

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИМЕСИ ВОЛЬФРАМА В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ

Н.А. Рзакулиев, В.Н. Якимкин, В.В. Ушаков, А.А. Гипшиус

*Впервые исследованы спектры люминесценции W в CdTe. Легирование кристаллов осуществлялось методом ионной имплантации. Получены данные о составе излучающих центров и их распределении по глубине имплантированных слоев. Проведена предварительная идентификация излучательных переходов.*

Изучение оптических свойств примесей переходных элементов в полупроводниках типа  $A^2B^6$  ограничено элементами первого переходного периода (3d) /1/. В данной работе впервые исследованы свойства элемента третьего переходного периода (5d) в кристаллической матрице соединения  $A^2B^6$  — примеси вольфрама в теллуриде кадмия.

Исходными служили монокристаллы с различным примесно-дефектным составом (n-типа ( $1 \cdot 10^{16}$  —  $4 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ ) и p-типа ( $2 \cdot 10^{14}$  —  $7 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ )), а также высокоомные кристаллы с  $\rho \sim 10^4$  Ом·см. Легирование кристаллов проводилось методом ионной имплантации. Использовались ионы  $W^+$  с энергией до 350 кэВ, интегральная доза облучения составляла до  $1 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ , температура подложки комнатная. Согласно табличным данным по пробегаем ионов /2/, в результате имплантации в кристаллах должны создаваться равномерно легированные слои толщиной  $\sim 100$  нм с концентрацией имплантированного W  $\sim 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . После имплантации образцы подвергались изохронному (20 мин.) отжигу в вакууме в температурном интервале  $T_a = 100 - 500$  °С. Для наблюдения люминесценции кристаллов использовалось межзонное фотовозбуждение  $\lambda_e = 0,4 - 0,6$  мкм. Регистрация спектров проводилась при температуре 4,2; 20 и 77 К.

Непосредственно после ионной имплантации для всех исследованных образцов при гелиевой температуре наблюдался спектр, приведенный на рис. 1 (сплошная линия), где наибольшей интенсивностью обладали линии с энергией вблизи  $h\nu = 680$  мэВ. В пределах этой группы относительная интенсивность различных линий не зависела от примесно-дефектного состава исходных кристаллов и не изменялась при послойном травлении образцов. Это означает, что в состав излучающих центров не входили атомы фоновых и легирующих примесей. Поскольку активированные атомы переходных элементов в соединениях  $A^2B^6$  занимают преимущественно катионные узлы решетки (см., напр., /1/), указанное излучение следует, вероятно, рассматривать как люминесценцию изолированных центров вольфрама  $W_{Cd}$ .

При отжиге кристаллов люминесценция W изменялась по интенсивности и по спектральному составу (рис. 1, 2). При  $T_a > 200$  °С интенсивность рассмотренных выше линий уменьшалась, но возрастала интенсивность группы линий вблизи  $h\nu = 660$  мэВ (рис. 1, пунктирная линия). Изменение спектра люминесценции имплантированной примеси связано, очевидно, с образованием нового типа центров W. Так как распределение интенсивностей в группе линий вблизи  $h\nu = 660$  мэВ не зависело от характеристик исходных кристаллов, то ее видимо следует связать с излучением комплекса типа "W + собственный дефект решетки".

Представляют интерес данные о пространственном распределении атомов W в кристаллах. На рис. 3 приведена полученная непосредственно после имплантации (до отжига) зависимость интенсивности излучения центров W (изолированных) от толщины d слоя, стравленного с поверхности образцов (кривая 1). Как видно из рисунка 3, в имплантированных кристаллах атомы W располагались на большем расстоянии от поверхности ( $> 0,4$  мкм), чем можно было ожидать на основании табличных данных о пробегах ионов в CdTe (кривая 3) /2/. Поскольку имплантация проводилась в условиях отсутствия каналирования, то глубокое проникновение имплантированных атомов W, очевидно, связано с их диффузией в кристаллах при комнатной температуре. Однако, последующий отжиг уже не приводил к существенному перемещению атомов W (кривая 2), что указывает на довольно устойчивое положение в решетке имплантированных атомов. Более того, для "отожженных" кристаллов основные характеристики спектрального состава излучения не изменялись на протяжении всего слоя, где содержались примесные атомы. Это, по-видимому, означает, что

формирование комплексов "W + дефект решетки" происходило за счет подхода дефектов к закрепленным в решетке атомам W.

