

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ , ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ

Бабенцов В. Н., Горбань С. И., Евтухов Ю. Н.

Исследовано влияние процесса твердофазных реакций замещения (ТРЗ), проводимого в неоптимальных условиях, на спектры низкотемпературной фотолюминесценции (НФЛ) подложки CdTe и выращенных на ней слоев  $Zn_xCd_{1-x}Te$ . Показано, что в подложке после ТРЗ на спектрах НФЛ пропадают полосы, связанные с комплексом А—Н, и появляются линии А—А-комплексов. Кроме этого, как в CdTe, так и в твердом растворе  $ZnCdTe$  появляются полосы D, вызванные дефектом типа дислокационная петля. Установлено, что механизм рекомбинации экситона на D-центре в твердом растворе аналогичен механизму в теллуриде кадмия.

*Введение.* Получение монокристаллических слоев полупроводниковых твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Te$  методом твердофазных реакций замещения (ТРЗ) имеет перспективу для создания буферного слоя, согласующего параметры решеток эпитаксиального слоя  $Hg_xCd_{1-x}Te$  ( $x=0.8$ ) с подложкой CdTe. Однако при неоптимальных условиях протекания ТРЗ в системе газ—твердое ( $Zn + CdTe \rightarrow ZnCdTe$ ) возможно неравномерное проникновение в CdTe атомов Zn по дислокациям и границам блоков, что инициирует генерацию собственных точечных дефектов и кластеров, ухудшающих свойства буферного слоя.

В данной работе с целью контроля процесса ТРЗ исследована низкотемпературная фотолюминесценция (НФЛ) при 4.2 К полученных слоев  $Zn_xCd_{1-x}Te$  состава  $0.01 < x < 0.06$ .

Показано, что кратковременная обработка подложки CdTe в реакторе системы ТРЗ приводит к существенному изменению ее спектра НФЛ. В нем пропадают линии излучения, связанные с комплексом акцептор—водород (А—Н) и появляются линии А—А-комплексов и дислокационные полосы (D). Аналогичные D-полосы присутствуют в спектре НФЛ пленок  $Zn_xCd_{1-x}Te$  и монокристаллов, в которые дислокации вводились абразивной обработкой при комнатной температуре.

### Приготовление образцов

Монокристаллические слои  $Zn_xCd_{1-x}Te$  ( $0.01 < x < 0.06$ ) получали в процессе ТРЗ атомов кадмия цинком в подложке из CdTe, выращенного из паровой фазы с плотностью дислокаций  $10^3$ — $10^5$  см<sup>-2</sup>. Процесс ТРЗ проводили в проточном газотранспортном реакторе с двумя температурными зонами (для подложки и источника). Источником газовой фазы служил раствор-расплав цинка в кадмии. Содержание компонент в газовой фазе регулировалось температурой  $T_{ii}$  и соотношением содержания Cd и Zn в источнике. Газом-носителем служил очищенный от примеси кислорода аргон (степень очистки  $10^{-6}$  ат%).

Спектры НФЛ измеряли по стандартной методике при 4.2 К, используя для возбуждения He—Ne-лазер мощностью 10 мВт.

Состав образцов контролировали рентгеновским микроанализатором. Плотность дислокаций определяли путем подсчета ямок травления.

