

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИ РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО НЕЛЕГИРОВАННОГО p -CdTe

© В.Н.Бабенцов

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252028 Киев, Украина
(Получена 5 июня 1995 г. Принята к печати 28 июля 1995 г.)

Исследована излучательная рекомбинация механически разупорядоченного шлифовкой нелегированного p -CdTe при 4.2 и 77 К. Показано, что при увеличении плотности дислокаций от $5 \cdot 10^3$ до 10^5 см^{-2} в спектре фотолюминесценции, при общем падении интенсивностей исходно наблюдавшихся полос, происходит рост интенсивностей линии 1.475 эВ (4.2 К) и полосы с максимумом 1.0 эВ (77 К). Линия 1.475 эВ обусловлена рекомбинацией экситона, связанного потенциалом сложного дефекта, имеющего несколько конфигурационных форм, а полоса 1.0 эВ — прямой рекомбинацией электрона на уровне дефекта и дырки валентной зоны. Коррелированный рост интенсивностей линии 1.474 эВ и полосы 1.0 эВ объясняется их связью с одним и тем же дефектом, обладающим донорным уровнем с глубиной залегания $E_c - 0.64$ эВ. В качестве химической модели дефекта предложен теллурический кластер, включающий в себя несколько антиструктурных дефектов Te_{Cd} и межузельных атомов теллура. Предполагается образование такого дефекта и при изготовлении барьера Шоттки металл-CdTe, что обуславливает закрепление уровня Ферми на уровне $E_c - 0.64$ эВ.

Введение

Известно, что при механическом разупорядочении полупроводников, сопровождаемом появлением новых дислокаций, в запрещенной зоне появляются глубокие и мелкие уровни рекомбинации и прилипания [1]. В работах [2,3] было показано, что после механической шлифовки нелегированных пластин n -CdTe в спектре излучения, измеренном при 4.2 К, в области краевой фотолюминесценции (ФЛ) появляются несколько новых линий экситонов, связанных на комплексных дефектах. Максимум наиболее интенсивной линии соответствует энергии 1.475 эВ.

Эта линия была обнаружена и исследована в образцах p -CdTe, подвергнутых одноосному сжатию или лазерному облучению [4,5], а также в спектре ФЛ эпитаксиальных пленок [6-8],

Наиболее примечательно, что в спектрах ФЛ как пленок, так и в разупорядоченных монокристаллов CdTe полоса 1.475 эВ в ряде случаев

доминирует над хорошо известными полосами ФЛ *p*-CdTe, обусловленными рекомбинацией на уровнях остаточных примесей I группы (Cu, Li, Na, Ag и др.) или III группы (As, P). Таким образом, при разупорядочении *p*-CdTe образуется доминирующий комплексный дефект, стабильный при комнатной температуре.

Общепринятая модель [6,9,10] объясняет появление полосы 1.475 эВ рекомбинацией экситона, связанного потенциалом сложного многочастичного дефекта. Однако до настоящего времени остается открытым вопрос о расположении энергетического уровня этого дефекта в запрещенной зоне и характере связывающего потенциала (квазидонорный или квазиакцепторный).

В данной работе исследованы спектры ФЛ разупорядоченного *p*-CdTe при 77 К, т.е. в условиях термического гашения излучательной рекомбинации связанных экситонов, когда доминирующим механизмом является рекомбинация свободного носителя заряда (электрона, дырки) со связанным на уровне дефекта носителем заряда (дыркой, электроном).

Показано, что основной полосой ФЛ в инфракрасной области, интенсивность которой возрастает при росте плотности введенных механической шлифовкой дислокаций и коррелирует с ростом интенсивности линии 1.475 эВ, является полоса в интервале $0.9 \div 1.1$ эВ.

На основе полученных результатов и анализа литературных данных предложена модель дефекта в виде микрокластера из нескольких атомов теллура, имеющего несколько конфигурационных форм. В запрещенной зоне дефект имеет несколько близко расположенных уровней вблизи энергии $E_c - 0.64$ эВ.

Высказано предположение, что этот дефект обуславливает закрепление уровня Ферми в барьере Шоттки металл-CdTe и в гетеропереходе CdTe/CaAs также вблизи энергии $E_c - 0.64$ эВ.

