного поглощения и определению энергии активации проявляющихся в этих спектрах акцепторных центров. В разд. 4.1 описываются результаты измерений селективной люминесценции применительно к донорным центрам. Раздел 4.2 посвящен анализу селективной люминесценции донорно-акцепторных пар, определению энергии возбужденных состояний, относящихся к различным акцепторам и обсуждению полученных результатов.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований были отобраны крупнозернистые текстуры нелегированного CdTe со средним размером зерен 300–400 мкм, полученные с помощью быстрой кристаллизации из паровой фазы [19]. При концентрации фоновых примесей на уровне 10^{15} см^{-3} удельное сопротивление образцов составляло около $2 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и соответствовало проводимости *n*-типа. Подробное описание метода роста используемых текстур, а также их электрофизических и структурных особенностей можно найти в работах [18, 19].

Измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции (НФЛ) проводились в парах гелия либо в сверхтекучем гелии в геометрии «на отражение». В качестве источников возбуждения применялись непрерывные гелий-неоновый ($\lambda = 632 \text{ нм}$), полупроводниковый ($\lambda = 650 \text{ нм}$) и перестраиваемый титан-сапфировый ($700 \text{ нм} \leq \lambda \leq 1000 \text{ нм}$) лазеры, излучение которых в зависимости от условий эксперимента фокусировалось в пятно размером 0.1–5 мм. Спектры фотолюминесценции записывались как с естественной ростовой поверхности текстур, так и с поверхностей поликристаллических пластин после шлифовки и травления. Для анализа рекомбинационного излучения применялись двойной монохроматор с линейной дисперсией 6 А/мм, оснащенный фотоумножителем с InGaAs-фотокатодом (R2658P, Hamamatsu), и одноканальный спектрограф с дисперсией 15 А/мм, оснащенный многоканальным ПЗС-приемником Spec-10 (Princeton Instruments). Все измерения были выполнены на образцах, которые в течение нескольких лет выдерживались в атмосфере при комнатной температуре.

3. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ВЫШЕ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе приведен обзорный спектр НФЛ, характерный для исследуемых кристаллов. В спектре регистрируются интенсивная экситонная люминесценция, более подробно представленная на рис. 2, и примесно-дефектное излучение, определяющееся, в основном, рекомбинацией донорно-акцепторных пар (DA) и их фонными (LO) повторениями. Как видно на рис. 1, в кристалле присутствуют по крайней мере три типа акцепторов, обозначенных A_1 , A_2 , A_3 , которые ответственны за различные DA-полосы.

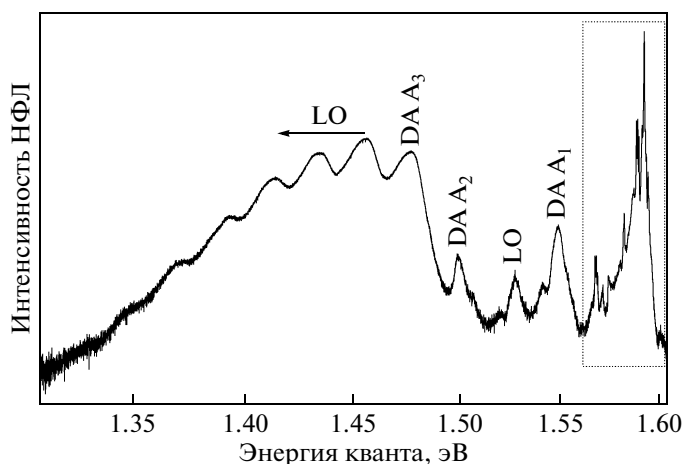


Рис. 1. Обзорный спектр люминесценции, записанный при температуре 2 К и возбуждении выше края собственного поглощения. LO — фоновые повторения с участием продольных оптических фононов. Фрагмент спектра, помещенный в рамку, подробно разобран на рис. 2. Ось ординат — в логарифмическом масштабе

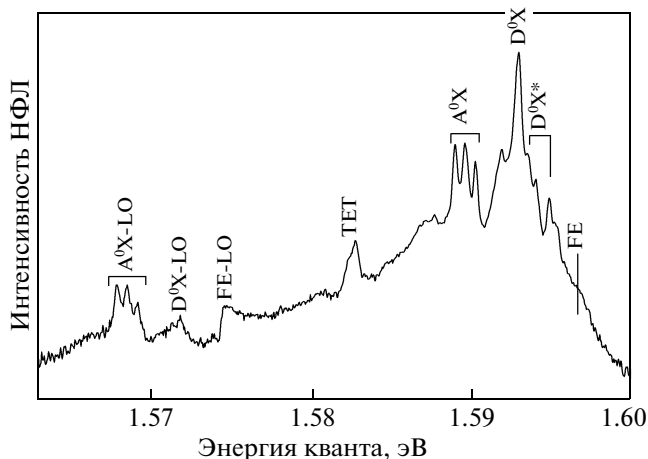


Рис. 2. Тонкая структура излучения вблизи края собственного поглощения, записанная при температуре 2 К, D^0X^* — излучение, связанное с возбужденными состояниями D^0X . Ось ординат — в логарифмическом масштабе

Спектральное положение DA-полос позволяет заключить, что ни один из отмеченных акцепторов не относится к известным примесным центрам в CdTe [20]. В то же время, появление в спектрах НФЛ излучения, связанного с A_3 -типом (A -центр [17, 21]) и A_1 -типом (α -акцептор [6]), типично для классического механизма компенсации, реализующегося в CdTe, легированном донорами. Отметим, что акцептор A_2 также может присутствовать в ле-

гированном материале, но его прямая связь с самокомпенсацией является спорной.

Краевое излучение исследуемых кристаллов имеет довольно богатую структуру, которая определяется рекомбинацией свободных (FE) и связанных экситонов (BE), см. рис. 2. Наиболее яркая линия в области энергии 1.5929 эВ соответствует излучению экситонов, связанных на нейтральных донорах (D^0X). Данная линия сопровождается так называемым двухэлектронным (TET, принятое сокращение от two-electron transition) переходом, при котором после рекомбинации связанного экситона электрон, локализованный на доноре, переходит в возбужденное состояние. Узкие пики в районе области энергии около 1.5902 эВ, 1.5895 эВ и 1.5889 эВ представляют собой излучение экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах (A^0X). Это подтверждается, в частности, уменьшением их относительной интенсивности при низких накачках, так как в материале n -типа акцепторы находятся в заряженном состоянии при отсутствии возбуждения. В целом, малая спектральная ширина (0.3–0.5 мэВ) линий экситонно-примесных комплексов, наличие TET-переходов, высокий квантовый выход НФЛ в краевой области, а также отсутствие полос, ассоциируемых обычно с протяженными дефектами, свидетельствуют о высоком структурном совершенстве исследуемых кристаллов.