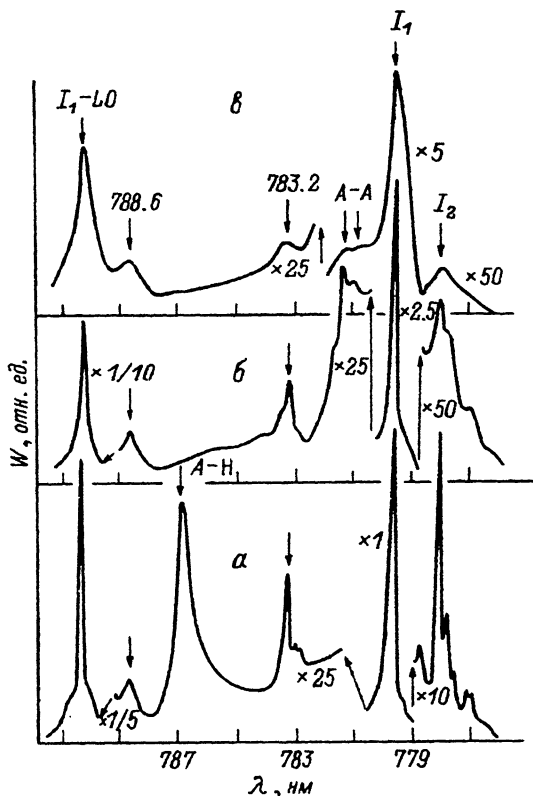


Рис. 1. Спектр ФЛ подложки CdTe при 4.2 К в экситонной области.

*a* — исходный; *б* — после отжига в атмосфере Ar 600°, 30 мин; *в* — отжиг в цинкосодержащей атмосфере, 5 мин.

### Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a* представлен обычный спектр НФЛ образцов CdTe *p*-типа, который использовался в качестве подложки в процессе ТРЗ. В экситонной области излучения он имеет линии  $I_2 = 778.2$  и  $I_1 = 779.9$  нм экситонов, связанных на донорах (*D*) и акцепторах (*A*), а также линии 783.2, 786.9, 788.6 нм, которые ранее наблюдались рядом авторов [1, 2]. В области *D*—*A* краевого излучения в спектре имеются полосы с  $\lambda_{\max} = 806$  и 850 нм и их фоновные повторения.

После нахождения подложки в реакторе системы ТРЗ в течение 30 мин при 600 °С в атмосфере аргона ее экситонный спектр излучения существенно изменился по сравнению с исходным состоянием (рис. 1, *б*). В нем полностью исчезла линия 786.9 нм, в 10 раз уменьшилась интенсивность линии  $I_2$  и в 2.5 раза — интенсивность  $I_1$ . Интенсивности линий 783.2 и 788.6 нм практически не изменились, но произошло перераспределение интенсивностей их более узких составляющих. На длинноволновом (ДВ) крыле полосы  $I_1$  обнаружилась тонкая структура.

При добавлении в атмосферу реактора цинка при отжиге в течение 5 мин наблюдаются уширение линий  $I_1$  и  $I_2$ , а также дальнейшее падение их интенсивностей. Линии тонкой структуры вследствие уширения сливаются и образуют ступеньку на ДВ крыле  $I_1$ .

Одновременно с этим происходит падение интенсивности *D*—*A*-полос излучения с  $\lambda_{\max} = 806$  и 850 нм (рис. 2, *б*, *в*).

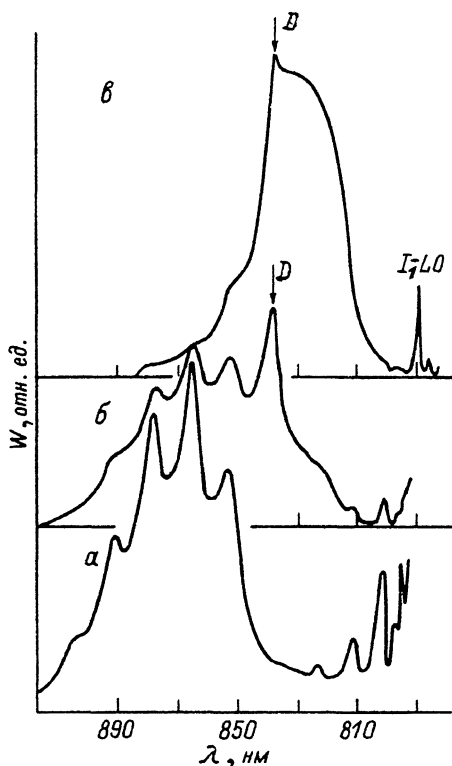


Рис. 2. Спектр ФЛ подложки CdTe при 4.2 К в области D—A-полос.