Методика эксперимента

Для исследования использовали образцы монокристаллического *p*-CdTe размерами $4 \times 10 \times 1$ мм³, большая грань которых ориентирована в плоскости (111). Разупорядочения кристаллической структуры в этой плоскости достигали путем механической шлифовки абразивом Al₂O₃ с диаметром зерна 10 мкм предварительно химически отполированных образцов. После шлифовки нарушенный слой стравливали на контролируемую глубину в травителе, содержащем 2% Вг в метаноле, с последующей отмывкой. Затем измеряли плотность ямок травления после обработки в растворе, содержащем 50%-й CrO₃ и HF (2:3). Толщина стравленного слоя измерялась механическим стрелочным индикатором с точностью ∓ 1 мкм.

Низкотемпературная ФЛ ($4.2 \div 77$ К) возбуждалась излучением He-Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ нм) мощностью 15 мВт. Погрешность определения интенсивности ФЛ при повторной устновке образца в криостат не превышала 5%.

Измерение спектров ФЛ осуществлялось на установке КСВУ-23 с охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-83 или фотоспротивлении PbS.

На рис. 1, *a* приведен спектр ФЛ при 77 К образца *p*-CdTe в исходном состоянии после полировки в травителе 1% Br + метанол с последующей отмывкой. Спектр содержит линию излучения свободного экситона (1.583 эВ) [11] и три полосы излучения с максимумами 1.55, 1.42 и 1.0 эВ, которые в литературе известны как полосы, обусловленные рекомбинацией свободного носителя заряда из зоны проводимости (валентной) со связанным на акцепторе (доноре) носителем. Полоса 1.55 эВ обусловлена акцептором Li, Na на месте Cd [12], а полоса 1.42 эВ — акцептором Cu_{Cd} или $(\text{V}_{\text{Cd}}\text{Cl}_{\text{Te}})$ [13]. Инфракрасная полоса в области 0.9 ÷ 1.1 эВ имеет неэлементарную природу и приписывается донорному дефекту, включающему в себя V_{Te} [14].

Механическое разупорядочение кристалла приводит к существенному уменьшению интенсивности ФЛ, особенно в области энергий квантов, близких к энергии запрещенной зоны (рис. 1, *b*). Однако при послойном травлении нарушенного слоя характер изменения интенсивностей различных полос излучения не одинаков.

На рис. 1, *c* приведен спектр ФЛ при 4.2 К и той же степени разупорядочения, что и на рис. 1, *b* (плотность ямок травления — $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$). Видно, что в нем доминирующей особенностью является полоса с максимумом при 1.475 эВ, которая отсутствует в спектре исходного материала.

Как видно из рис. 2, наиболее чувствительна к введенным нарушениям экситонная полоса ФЛ 1.583 эВ. Ее интенсивность резко уменьшается при увеличении плотности ямок травления N_D , выявляемых послойным травлением. При изменении плотности ямок от $3 \cdot 10^3$ до 10^5 см^{-2} уменьшение интенсивности достигает 10 раз.

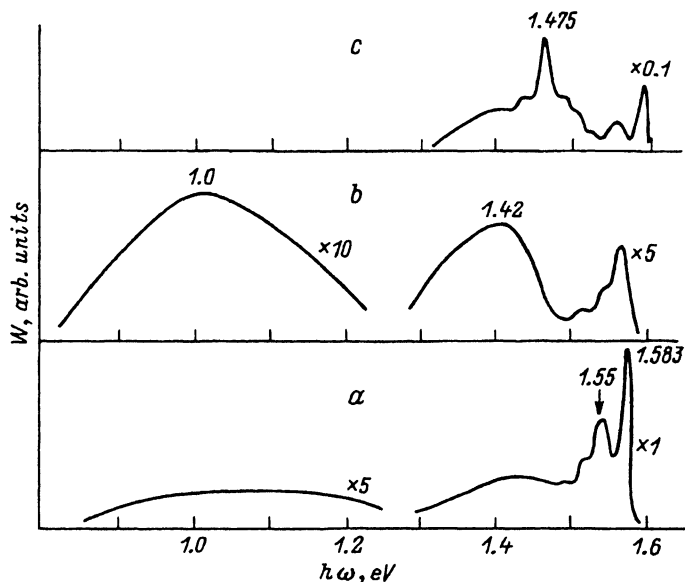


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции (W) *p*-CdTe в исходном состоянии (*a*) и после травления нарушенного шлифовкой слоя толщиной 3 мкм (*b, c*). T, K : *a, b* — 77; *c* — 4.2. Указаны энергии максимумов в эВ.