Расчет энергии активации центров A_1 , A_2 , A_3 проводился с помощью аппроксимации формы линии излучения, возникающего при рекомбинации дырок, локализованных на акцепторах, со свободными электронами ($e-A$). Для выделения этих переходов анализировались спектры НФЛ, записанные при повышенных температурах и низких плотностях возбуждения [19], см. рис. 3. Чтобы избежать смещения линий, не связанного с перестройкой каналов рекомбинации, в спектрах на рис. 3 учтены изменения ширины запрещенной зоны [22], которые измерялись экспериментально по сдвигу различных экситонных линий. Поскольку все доноры, обнаруженные в спектрах краевой фотолюминесценции, имеют энергию активации порядка 14 мэВ (см. разд. 4.1), их термическая ионизация наблюдается уже при температурах около 20 К и выше. Как видно на рис. 3, этот факт позволяет подавить излучение DA-пар и существенно увеличить относительную интенсивность переходов $e-A$.

Если распределение электронов по энергиям описывается эффективной температурой, то форму линии перехода $e-A$ можно приближенно описать следующим выражением [23]:

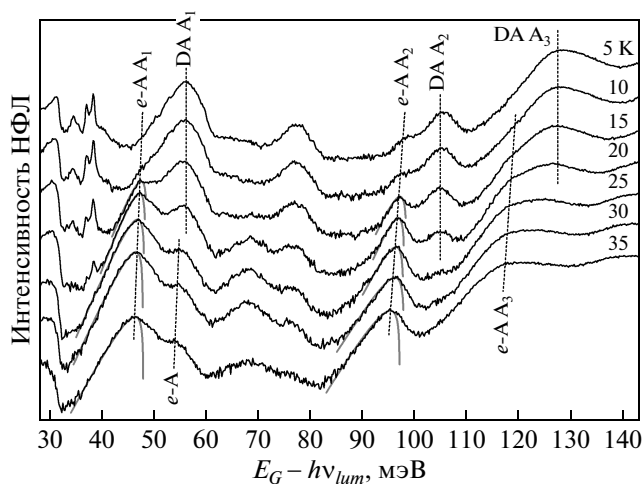


Рис. 3. Температурная зависимость спектров люминесценции в области излучения DA-пар при низких, около 0.01 Вт/см², накачках (черные кривые). Серые кривые — аппроксимация *e-A*-переходов формулой (1). Эффективная температура электронов T_e (снизу вверх) 39.5 ± 2.5 К, 36.0 ± 4.0 К, 31.5 ± 1.5 К, 27.0 ± 1.0 К, 27.5 ± 1.5 К. Ось ординат — в логарифмическом масштабе

$$S(\hbar\omega) = (\hbar\nu - E_G + E_A)^{1/2} \times \exp[(E_G - E_A - \hbar\nu)/kT_e], \quad (1)$$

в котором T_e — эффективная температура электронов, k — постоянная Больцмана, E_A — энергия активации акцептора и E_G — ширина запрещенной зоны. Вследствие сравнительно небольшой энергии активации водородоподобных доноров в CdTe, на длинноволновый край *e-A*-перехода накладывается излучение близко расположенных DA-пар ($R_{DA} < 10$ нм). Кроме того, при $\hbar\nu \sim E_G - E_A$ дополнительное искажение выражения (1) может быть вызвано вкладом от слаболокализованных электронов (более точная формула должна учитывать изменения трехмерной плотности состояний, вызванные флуктуациями потенциала). Из приведенных выше соображений следует, что наиболее реалистичная оценка E_A достигается с помощью аппроксимации коротковолновой части *e-A*-полос формулой (1).

Аппроксимация формулой (1) *e-A*-переходов, относящихся к акцепторам A_1 и A_2 , также приведена на рис. 3. Для четырех нижних спектров на рис. 3 эффективная температура электронов для каждого из *e-A*-переходов незначительно превышает температуру решетки. Это свидетельствует о хорошей тер-

мализации электронов и позволяет с достаточно высокой точностью определить энергии активации состояний A_1 и A_2 , которые составляют соответственно 48.2 ± 0.4 мэВ и 97.9 ± 0.6 мэВ. Кроме того, при повышении температуры в спектрах отчетливо регистрируется еще один *e-A*-переход, связанный с водородоподобными акцепторами (энергия активации составляет около 58 мэВ).

Трансформация спектра с увеличением температуры, качественно напоминающая *e-A*–*DA*-перестройку, наблюдается и для излучения, соответствующего A_3 -состоянию. Тем не менее, в отличие от A_1 - и A_2 -состояний, для которых отчетливо видны максимумы *e-A*-переходов, в случае A_3 -состояния удается зарегистрировать лишь особенность на коротковолновом крыле линии, смещающуюся в синюю область с ростом температуры. Можно допустить несколько возможных сценариев, объясняющих наблюдаемую структуру спектра.

Размытие *e-A*- и *DA*-линий вследствие неоднородного уширения состояний, связанных с A_3 .

Уширение *e-A*- и *DA*-линий вследствие сильного взаимодействия с акустическими фононами.

Наложение нескольких линий излучения, характеризующихся различной температурной зависимостью.

При квазирезонансном возбуждении DA-пары, соответствующей A_3 (см. ниже разд. 4.2, рис. 8, 9), удается наблюдать линии селективной люминесценции, полуширина которых достигает примерно 0.4 мэВ. Природа этих линий связана с излучением DA-пар, расстояние между которыми жестко фиксируется возбуждающим квантом. Очевидно, что если бы механизм уширения определялся неоднородным размытием основного состояния A_3 и/или сильным взаимодействием с колебаниями решетки, то наблюдение подобных «резонансных» спутников было бы невозможным. Таким образом, сложная структура излучения в области 1.495–1.465 эВ определяется наложением нескольких различных линий: *DA*- и *e-A*-излучения с участием центров типа A_3 и, по крайней мере, одной дополнительной полосы. Природа последней связана, по-видимому, также с центрами типа A_3 , но расположенными на близком расстоянии от других структурных дефектов.

В связи с отмеченными выше сложностями для определения энергии активации состояния A_3 проводилось вычитание спектров люминесценции, записанных при близких температурах. Условия записи

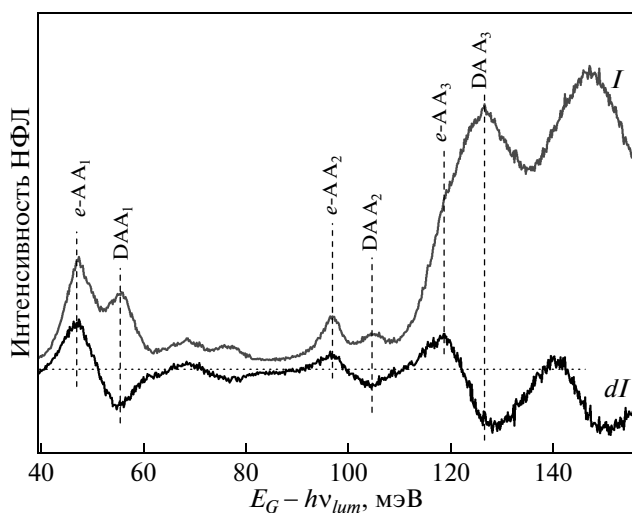


Рис. 4. Разностный спектр, полученный вычитанием спектров люминесценции, записанных при температурах 20 К и 15 К (черная кривая). Сверху для сравнения приведен спектр фотолюминесценции при $T = 20$ К (серая кривая). На разностном спектре отчетливо виден сигнал от e - A -перехода с участием A_3 , соответствующий излому на обычном спектре