В заключение остановимся на идентификации излучательных переходов. При  $T = 4,2$  и  $20$  К ширины большинства линий в спектрах (рис. 1) определялись спектральным разрешением и не превышали  $1$  мэВ, что характерно для бесфононных линий внутрицентровых электронных переходов d-d на центрах переходных элементов в кристаллах [3]. Присутствие в низкотемпературных спектрах люминесценции рассмотренных центров W нескольких линий указывает на расщепление основного состояния этих центров за счет спин-орбитального взаимодействия для изолированного W, а также пониженной (по сравнению с тетраэдрической) симметрией для комплекса "W + собственный дефект".

Среди исследованных в данной работе различных образцов CdTe n- и p-типа наибольшей интенсивности люминесценция W достигала в исходных сильно компенсированных (высокоомных) кристаллах. При этом, по-видимому, имеет место максимум концентрации нейтральных по отношению к решетке центров вольфрама —  $W_{CdTe}^{2+}(5d^4)$ , поскольку именно зарядовое состояние  $2+$  доминирует среди оптически активных центров в соединениях  $A^2B^6$  [1]. Среди исследованных элементов наиболее близкими к центрам  $W^{2+}$  в CdTe свойствами должны обладать центры  $Cr^{2+}(3d^4)$ . Люминесценция последних представляет собой широкую полосу в области  $h\nu = 0,5 - 0,6$  эВ и связывается с излучательными переходами между штарковскими уровнями  $^5E$  и  $^5T_2$  основного состояния  $^5D$  иона  $Cr^{2+}$  [4]. Приведенные ниже соображения позволяют провести предварительную идентификацию излучательных переходов для центров  $W^{2+}(5d^4)$  в CdTe, ограничившись диаграммами Танабе — Сугано (ТС) без учета спин-орбитального взаимодействия и кристаллических полей низкой симметрии.

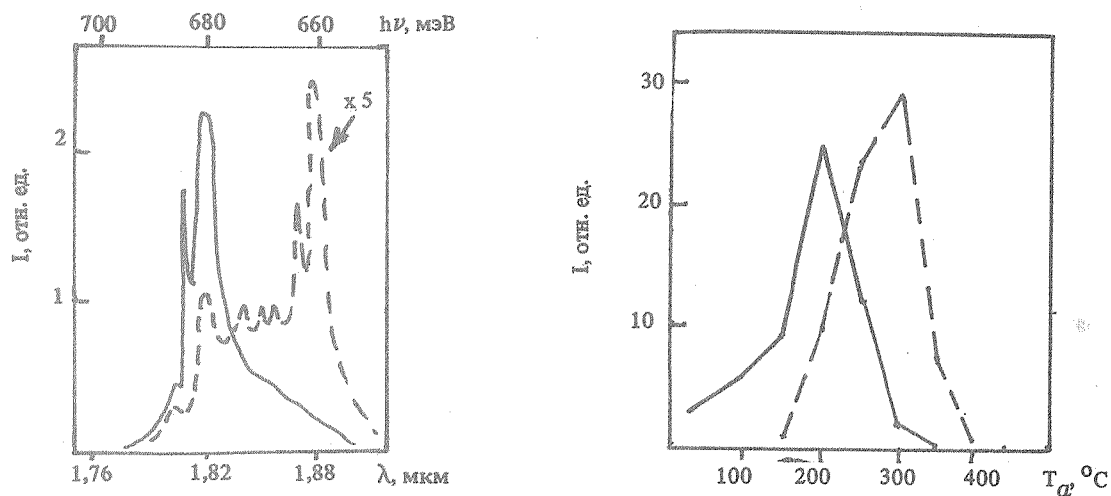


Рис. 1. Спектры люминесценции W в CdTe при  $4,2$  К: сплошная линия — до отжига, пунктирная линия — после отжига при  $250^{\circ}\text{C}$ .

Рис. 2. Зависимости интенсивностей спектральных линий от температуры отжига кристаллов ( $T = 77$  К) вблизи  $h\nu = 680$  мэВ (изолированный центр) — сплошная кривая, вблизи  $h\nu = 660$  мэВ (комплекс) — пунктирная кривая.

1. Большое число (не менее трех) близкорасположенных бесфононных линий в низкотемпературных спектрах указывает на то, что наблюдаемые переходы относятся к области слабого кристаллического поля диаграмм ТС для электронной системы  $d^4$ , где основным является энергетический уровень  $^5T_2(^5D)$  (в области сильного поля основной уровень  $^1A_1$  не вырожден).