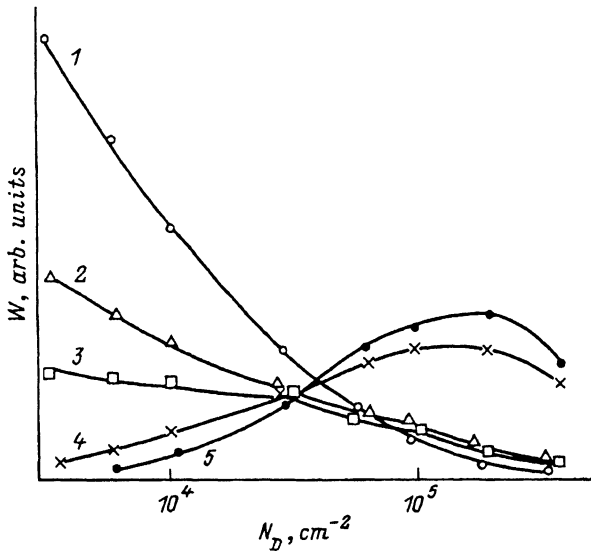


Рис. 2. Изменение интенсивностей (W) полос фотолюминесценции в зависимости от плотности дислокационных ямок травления N_D . Спектральное положение полосы, эВ: 1 — 1.583, 2 — 1.55, 3 — 1.42, 4 — 1.0, 5 — 1.475. T , К: (1-4) — 77; 5 — 4.2.

Интенсивности полос 1.55 и 1.42 эВ также уменьшаются с ростом плотности ямок травления, однако в меньшей степени, чем полосы 1.583 эВ (в 5 и 2 раза соответственно при том же изменении степени разупорядочения).

Иной характер изменения интенсивностей полос 1.0 и 1.475 эВ (рис. 2, кривые 4, 5). С ростом плотности ямок травления в слое интенсивности этих полос возрастают. Лишь только по достижении плотностью ямок травления величины $(3 \div 4) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ начинается падение интенсивностей этих полос, связанное с появлением при разупорядочении безызлучательного канала рекомбинации.

На рис. 3, а представлен спектр ФЛ при 4.2 К кристалла CdTe, выращенного из пересыщенного теллуром раствора и быстро охлажденного до комнатной температуры. Он содержит много малоугловых границ и включений теллура. Как видно из рисунка, в спектре ФЛ этого кристалла ярко выражено присутствие полосы 1.475 эВ, аналогичной той, которая возникает при механическом разупорядочении в монокристалле p -CdTe вследствие абразивной обработки.

На рис. 3, б показан спектр возбуждения полосы 1.475 эВ при 4.2 К. Он содержит два пика с энергиями максимумов 1.597 и 1.582 эВ, соответствующих возбуждению с участием свободных экситонов (более высокоэнергетический максимум) и возбуждению через квазинепрерывный набор состояний, расположенных в интервале энергий $E_g - (20 \div 60) \text{ мэВ}$ (E_g — ширина запрещенной зоны). Вероятность возбуждения полосы 1.475 эВ экспоненциально спадает по мере уменьшения энергии кванта возбуждения. В области спектра возбуждения, которая соответствует энергии излучения экситонов, связанных на водородоподобных донорах (1.592 эВ), имеется глубокий минимум, а в области экситонов, связанных на нейтральных акцепторах (1.589 эВ)