спектров подбирались так, чтобы результирующий разностный сигнал люминесценции соответствовал, по возможности, максимально резкой зависимости относительной интенсивности e - A - и DA -линий от температуры. Пример такого разностного сигнала, полученного при вычитании спектров фотолюминесценции при $T = 20$ К и $T = 15$ К, представлен на рис. 4. Для наглядности на том же рисунке приведен обычный спектр люминесценции, записанный при температуре 20 К. В разностном спектре сигналы, соответствующие e - A - и DA -излучениям, различаются по знаку, так как данные линии противоположным образом ведут себя при изменении температуры. Тем не менее положение максимумов e - A -полос, соответствующих акцепторам A_1 , A_2 , в пределах погрешности совпадает для обычного и разностного спектров. Как видно на рис. 4, положение максимума e - A A_3 в разностном спектре соответствует излому кривой на обычном спектре люминесценции и находится в области энергий 118.5 мэВ. Принимая во внимание ненулевую температуру электронов $T_E = 27.5 \pm 1.5$ К, определенную на основе анализа e - A -полос для A_1 и A_2 , энергию активации A_3 можно оценить как 119.7 ± 1.0 мэВ.

4. СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

4.1. Доноры

Для изучения донорных центров применялись две методики, основанные на квазирезонансном возбуждении экситонов, локализованных на нейтральных донорах, и селективном возбуждении DA -пар. Последняя позволяет лишь грубо определить разницу ΔE между основным ($1s$) и возбужденными ($2s$, $3s$) подуровнями донорного центра, входящего в DA -пару. Большая погрешность этой методики связана с тем, что для близко расположенных DA -пар возбужденные состояния донора оказываются искаженными из-за поляризационного взаимодействия между электроном и соседней дыркой [20]. Для разнесенных DA -пар дополнительная неопределенность возникает из-за наложения большого количества слабых спутников, относящихся к различным комбинациям возбужденных состояний доноров и акцепторов (см. разд. 4.2). Тем не менее проведенный анализ спектров НФЛ при резонансном возбуждении показал, что во всех DA -парах участвуют донорные центры с расстояниями между основным и первым возбужденным состояниями $\Delta E_{12} = 10.0 \pm 0.5$ мэВ, что доказывает их водородоподобный характер. Оценка расстояния между основным и вторым возбужденным состояниями дает величину $\Delta E_{13} = 12.5 \pm 0.8$ мэВ, также характерную для водородоподобных доноров в $CdTe$.

Более точным методом исследования донорных центров является квазирезонансное возбуждение линий связанных экситонов. В отличие от селективного возбуждения DA -пар, этот метод позволяет получить информацию об электронных состояниях, относящихся к изолированным донорным центрам, и, таким образом, надежно их интерпретировать. Примеры спектров селективной люминесценции в области двухэлектронных переходов, записанные при возбуждении исследуемых структур излучением с энергией кванта 1.5927–1.5955 эВ, приведены на рис. 5. В нижней части рисунка для сравнения приведен также спектр НФЛ, полученный при возбуждении образца излучением He–Ne-лазера. При переходе к квазирезонансному возбуждению характер спектра в целом сохраняется, но тонкая структура отдельных линий меняется в зависимости от энергии возбуждающего кванта. Кроме того, при приближении энергии возбуждающих квантов к экситонному резонансу в спектрах возникают новые линии, отсутствующие при возбуждении текстуры излучением He–Ne-лазера.

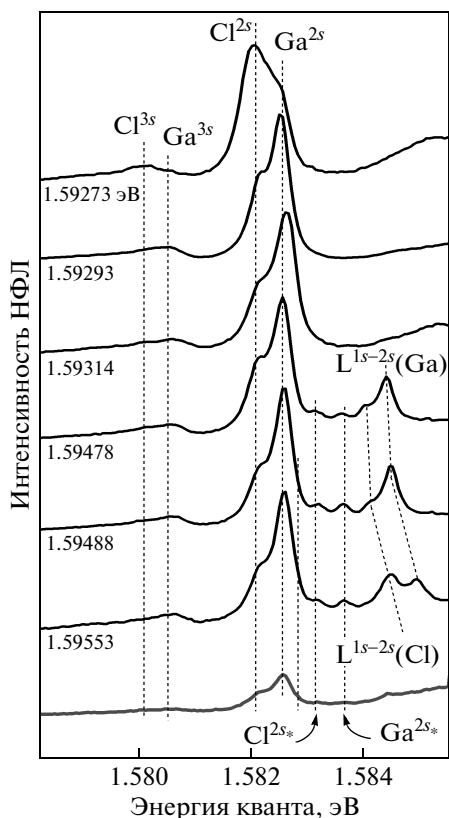


Рис. 5. Фрагменты спектров фотолюминесценции в области ТЕТ-переходов, записанные при квазирезонансном возбуждении. Энергии возбуждающих квантов приведены слева под каждой кривой. Внизу для сравнения приведен также спектр люминесценции при возбуждении выше края собственного поглощения (серая кривая). Все кривые записаны при температуре 2 К. Схема наблюдаемых переходов представлена на рис. 6

На рис. 6 приведена схема основных излучательных переходов и процессов комбинационного рассеяния света (КРС) возникающих при квазирезонансном возбуждении линии ВЕ на нейтральном доноре. Основной линии (D^0X) соответствует переход, при котором после рекомбинации ВЕ электрон, локализованный на доноре, остается в основном состоянии. Данная линия имеет дополнительные коротковолновые особенности (D^0X^*), определяющиеся наличием возбужденных состояний у ВЕ. Для исследуемых структур излучение, связанное с D^0X^* , хорошо видно в коротковолновой части спектров на рис. 2. Двухэлектронным (ТЕТ) сателлитам соответствуют переходы, при которых после рекомбинации ВЕ электрон, локализованный на доноре, переходит в одно из возбужденных состояний. В случае изолированного донорного центра,