Обозначения а—в те же, что на рис. 1.

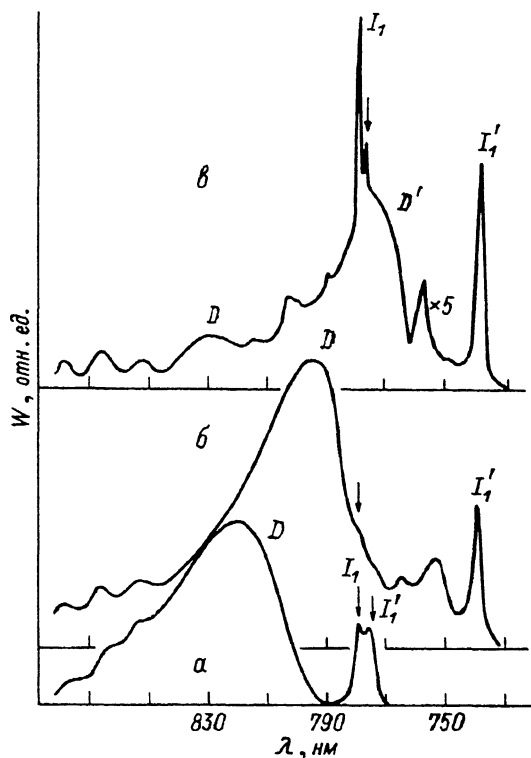


Рис. 3. Спектр ФЛ образцов пленок  $Zn_xCd_{1-x}Te$  различных составов и толщин ( $d$ ).

а —  $x=0.01$ ,  $d=2.5$  мкм; б —  $x=0.16$ ,  $d=5$  мкм; в —  $x=0.16$ ,  $d=1.5-2$  мкм.

Таким образом, общий выход излучательной рекомбинации CdTe еще до появления пленки  $Zn_xCd_{1-x}Te$  заметно уменьшается, хотя при этом возгорается новая D-полоса, связанная с дислокационными центрами [3].

При увеличении концентрации цинка в атмосфере реактора на подложке начинает образовываться пленка  $Zn_xCd_{1-x}Te$ . Характерные спектры НФЛ пленок различных составов представлены на рис. 3. В них доминируют линия  $I_1$  и D-полоса. Их энергетические положения синхронно смещаются в коротковолновую сторону с ростом содержания цинка в твердом растворе  $Zn_xCd_{1-x}Te$  в соответствии с увеличением ширины запрещенной зоны.

Спектр НФЛ образца  $Zn_xCd_{1-x}Te$  ( $x=0.16$ ,  $d=1.5 \pm 2$  мкм) содержит одновременно линии  $I_1$  теллурида кадмия (780 нм) и твердого раствора  $I_1'$  (776 нм). Максимум D-полосы в этом образце находится при 820 нм. В спектре образца  $Zn_xCd_{1-x}Te$  ( $x=0.16$ ,  $d=5$  мкм) линия  $I_1$  (780 нм) очень слабая, а спектр образца того же состава, но меньшей толщины ( $d=1.5$  мкм) представляет собой ярко выраженную суперпозицию спектров CdTe и твердого раствора вследствие возбуждения НФЛ через пленку в материале подложки. Отметим, что полуширина линии  $I_1$  в этих образцах в 4—5 раз превышает полуширину этой линии в объемных монокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}Te$  близкого состава, полученных из расплава, в которых D-полоса не наблюдается (рис. 4, а).

После обработки объемных монокристаллов  $Zn_xCd_{1-x}Te$  ( $x=0.06$ ) абразивом при комнатной температуре в спектре их НФЛ, так же как в спектре пленок, появляется D-полоса, а линия  $I_1$  уширяется (рис. 4, б).