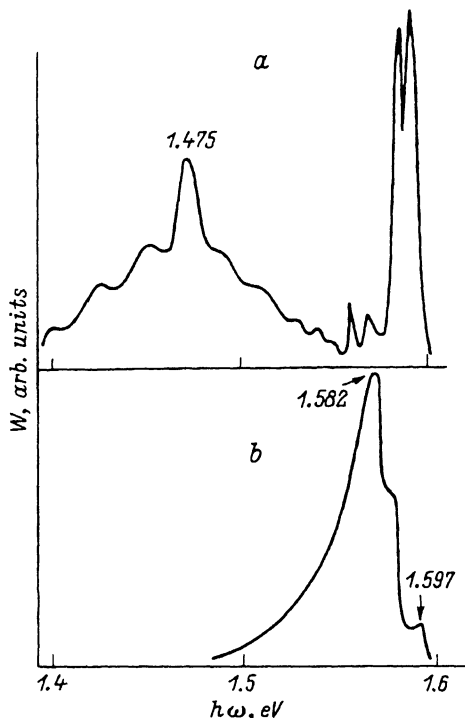


Рис. 3. *a* — спектр фотолуминесценции (W) CdTe с плотностью малоугловых границ 10^2 см^{-1} и теллуровых включений размером $30 \div 60 \text{ мкм}$ 80 см^{-2} ; $T = 4.2 \text{ К}$. *b* — спектр возбуждения линии 1.475 эВ . Указаны значения энергий в эВ.

[12], имеется ступенька. Эти особенности свидетельствуют о том, что канал рекомбинации, обуславливающий полосу 1.475 эВ , конкурирует с обычной в $p\text{-CdTe}$ рекомбинацией на остаточной примеси I группы, поскольку заметная концентрация мелких доноров в кристаллах отсутствует.

Обсуждение результатов

В работе получены новые данные по исследованию полосы 1.475 эВ , обусловленной рекомбинацией на дефектах комплексной природы, образующихся при механическом разупорядочении монокристаллов $p\text{-CdTe}$. Из рис. 1, 2 можно заключить, что по мере разупорядочения материала (роста плотности ямок травления или полуширины кривой рентгеновского дифракционного отражения [2]) и падения интенсивности полос ФЛ, исходно наблюдававшихся в образце, интенсивности двух полос (1.0 и 1.475 эВ) коррелированно увеличиваются. Одна из этих полос (1.475 эВ) имеет признаки рекомбинации связанного экситона: состоит из узких линий полушириной $1 \div 2 \text{ мэВ}$, испытывает быстрое гашение с ростом температуры (энергия термического гашения составляет $25 \div 30 \text{ мэВ}$ [3]), зависимость интенсивности полосы от уровня возбуждения сверхлинейна в отличие от обычной для донорно-акцепторных полос сублинейной зависимости [5]. Другая по-

лоса (1.0 эВ) по своим характеристикам (температурной зависимости интенсивности, полуширине, положению максимума) может быть идентифицирована как полоса, возникающая при рекомбинации свободного носителя заряда из зоны проводимости (валентной) со связанным на уровне дефекта носителем заряда [14].

С другой стороны, в [10] нами отмечалось, что введение дислокаций в CdTe (независимо от способа деформации материала — в процессе роста пленки или при механической шлифовке [15,16]) приводит к обогащению глубокими донорами с энергией активации электрона в зону проводимости, равной 0.64 эВ ($E_i = E_d - 0.64$ эВ, где E_c — энергия дна зоны проводимости). Согласно эмпирическому правилу Хайнса на таком уровне в нейтральном состоянии донора может локализоваться экситон с энергией связи $E_b = 0.2 \cdot E_i = 0.128$ эВ [17]. Эта величина довольно близка к значению разности $E_g = 1.606$ эВ (4.2 К) и энергии излучения в полосе 1.475 эВ, равному $0.130 \div 0.133$ эВ в зависимости от интенсивности возбуждения.

Вместе с тем максимум второй полосы (1.0 эВ) соответствует разности энергий $E_g - E_i = 0.966$ эВ, которую можно ожидать при рекомбинации электрона донорного уровня и дырки валентной зоны.

Таким образом, можно полагать, что деформация кристаллической решетки CdTe приводит к образованию в ней доминирующего донорного дефекта, имеющего несколько пространственных форм, обуславливающих появление в запрещенной зоне вблизи энергии $E_c - 0.64$ эВ нескольких близко расположенных уровней для электронов. При разном соотношении концентраций дефектов той или иной формы проявляются узкие линии в спектре излучения связанных экситонов при 4.2 К [3,6]. Прямая рекомбинация электронов этих уровней с дырками валентной зоны приводит к появлению широкой полосы в области энергий $0.9 \div 1.1$ эВ.