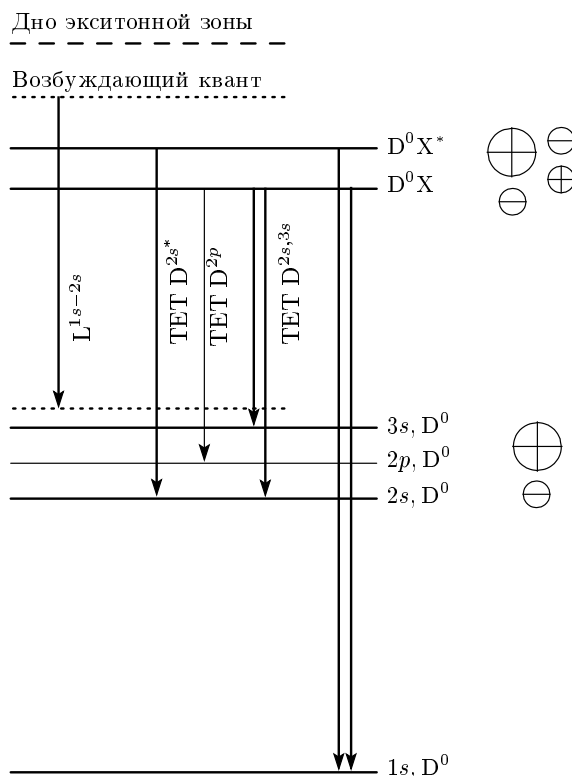


Рис. 6. Схема основных излучательных переходов и процессов КРС, возникающих при квазирезонансном возбуждении линии D^0X . Пики КРС, обозначенные L^{1s-2s} , связаны с неупругим рассеянием лазерного излучения, приводящим к возбуждению нейтрального донора в $2s$ -состояние. Запрещенные ТЕТ-переходы с участием p -состояний отмечены тонкими линиями (D^{2p})

имеющего T_d -симметрию, разрешенными являются ТЕТ-переходы только на подуровни с нулевым орбитальным моментом (s -состояния) [24]. Эти переходы могут наблюдаться как для основного состояния ВЕ (D^0X), так и для его возбужденных состояний (D^0X^*). На рис. 5 при нерезонансном возбуждении хорошо видны только две линии D^{2s} ТЕТ-переходов, относящихся к двум разным донорам. Использование резонансного возбуждения дает возможность не только разрешить D^{3s} -переходы, относящиеся к основному состоянию ВЕ, но и разрешить структуру D^{2s^*} -переходов связанных с возбужденным состоянием D^0X^* . Совокупность приведенных спектров позволяет утверждать, что в текстуре присутствуют два типа донорных центров с расстояниями между подуровнями $\Delta E_1(1s - 2s) = 10.37 \pm 0.08$ мэВ, $\Delta E_1(1s - 3s) = 12.25 \pm 0.08$ мэВ и $\Delta E_2(1s - 2s) = 10.85 \pm 0.1$ мэВ, $\Delta E_2(1s - 3s) = 12.7 \pm 0.1$ мэВ. Сравнительно высокая погрешность этих измерений, свя-

занная с полушириной линии D^0X , не позволяет однозначно идентифицировать данные донорные центры только по измерениям НФЛ.

По мере приближения энергии возбуждающего кванта к дну экситонной зоны существенно возрастает сечение резонансного КРС, в котором роль промежуточных состояний играют ВЕ на нейтральных донорах. Эти процессы приводят к появлению в спектрах спутников, отстоящих от лазерной линии на разницу между основным и возбужденным состояниями электрона, связанного на донорном центре. Ввиду малой полуширины возбуждающей лазерной линии именно они являются наиболее информативными для идентификации доноров. Как видно на рис. 5, в условиях эксперимента удается зарегистрировать КРС, сопровождающееся возбуждением доноров в $2s$ -состояние (L^{1s-2s}). Как и в случае ГЕТ-переходов, отчетливо регистрируется два донорных центра соответственно с $\Delta E_1(1s-2s) = 10.39 \pm 0.02$ мэВ, $\Delta E_2(1s-2s) = 10.86 \pm 0.03$ мэВ.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что в исследуемых текстурах проявляются донорные центры двух типов с расстояниями между подуровнями $\Delta E_1(1s-2s) = 10.39 \pm 0.02$ мэВ, $\Delta E_1(1s-3s) = 12.25 \pm 0.08$ мэВ и $\Delta E_2(1s-2s) = 10.85 \pm 0.03$ мэВ, $\Delta E_2(1s-3s) = 12.75 \pm 0.1$ мэВ. Полученные величины позволяют заключить, что донор (1), доминирующий в спектрах НФЛ на рис. 5, соответствует примеси Ga_{Cd} [24]. Донорный центр (2), характеризующийся в несколько раз меньшей концентрацией, представляет собой примесь другой подрешетки — Cl_{Te} . Таким образом, несмотря на существенно неравновесный характер используемых ростовых процессов, проявляющиеся в спектрах НФЛ донорные центры представляют собой фоновые примеси и не связаны с собственными точечными дефектами.

4.2. Акцепторы

Поскольку исследуемые кристаллы имеют исходную проводимость n -типа, при гелиевых температурах все мелкие акцепторные центры находятся в заряженном состоянии. Данный факт не позволяет эффективно использовать методы, основанные на квазирезонансном возбуждении линий ВЕ на нейтральных акцепторах [25], так как для образования таких ВЕ необходим двухступенчатый процесс — захват неравновесной дырки и затем связывание экситона. В результате, в условиях эксперимента сигнал от «резонансных» особенностей при возбуждении ВЕ на нейтральных акцепторах оказыва-

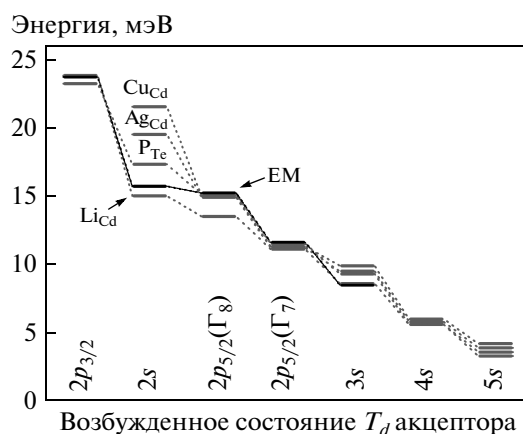


Рис. 7. Структура возбужденных состояний для различных акцепторов в CdTe связанных с примесями замещения (серые линии). Энергии активации: Li_{Cd} — 58.0 мэВ, P_{Te} — 68.2 мэВ, Ag_{Cd} — 107.5 мэВ, Cu_{Cd} — 146 мэВ [20]. Черные линии — расчет возбужденных состояний водородоподобного акцептора в приближении эффективной массы

ется неразличим на фоне излучения ДА-пар. Поэтому более эффективным методом исследования акцепторных центров является селективное возбуждение ДА-пар [26]. Вследствие понижения симметрии для донорно-акцепторной пары, данная методика позволяет регистрировать переходы с участием p -состояний, отличающиеся от s -состояний характером огибающей волновой функции [27]. Пример структуры возбужденных состояний для тетраэдрических (T_d) акцепторов с разной энергией активации приведен на рис. 7 совместно с результатами расчетов в приближении эффективной массы. Классификация различных возбужденных состояний также взята из работы [27].