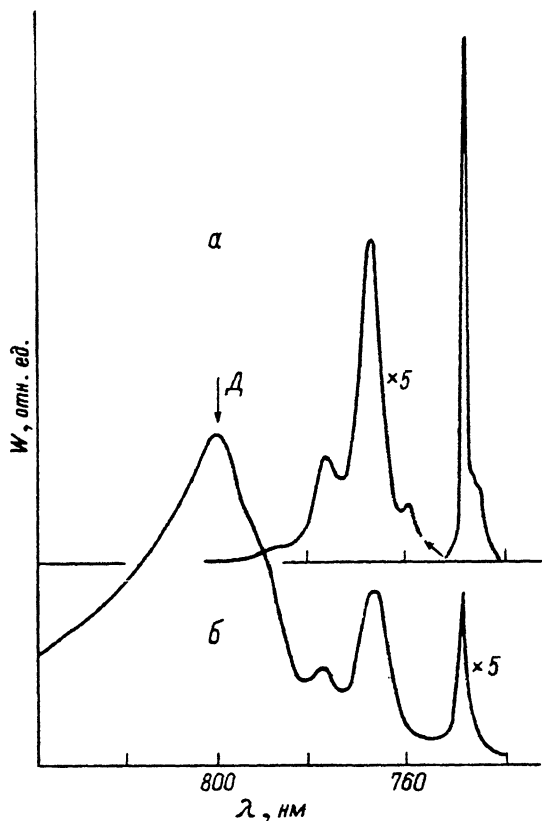


Рис. 4. Спектр ФЛ объемных монокристаллов  $Zn_xCd_{1-x}Te$  ( $x = 0.07$ ).  
 а — исходного, б — шлифованного абразивом.

Спектры НФЛ с *D*-полосой наблюдались только в тех слоях  $Zn_xCd_{1-x}Te$ , которые были получены в условиях, далеких от равновесных между твердой и газовой фазами, и содержали значительные механические напряжения. В равновесных условиях процесса ТРЗ [4] получались пленки без напряжений с однородно распределенными дислокациями, плотность которых не превышала значения  $2 \div 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Спектр НФЛ этих слоев был подобен спектру объемных монокристаллов. Полоса *D* в нем отсутствовала (рис. 4, а).

### Обсуждение результатов

Как следует из анализа спектров НФЛ, основные изменения в них, наблюдаемые до появления на подложке из CdTe пленки твердого раствора, сводятся к исчезновению линии 786.9 нм и появлению тонкой структуры излучения на ДВ крыле линии  $I_1$  (779.9 нм).

Поскольку линию 786.9 нм в работе [2] связывают с рекомбинацией экситона, локализованного на комплексном центре, включающем в себя атом водорода и неизвестный акцептор (A—H), наблюдаемое, как и в [2], исчезновение этой линии при прогреве образца при 600 °С в атмосфере аргона можно объяснить распадом этого комплекса.

Отметим, что при этом появление тонкой структуры на ДВ крыле линии  $I_1$  может быть связано с тем, что высвободившиеся из A—H-комплекса акцепторы являются акцепторами  $Cu_{Cd}$ , которые концентрируются вблизи дислокационных

стоков. Тогда в местах стоков их концентрация достигает величины  $N_{\text{CuCd}} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что вызывает межакцепторное взаимодействие и, как показано нами в [5], приводит к появлению дополнительных линий с ДВ стороны от линии  $I_1$ .

При добавлении в атмосферу реактора цинка наблюдается в неравновесных условиях процесса ТРЗ размножение дислокаций. Поскольку, как показано ранее [6], добавление Zn в CdTe не приводит к появлению в спектре НФЛ монокристаллов твердого раствора  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  ( $0 < x < 1$ ) новых полос,  $D$ -полосу следует связать с дислокациями.

Это подтверждается и появлением  $D$ -полосы в спектре НФЛ монокристаллов, подвергнутых абразивной шлифовке при  $T = 300$  или  $77 \text{ K}$ .