2. В люминесценции центров  $Cr^{2+}:CdTe$  (переход  $^5E \rightarrow ^5T_2$  /4/) проявляется сильное электрон-фононное взаимодействие, так что бесфононная линия в спектрах практически отсутствует. В случае центров  $W^{2+}:CdTe$  электрон-фононное взаимодействие весьма мало (в спектрах рис. 1 присутствуют практически

только бесфононные линии), что свойственно переходам без изменения конфигурации электронной системы (имеются ввиду конфигурации в условиях сильного кристаллического поля типа  $t_2^p e^{4-p}$ ). Это заставляет выбирать возбужденное состояние для рассматриваемого перехода центров  $W^{2+}$  из тех ветвей диаграммы ТС, которые принадлежат к той же электронной конфигурации сильного поля, что и основной уровень  ${}^5T_2({}^5D)$ , и происходят из возбужденных триплетных атомных термов ( ${}^3H, {}^3P, {}^3F \dots$ ).

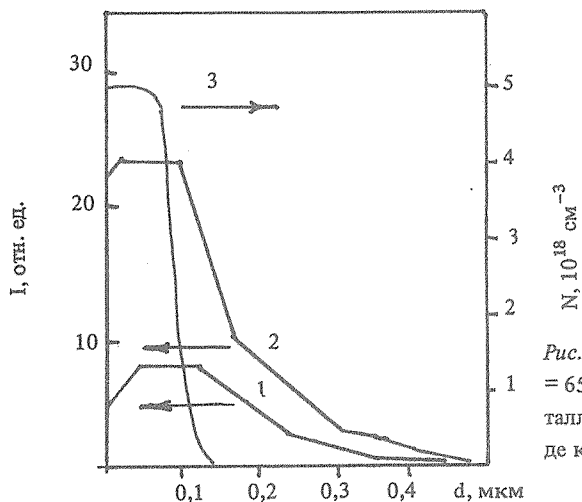


Рис. 3. Изменение интенсивностей линий  $h\nu = 682$  мэВ (1) и  $h\nu = 659$  мэВ (2) в зависимости от толщины  $d$  травленного слоя кристалла, а также расчетный профиль имплантированного W в теллуриде кадмия (3).

Таким образом, при переходе от центров  $Cr^{2+}(3d^4)$  к центрам  $W^{2+}(5d^4)$  в CdTe наблюдается смена типа излучательного перехода (при этом основное состояние для обеих примесей предполагается одинаковым —  ${}^5T_2({}^5D)$ ). В отличие от уровня  ${}^5E$ , переходы с остальных возбужденных уровней на основное состояние  $d^4$  электронной системы запрещены по спину. Этот запрет может сниматься для триплетных штарковских термов за счет спин-орбитального перемешивания их с квинтетным термом  ${}^5E$ .

Обратим внимание на то, что используемая диаграмма Танабе — Сугано для  $d^4$  электронной системы построена для конкретного значения параметра  $\gamma = 4,81$  (/3/). Точное значение параметра  $\gamma$  для  $W^{2+}$  в CdTe неизвестно, но оно, по-видимому, отличается от величины  $\gamma$ , использованной при расчете диаграммы ТС для  $3d^4$  системы. Поэтому ход расщепления уровней  $5d^4$  системы должен быть несколько иным.

Отсутствие в спектрах люминесценции примеси  $W^{2+}(5d^4)$  в CdTe излучения, связанного с переходом  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ , вероятность которого гораздо выше вероятности наблюдаемого интеркомбинационного перехода, связано, по-видимому, с тем, что в данной электронной системе уровень  ${}^5E$  оказывается выше по крайней мере одного из триплетных состояний, и в результате термализации заселенность уровня  ${}^5E$  при низких температурах оказывается весьма малой.

Аналогичная описанной смена типа излучательного перехода при переходе от центров  $Cr^{2+}(3d^4)$  к центрам  $W^{2+}(5d^4)$  наблюдалась и в соединении типа  $A^3B^5$  (см. /5/).

Авторы благодарны А.В. Спицыну, В.А. Дравину и А.Э. Седельникову за проведение ионной имплантации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schulz H. J. Cryst. Growth, 59, 65 (1982).
2. Gibbons J. S., Johnson W. S., Mylroie S. W. Projected range statistics, Stroudsburg, Pennsylvania: Dowden, Hitchison, Ross Inc., 1975.
3. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of Transitionmetal Ions in Crystals, N.Y., Academic Press, 1970.
4. Kaminska M. et al. J. Phys., C., 12, № 11, 2197 (1979).
5. Ушаков В. В., Гиппиус А. А. ФТП, 17, 1386 (1983).

Поступила в редакцию 21 сентября 1987 г.