Фрагменты спектров селективной НФЛ в области излучения ДА-пар с участием различных акцепторов приведены на рис. 8–10. В нижней части каждого из рисунков для сравнения приведены спектры НФЛ, полученные при возбуждении кристаллов излучением He–Ne-лазера. Как видно на рис. 8–10, основной эффект резонансного возбуждения состоит в появлении сравнительно узких линий на коротковолновом крыле ДА-полос. Каждая из линий представляет собой селективную люминесценцию ДА-пар, для которых возбуждающий квант попадает в одну из полос поглощения, образованных возбужденными состояниями донора и/или акцептора. В простейшем случае расстояние между донором и акцептором в паре (R_{DA}) связано с энергиями воз-

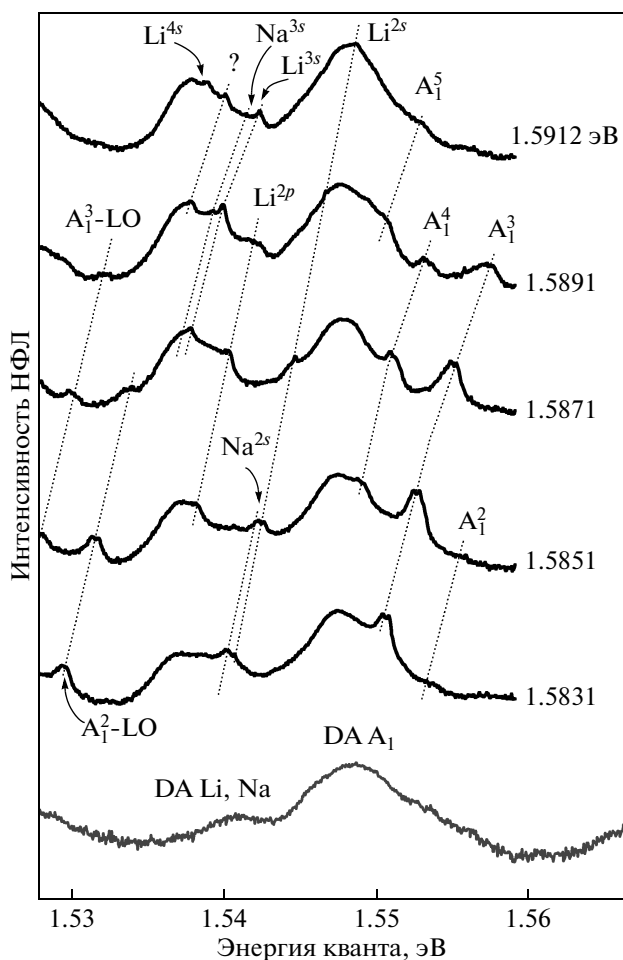


Рис. 8. Фрагменты спектров селективной люминесценции при температуре 2 К в области излучения DA-пар с участием мелких акцепторов. Энергии возбуждающих квантов приведены справа. Нижняя кривая — спектр люминесценции при возбуждении выше края собственного поглощения. Отмеченные на рисунке сателлиты представляют собой селективную люминесценцию DA-пар, для которых возбуждающий квант попадает в одну из полос поглощения, образованных возбужденными состояниями донора и/или акцептора. Ось ординат — в логарифмическом масштабе

буждающего ($h\nu_{ex}$) и испущенного ($h\nu_{lum}$) квантов следующими выражениями [26]:

$$\begin{aligned} h\nu_{ex} &= E_G - E_A^m - E_D^n + e^2/\epsilon R_{DA}, \\ h\nu_{lum} &= E_G - E_A - E_D + e^2/\epsilon R_{DA}, \end{aligned} \quad (2)$$

в которых E_A, E_A^m обозначают соответственно энергии основного и возбужденных состояний акцептора, E_D, E_D^n — энергии основного и возбужденных состояний донора, $e^2/\epsilon R_{DA}$ — энергия кулоновского

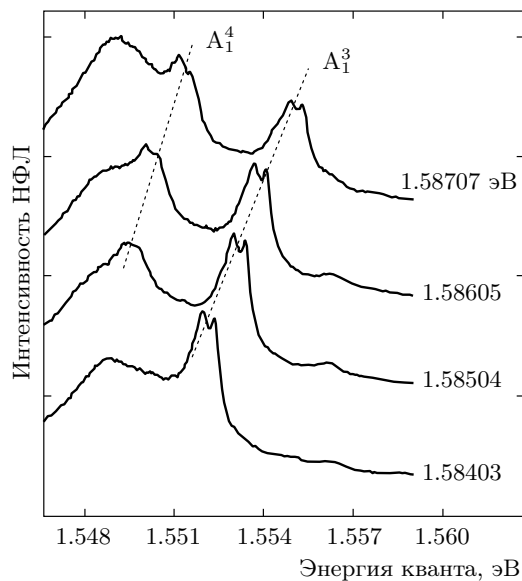


Рис. 9. Фрагменты спектров селективной люминесценции, демонстрирующие тонкую структуру линий A_1^3 и A_1^4

взаимодействия между заряженными донором и акцептором, E_G — ширина запрещенной зоны. При известном спектре донорного центра и заданной энергии активации (E_A) выражения (2) позволяют вычислить энергии возбужденных состояний E_A^m , характеризующие акцепторный центр.

Результаты расчета с помощью выражений (2) энергий возбужденных состояний акцепторов, регистрирующихся в спектрах НФЛ на рис. 8–11, систематизированы в таблице, из которой следует, что все обнаруженные в спектрах сателлиты относятся к двум водородоподобным акцепторам и трем упомянутым выше акцепторам, A_1, A_2, A_3 , с нестандартными энергиями активации. Детальный анализ сателлитов, относящихся к водородоподобным акцепторам, позволяет заключить, что ими являются фоновые примеси кадмиевой подрешетки — Li_{Cd} и Na_{Cd} . Отметим, что наличие небольшой концентрации Li_{Cd} и Na_{Cd} подтверждается появлением в спектрах селективной люминесценции сигнала КРС от локальной фоновой моды с энергией 19.0 мэВ [20] связанной с этими примесями. Для Li_{Cd} удается наблюдать четыре возбужденных состояния, энергия каждого из которых совпадает с литературным значением, см. таблицу. Данный факт является дополнительным подтверждением высокого структурного совершенства кристаллитов. В случае Na_{Cd} удается зарегистрировать только два возбужденных состояния, что связано, предположительно, с меньшей концентрацией данного акцептора.