В настоящее время считается установленным, что  $D$ -полосы вызваны рекомбинацией экситона, локализованного на дефекте, который вначале локализует дырку, а затем кулоновское взаимодействие этой дырки со свободным электроном формирует связанный экситон [3]. В работе [7] высказано предположение, что дефектом с распределенным зарядом, определяющим малость электрон-фононного взаимодействия, характерную для  $D$ -полосы, может быть дислокационная петля, имеющая 10—15 оборванных связей.

Рассмотрим качественно, каким образом нарушение идеальной кристаллической решетки, имеющее оборванные связи, может приводить к появлению потенциала, связывающего дырку в экситоне.

По данным работы [8], механическая шлифовка поверхности CdTe  $p$ -типа приводит к ее обогащению дефектами с глубокими уровнями донорного типа. При этом близко расположенный к поверхности слой CdTe представляет собой высокоомный материал  $n$ -типа. Действительно, в пленках CdTe, выращенных на подложке с большим рассогласованием параметра решетки (PbTe), что определяет наличие дислокаций несоответствия, присутствует донорный уровень с глубиной залегания  $E_i = E_c - 0.64 \text{ эВ}$  [9]. Согласно [10], на нем может связаться экситон с энергией связи  $E_{\text{св}} \approx 0.2 E_i = 0.128 \text{ эВ}$ . При рекомбинации этого экситона энергия кванта излучения равна  $h\nu = E_g - E_{\text{св}} - E_{\text{св}} [10]$ , где  $E_{\text{св}}$  — энергия связи свободного экситона. Принимая для CdTe при  $4.2 \text{ K}$   $E_g = 1.606 \text{ эВ}$ ,  $E_{\text{св}} (n=1) = 0.018 \text{ эВ}$ , получаем  $h\nu = 1.46 \text{ эВ}$ , что близко к значению энергии кванта в максимуме  $D$ -полосы.

Как показано выше, в твердом растворе  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  максимум  $D$ -полосы смещается в КВ область с ростом  $x$ , что свидетельствует о сохранении глубины залегания уровня  $D$ -дефекта в запрещенной зоне твердого раствора. Таким образом, механизм рекомбинации экситона, локализованного на  $D$ -центре, остается аналогичным механизму в теллуриде кадмия.

Природа донорного центра в настоящее время неизвестна. Однако примечателен факт, что этот центр образуется при различных способах воздействия на полупроводник, приводящих к его разупорядочению (рост пленки в неоптимальных условиях, механическая шлифовка, радиационное воздействие, термические отжиги). При этом концентрация  $D$ -центра в ряде случаев столь велика, что он может контролировать процесс излучательной рекомбинации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Feng Z. C., Mascarenhas A., Choyke W. J. // J. Lumin. 1986. V. 35. N 6. P. 329—341.
- [2] Svob L., Marfaing Y. // Sol. St. Commun. 1986. V. 58. N 6. P. 343—346.
- [3] Бабенцов В. Н., Бекетов Г. В., Горбань С. И., Сальков Е. А. // УФЖ. 1988. Т. 33. В. 3. С. 347—351.
- [4] Булах Б. М., Друзь Б. Л., Евтухов Ю. Н. // Тез. докл. VII Всес. конф. по росту кристаллов. М., 1988. Т. 1. С. 290—292.
- [5] Бабенцов В. Н., Горбань С. И., Рашковецкий Л. В., Сальков Е. А. // Опт. и спектр. 1990. Т. 68. В. 6. С. 1397—1399.
- [6] Бабенцов В. Н., Горбань С. И., Шейнкман М. К. // УФЖ. 1990. Т. 35. В. 2. С. 205—209.

- [7] Dean P. J., Williams G. M., Blackmore G. // J. Phys. D. 1984. V. 17. N 11. P. 2291—2300.
- [8] Kužel R., Lukaš // Phys. St. Sol. 1966. V. 14. N 2. P. K169—K173.
- [9] Sitter H., As D., Humenberger J., Lopes-Ofero A. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. N 1-2. P. 229—233.
- [10] Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М., 1973. 456 с.

Институт полупроводников  
АН Украины  
Киев

Получена 10.12.1991  
Принята к печати 16.01.1992

---