Малость энергии электрон-фононной связи в полосе 1.475 эВ обусловлена распределением заряда по $10 \div 15$ узлами решетки, занятым компонентами дефекта [6], а большая полуширина полосы 1.0 эВ вызвана перекрытием полос, соответствующих рекомбинации на конкретном энергетическом уровне.

В качестве химической модели дефекта, обладающего указанными выше свойствами, можно представить микропреципитат теллура, легко образующийся в теллуриде кадмия [18].

В литературе [19] имеется расчет положения уровня антиструктурного дефекта Te_{Cd} , фактически представляющего собой атом теллура, находящийся в окружении четырех атомов теллура в решетке CdTe. Этот расчет показывает, что при помещении атома Te на место V_{Cd} его добавочные 6 электронов не только заполняют уровень Γ_8 , расположенный вблизи валентной зоны, но заполняют также и вышележащие антисвязывающие состояния Γ_6 и Γ_7 (вблизи середины запрещенной зоны и вблизи дна зоны проводимости), которые могут быть поставщиками электронов в зону проводимости при повышении температуры. Таким образом, дефект, состоящий из двух (трех) антиструктурных дефектов Te_{Cd} и включающий в себя межузельный теллур или атомы остаточной примеси, представляет собой комплекс, который может иметь несколько конфигураций и создавать в запрещенной зоне

глубокие донорные уровни. Рекомбинация экситонов, связанных на таких донорах, в принципе соответствует всем особенностям полосы 1.475 эВ, наблюдаемым экспериментально. Добавим, что температура термического отжига, вызывающая распад полосы 1.475 эВ на отдельные линии, а затем и ее исчезновение из спектра ФЛ, находится в интервале $400 \div 600^\circ\text{C}$, нижний предел которого близок к температуре плавления теллура (449.8°C), что представляется естественным в случае расположения рассматриваемых дефектов вблизи крупномасштабных (десятки мкм) включений теллура.

Монокристаллы CdTe, выращенные из пересыщенного теллуром раствора и быстро охлажденные, содержат много включений теллура, вокруг которых имеются большие напряжения и образуются дислокационные петли [20]. Как показано на рис. 3, спектр ФЛ образца из такого материала содержит ярко выраженную полосу 1.475 эВ.

В спектре возбуждения этой полосы (рис. 3, б) отчетливо наблюдается максимум с энергией, на $22 \div 24$ мэВ меньшей значения ширины запрещенной зоны, который может быть обусловлен забросом электрона из валентной зоны на уровни комплексного дефекта, аналогичные уровню Γ_7 антиструктурного дефекта Te_{Cd} предсказанному теоретически [19]. В этом случае образование связанного экситона происходит путем взаимодействия свободной дырки с электроном, находящимся в слабо связанном состоянии на уровне дефекта.

Следует отметить, что глубокий уровень $E_c - 0.64$ эВ и полоса ФЛ в области $0.9 \div 1.1$ эВ наблюдались не только при механическом разупорядочении CdTe, но и в барьере Шоттки Au/CdTe [21], где на этом уровне происходило закрепление уровня Ферми и нарушалась зависимость высоты барьера от работы выхода металла [22]. Он соответствует уровню зарядовой нейтральности, который для CdTe расположен, согласно расчету [23], на 0.7 эВ ниже дна зоны проводимости. Учитывая редиффузию теллура в процессе нанесения металла на CdTe, авторы [24] также пришли к выводу о том, что дефект, включающий в себя Te_{Cd} или вакансию теллура, является глубоким донором, на уровне которого и закрепляется уровень Ферми в барьере Шоттки или в гетеропереходе CdTe/GaAs.

Заключение

Исследовано влияние механического разупорядочения в *p*-CdTe на спектры ФЛ при 4.2 и 77 К. Показано, что с ростом плотности дислокаций от $5 \cdot 10^3$ до 10^5 см^{-2} интенсивность исходно наблюдавшихся полос ФЛ, характерных для *p*-CdTe, монотонно убывает. Вместе с тем в спектре ФЛ при 4.2 К появляется новая линия 1.475 эВ, а при 77 К — новая полоса с максимумом 1.0 эВ, интенсивности которых коррелированно возрастают с ростом плотности дислокаций.