Таблица. Результаты анализа селективной люминесценции DA-пар с помощью выражений (2). Числа, отмеченные знаком «*», взяты из работы [20]. В правом столбце приведены средние расстояния между донором и акцептором в DA-паре (R_{DA}), для которых наблюдается селективная люминесценция с указанными типами состояний

Акцептор	$h\nu_{ex} - h\nu_{lum}$, мэВ	Энергия уровня, мэВ	Обозначение уровня	R_{DA} , нм
LiCd 58.0 мэВ*	42.5 ± 0.3	15.5	$2s$	9–28
	46.8 ± 0.4	11.2	$2p_{5/2}(\Gamma_7)$	16–30
	49.1 ± 0.3	8.9	$3s$	14–32
	52.3 ± 0.3	5.7	$4s$	~ 25
NaCd 58.7 мэВ*	42.9 ± 0.3	15.8	$2s$	10–25
	49.9 ± 0.3	8.8	$3s$	16–28
A ₁ 48.2 ± 0.4 мэВ	25.8 ± 0.4	22.4	2	
	32.1 ± 0.2	16.1	$3a$	8–26
	32.5 ± 0.2	15.7	$3b$	8–26
	35.8 ± 0.4	12.4	$4a$	13–25
	36.2 ± 0.4	12.0	$4b$	13–25
	38.3 ± 0.5	9.9	5	14–20
A ₂ 97.9 ± 0.6 мэВ	72.8 ± 0.3	25.1	2	10–19
	78.0 ± 0.3	19.9	3	12–24
	82.9 ± 0.4	15.0	4	13–22
	85.5 ± 0.4	12.4	5	13–19
A ₃ 119.7 ± 1.0 мэВ	98.0 ± 0.3	21.7	2	7–20
	99.1 ± 0.4	20.6	3	8–18
	101.2 ± 0.3	18.5	4	7–25
	106.5 ± 0.4	13.2	5	10–21
	107.8 ± 0.3	11.9	$6, 2 + 2sD (?)$	12–19
	108.9 ± 0.3	10.8	7	14–23
	110.0 ± 0.3	9.7	8	15–27
	111.3 ± 0.4	8.5	$9, 2 + 2sD (?)$	17–24

Электронный спектр тетраэдрических акцепторов в кубических соединениях групп II–VI хорошо описывается в рамках приближения эффективных масс с учетом поправки центральной ячейки (химического сдвига) [28]. Для возбужденных состояний вклад этой поправки существенно снижается из-за низкой вероятности нахождения дырки вблизи атома примеси. Как следствие, акцепторы T_d с энергией активации $E_A < 150$ мэВ обладают идентичным спектром возбужденных состояний, который иллюстрирует рис. 7. Иная картина, качественно проиллюстрированная на рис. 12, 13, наблюдается для возбужденных состояний каждого из акцепторов A₁, A₃.

Наиболее наглядно нестандартные особенности электронного спектра можно проиллюстрировать на примере акцептора A₁. Схожий спектр возбужденных состояний, а также близкие энергии активации у A₁-центра и водородоподобных акцепторов позволяют заключить, что для нейтрального состояния A₁ потенциал, локализирующий дырку, определяется, в основном, кулоновским взаимодействием V_C . В этом случае некулоновская часть локализирующего потенциала V_N , как и для большинства мелких акцепторов в CdTe, может быть рассмотрена как возмущение. Предположим, что это возмущение имеет симметрию не ниже T_d , и, следовательно, классификация возбужденных состояний A₁ такая же, как у

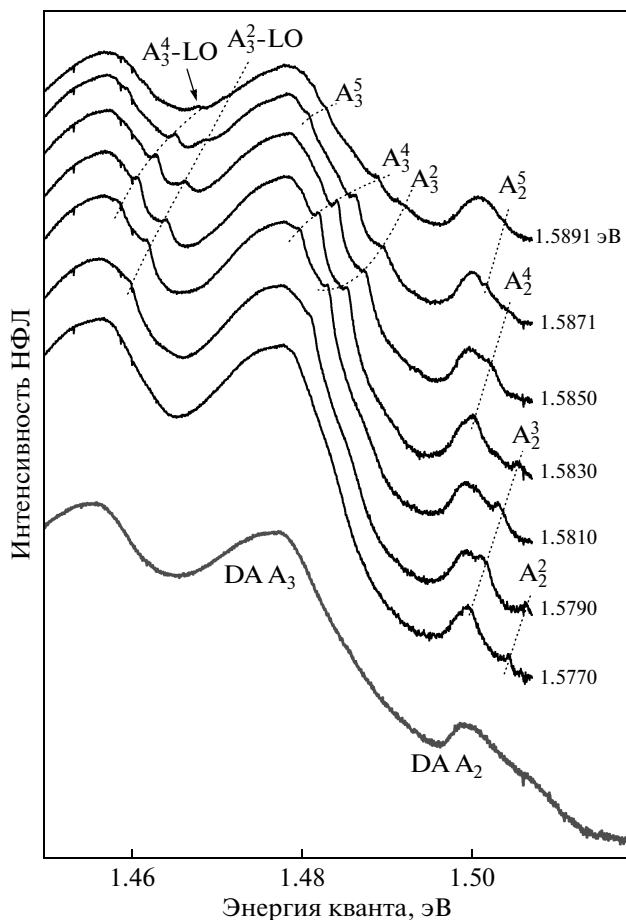


Рис. 10. Фрагменты спектров селективной люминесценции при температуре 2 К в области излучения DA-пар с участием акцепторов A_2 и A_3 . Энергии возбуждающих квантов приведены справа. Нижняя кривая — спектр люминесценции при возбуждении выше края собственного поглощения. Ось ординат — в логарифмическом масштабе

обычных акцепторов, связанных с примесями замещения. Как видно на рис. 8, для центра A_1 наблюдается уменьшение энергии всех состояний, которые близки к $2p$ -подуровням водородоподобных акцепторов (A_1^2, A_1^4, A_1^5). Поскольку для p -состояний вероятность нахождения дырки вблизи центральной ячейки стремится к нулю, дальнедействующая составляющая V_N должна носить отталкивающий характер. С другой стороны, так как A_1 -центр характеризуется более низкой энергией $1s$ -состояния (энергия активации) по сравнению с водородоподобными акцепторами, то отталкивающий характер должна иметь и короткодействующая часть возмущения V_N . В этом случае возникает очевидное противоречие, так как энергия $2s$ (A_1^3)-состояния увеличивается,

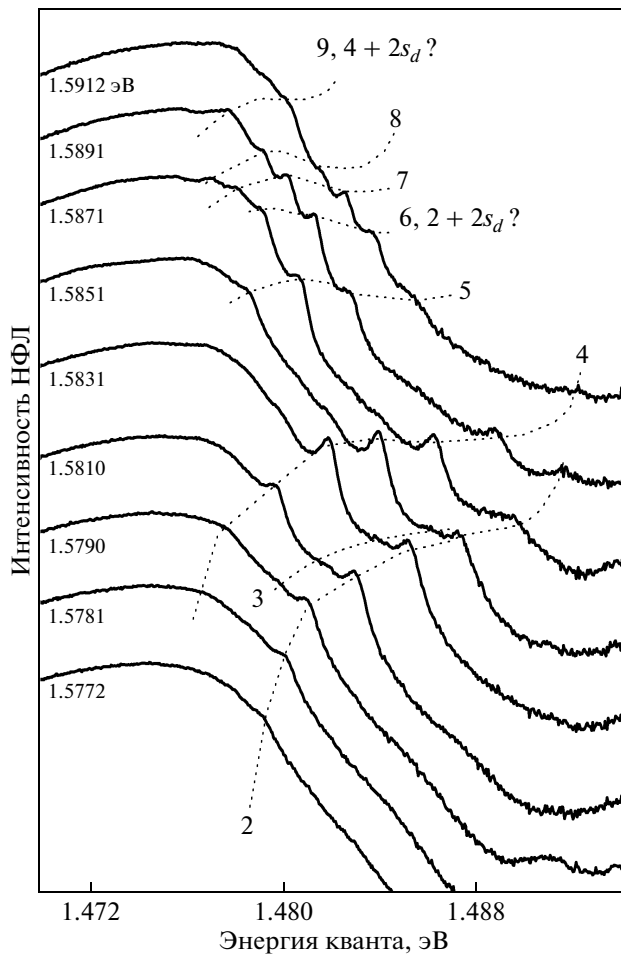


Рис. 11. Фрагменты спектров, демонстрирующие детали селективной люминесценции DA-пары с участием A_3 . Энергии возбуждающих квантов приведены слева, $T = 2$ К. Ось ординат — в логарифмическом масштабе

несмотря на отталкивающий характер V_N . Кроме того, в рамках сферической модели, подразумевающей симметрию локализирующего потенциала не ниже T_d , нельзя объяснить тонкую структуру возбужденных состояний $A_1^3(a,b)$ и $A_1^4(a,b)$, см. таблицу.

Естественным объяснением наблюдаемой структуры возбужденных состояний является понижение симметрии у некулоновской части локализирующего потенциала V_N . Низкая симметрия возмущения приведет к перемешиванию состояний p - и s -типов и, таким образом, устраняется отмеченное выше противоречие, связанное с аномальным сдвигом состояния A_1^3 . Кроме того, если допустить понижение симметрии акцепторного центра до C_{3v} или ниже, то естественное объяснение находит и тонкая структура возбужденных состояний $A_1^3(a,b)$ и $A_1^4(a,b)$. По-

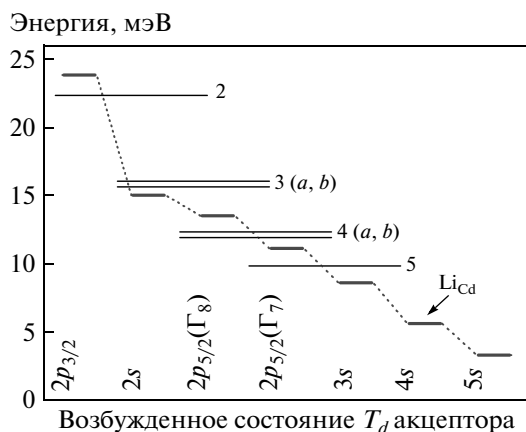


Рис. 12. Сравнение возбужденных состояний A_1 (черные линии) и Li_{Cd} (серые линии)

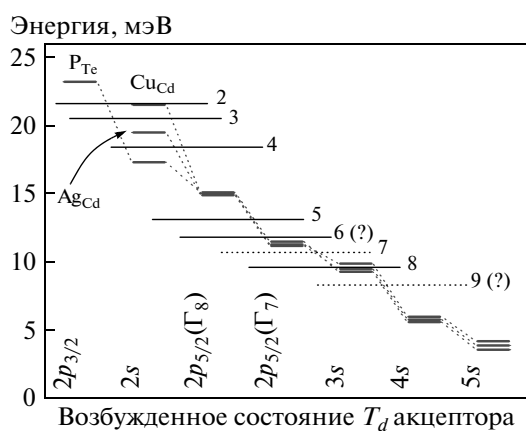


Рис. 13. Сравнение возбужденных состояний для A_3 -центров (черные линии) и некоторых примесных акцепторов (P_{Te} , Ag_{Cd} , Cu_{Cd}) с энергией активации в диапазоне 68–146 мэВ (серые линии)

добной тонкой структуры возбужденных состояний следует ожидать при снятии вырождения, характерного для T_d -акцепторов в $CdTe$. Причиной снятия вырождения являются возмущения, связанные с локальной деформацией, спин-орбитальными и обменными взаимодействиями, характеризующиеся пониженной симметрией. В частности, при тригональном строении центра четырехкратно вырожденное состояние Γ_8 , соответствующее полному угловому моменту $J = 3/2$, расщепляется на два подуровня, отвечающие разным проекциям $J = 3/2$ и $J = 1/2$ на ось симметрии центра. Отметим, что у линий, соответствующих состояниям A_1^2 и A_1^5 , тонкую структуру разрешить не удастся. По-видимому, это связано с уменьшением вероятности нахождения дырки вблизи центральной ячейки и, как следствие, снижением роли нететраэдрического возмущения.

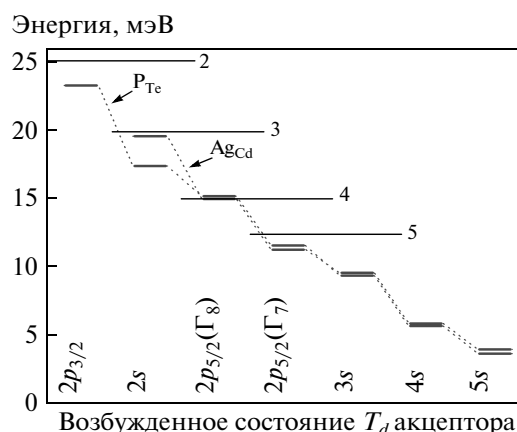


Рис. 14. Сравнение возбужденных состояний для A_2 -центров (черные линии) и примесных акцепторов P_{Te} , Ag_{Cd} с энергией активации соответственно 70 и 107.5 мэВ (серые линии)

Более сложная ситуация реализуется для сравнительно глубокого акцептора A_3 . Поскольку энергия активации данного центра существенно превышает энергию активации водородоподобных акцепторов, при анализе A_3 -центра некулоновская часть локализирующего потенциала V_N не может быть рассмотрена как возмущение. Данный факт значительно усложняет последовательный анализ электронного спектра. Тем не менее, на рис. 12 видно, что спектр A_3 существенно отличается от структуры состояний, типичной для акцепторов с близкой энергией активации — Cu_{Cd} и Ag_{Cd} . В частности, наиболее ярким отличием A_3 -состояния является отсутствие уровня в области характерной для состояния $2p_{5/2}(\Gamma_8)$. Как отмечалось выше, из-за низкой вероятности нахождения дырки вблизи центральной ячейки энергия этого состояния должна слабо зависеть от химического сдвига. В отличие от A_3 -состояния, для примесных акцепторов наблюдается именно такая тенденция (см. рис. 7). Кроме того, нестандартной особенностью A_3 -состояния является увеличение общего количества возбужденных состояний в диапазоне энергий около 8–22 мэВ — для A_3 -состояния в этом диапазоне удается зарегистрировать, по крайней мере, шесть возбужденных состояний вместо четырех для известных примесных акцепторов с энергией активации 58–150 мэВ. Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что в случае A_3 -центра также имеет место снятие вырождения, вызванное пониженной симметрией центра. Данный вывод согласуется с имеющимися представлениями об A -центрах в $CdTe$ [17].