Линия 1.475 эВ обусловлена рекомбинацией экситона, связанного на донорном уровне $E_c - 0.64$ эВ. Полоса 1.0 эВ соответствует рекомбинации электрона на этом уровне с дыркой валентной зоны. Весь комплекс свойств линии 1.475 эВ — неэлементарность, малая величина ($20 \div 30$ мэВ) энергии термического гашения, слабая электрон-фононная связь и другое — объясняется комплексностью дефекта, имеющего несколько пространственных форм. В качестве химической модели такого донорного дефекта предложен теллуровый кла-

стер, включающий в себя несколько антиструктурных дефектов Te_{Cd} и межузельных атомов Te_i .

Предполагается, что данный дефект образуется и на границе металл-CdTe, что приводит к закреплению уровня Ферми при $E_c - 0.64$ эВ и тем самым нарушает зависимость высоты барьера Шоттки от работы выхода.

Список литературы

- [1] T. Figielski. Sol. St. Electron., **21**, 1403 (1978).
- [2] В.Н. Бабенцов, С.И. Горбань, В.П. Кладько и др. ОМП, **7**, 34 (1989).
- [3] В.Н. Бабенцов, В.М. Булах, С.И. Горбань, Л.В. Рашковецкий, Е.А. Сальков. ФТП, **23**, 1560 (1989).
- [4] В.Н. Бабенцов, А. Байдуллаева, Б.М. Булах, С.И. Горбань, П.Е. Мозоль. Поверхность Физика, химия, механика, вып. 12, 144 (1988).
- [5] В.Н. Бабенцов, С.И. Горбань, Е.А. Сальков, Н.И. Тарбаев. ФТП, **21**, 1724 (1987).
- [6] P.J. Dean, G.M. Williams, G. Blackmore. J. Phys. D: Appl. Phys., **17**, 2291 (1984).
- [7] D.J. Leopold, J.M. Ballingall, M.L. Wroge. Appl. Phys. Lett., **49**, 1473 (1986).
- [8] Z.C. Feng, A. Mascarenhas, W.J. Choike. J. Luminesc., **35**, 329 (1986).
- [9] C. Onodera, T. Taguchi. J. Cryst. Growth, **101**, 502 (1990).
- [10] В.Н. Бабенцов, С.И. Горбань, Ю.Н. Евтухов. ФТП, **26**, 1063 (1992).
- [11] J.P. Noblang, J. Loudetle, G. Duraffourd. Phys. St. Sol., **32**, 281 (1969).
- [12] E. Molva, J.P. Chamonal, J.L. Pautra, Phys. St. Sol. (b), **109**, 635 (1982).
- [13] D.M. Hoffmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius. Phys. Rev. B, **45**, 6247 (1992).
- [14] F.J. Bryant, E. Webster. J. Phys. D: Appl. Phys., **1**, 965 (1968).
- [15] R. Kyžel, V. Lukáš. Phys. St. Sol., **14**, K169 (1966).
- [16] H. Sitter, D. As, J. Humenberger, A. Lopes-Otero. J. Cryst. Growth, **59**, 229 (1982).
- [17] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., 1973).
- [18] M.A. Berdin, M. van Schilfgaarde, A.T. Paxton, A. Sher. J. Vac. Sci. Techn. A, **8**, 1103 (1990).
- [19] D. Hennig, M. Henke, H. Kaschte. J. Cryst. Growth, **101**, 355 (1990).
- [20] R.D.S. Yadava, R.K. Bagai, W.N. Borbe. J. Electron. Mater., **21**, 1001 (1992).
- [21] A.K. Wahi, G.P. Carey, T.T. Chiang, I. Lindau, W.E. Spicer. J. Vac. Sci. Techn., **7**, 494 (1989).
- [22] R.H. Williams, N. Forsyth, I.M. Dhardamasa, Z. Sobiesierski. Appl. Surf. Sci., **41/42**, 189 (1989).
- [23] J. Tersoff. Phys. Rev. Lett., **52**, 465 (1984).
- [24] J.L. Shaw, R.T. Vitturo, L.J. Brillson, D. La Graffe. J. Vac. Sci. Techn. A, **7**, 489 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

Radiative recombination of a mechanically disordered undoped p-CdTe

V.N. Babentsov

Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences,
252028 Kiev, the Ukraine