Для акцепторного центра с энергией активации около 98.0 мэВ (A_2) удается зарегистрировать только четыре возбужденных состояния. По-видимому, это связано с более низкой концентрацией дефектов данного типа и, как следствие, относительно низкой интенсивностью люминесценции DA-пар с участием A_2 -центра. Тем не менее полученные данные позволяют утверждать, что при формировании A_2 -состояний нететраэдрическое искажение решетки отсутствует или мало, так как структура возбужденных состояний A_2 схожа со спектром тетраэдрического акцептора Ag_{Cd} , имеющего близкую энергию активации, см. рис. 14. В целом, для уточнения электронной конфигурации и идентификации каждого из обнаруженных акцепторных центров A_1 , A_2 , A_3 необходим последовательный теоретический анализ возбужденных состояний, учитывающий нететраэдрический характер локализирующего потенциала.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами оптической спектроскопии, основанными на селективном возбуждении люминесценции, проведено детальное исследование электронного спектра донорных и акцепторных центров характерных для сильно компенсированного CdTe. Использование нелегированных кристаллов, обладающих высокой степенью компенсации, позволило анализировать электронные состояния дефектов при их сравнительно небольших концентрациях и избежать искажений спектра связанных с взаимодействием близкорасположенных центров. Это дало возможность впервые получить спектр возбужденных состояний для нестандартных акцепторов в сильно-компенсированном CdTe и сделать предварительные выводы об их симметрии.

Показано, что в исследуемых кристаллах присутствует два типа доноров и пять типов акцепторных центров. Доноры являются фоновыми примесями кадмиевой (Ga_{Cd}) и теллуровой (Cl_{Te}) подрешеток, при этом концентрация Ga_{Cd} превалирует. Для акцепторов наблюдается качественно иная картина, так как только два из пяти (Li_{Cd} и Na_{Cd}) типов акцепторов определяются фоновыми примесями. Доминирующие акцепторы имеют энергию активации 48.2 ± 0.4 мэВ, 97.9 ± 0.6 мэВ, 119.7 ± 1.0 мэВ (A-центр), соответственно, не характерную для известных примесей замещения в CdTe. Структура возбужденных состояний, наблюдаемая для акцепторов с энергией активации 48.2 мэВ и 119.7 мэВ, свидетельствует о понижении симметрии (ниже T_d)

у данных центров. Возможность понижения симметрии для акцептора с энергией активации 97.9 мэВ является спорной. Для уточнения электронной конфигурации и идентификации каждого из обнаруженных акцепторных центров необходим последовательный теоретический анализ возбужденных состояний, учитывающий нететраэдрический характер локализирующего потенциала.

Появление новых нететраэдрических акцепторов при переходе нелегированных кристаллов в кристаллы n -типа наглядно демонстрирует предсказанное в последних теоретических работах увеличение неустойчивости решетки CdTe по мере увеличения энергии Ферми [1, 4].

Авторы благодарны Ю. В. Клевкову за предоставленные образцы и плодотворное обсуждение полученных результатов, а также С. Н. Николаеву за помощь при проведении измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-02-01425-а, 11-02-01163-а) и гранта Президента РФ по поддержке молодых ученых — кандидатов наук РФ (МК-64564.2010.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Carvalho, A. K. Tagantsev, S. Öberg, P. R. Briddon, and N. Setter, *Phys. Rev. B* **81**, 075215 (2010).
2. L. Zhang, L. F. Juarez Da Silva et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 155501 (2008).
3. S. B. Zhang, S.-H. Wei, and Y. Yan, *Physica B* **302–303**, 135 (2001).
4. Su-Huai Wei and S. B. Zhang, *Phys. Rev. B* **66**, 155211 (2002).
5. Su-Huai Wei and S. B. Zhang, *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 305 (2002).
6. V. Consonni, G. Feuillet, J. Bleuse, and F. Donatini, *J. Appl. Phys.* **101**, 063522 (2007).
7. R. Grill, P. Fochuk, J. Franc et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 787 (2006).
8. V. Consonni, G. Feuillet, J. P. Barnes, and F. Donatini, *Phys. Rev. B* **80**, 165207 (2009).
9. L. Worschech, W. Ossau, and G. Landwehr, *Phys. Rev. B* **52**, 13965 (1995).
10. R. O. Bell, F. V. Wald, C. Canali, F. Nava, and G. Ottaviani, *IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-21*, 331 (1974).
11. S. H. Song, J. Wang, Y. Ishikawa, S. Seto, and M. Isshiki, *J. Cryst. Growth.* **237–239**, 1726 (2002).

12. K. Suzuki, S. Seto, A. Tanaka, and M. Kawashima, *J. Cryst. Growth.* **101**, 859 (1990).
13. S. Seto, K. Suzuki, M. Adachic, and K. Inabec, *Physica B* **302–303**, 307 (2001).
14. J. Krustok, J. Madasson, K. Hjelt, and H. Ciollan, *J. Mater. Sci.* **32**, 1545 (1997).
15. Е. В. Рабенко, М. В. Гапанович, Г. Ф. Новиков, И. Н. Один, *ФТП* **43**, 878 (2009).
16. A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, and J. Piqueras, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3510 (1996).
17. D. M. Hofmann, P. Omling, and H. G. Grimmeiss, *Phys. Rev. B* **45**, 6247 (1992).
18. В. С. Багаев, Ю. В. Клевков, С. А. Колосов, В. С. Кривобок, А. А. Шепель, *ФТТ* **53**, 1479 (2011).
19. В. С. Багаев, Ю. В. Клевков, С. А. Колосов, В. С. Кривобок, Е. Е. Онищенко, А. А. Шепель, *ФТП* **45**, 908 (2011).
20. E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, and N. Magnea, *Phys. Rev.* **30**, 3344 (1984).
21. W. Stadler, B. K. Meyer, D. M. Hofman et al., *Mater. Sci Forum.* **143–147**, 399 (1994).
22. R. Passler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**, 975 (1999).
23. E. Molva, J. P. Chamonal, and J. L. Pautrat, *Phys. Stat. Sol. (b)* **109**, 635 (1982).
24. J. M. Francou, K. Saminadayar, and J. L. Pautrat, *Phys. Rev. B* **41**, 12035 (1990).
25. E. Molva, J. P. Chamonal, and G. Milchberg, *Sol. St. Com.* **44**, 351 (1982).
26. H. Tews, H. Venghaus, and P. J. Dean, *Phys. Rev. B* **19**, 5178 (1979).
27. A. Baldereschi and Nunzio O. Lipari, *Phys. Rev. B* **9**, 1525 (1974).
28. M. Said, M. A. Kanehisa, M. Balkanski, and Y. Saad, *Phys. Rev. B* **35**, 687 (1987).