

Влияние отжига в жидком кадмии на фотолюминесценцию поликристаллического CdTe, выращенного в неравновесных условиях

© А.А. Пручкина*[¶], Н.С. Николаев*, В.С. Кривобок*⁺, В.С. Багаев*,
Е.Е. Онищенко*, Ю.В. Клевков*, С.А. Колосов*

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

⁺ Московский физико-технический институт (государственный университет),
141700 Долгопрудный, Россия

(Получена 15 мая 2013 г. Принята к печати 26 мая 2013 г.)

Продemonстрировано влияние отжига в жидком Cd при температуре 600°C на спектры фотолюминесценции поликристаллического CdTe, полученного в условиях быстрой кристаллизации. Показано, что перераспределение точечных дефектов в результате отжига полностью подавляет излучение нестандартных акцепторов с энергиями активации ~ 48, ~ 98 и ~ 120 мэВ, присутствовавшее в спектрах люминесценции исходных кристаллов, и радикально изменяет структуру излучения в районе 1.2–1.35 эВ, которое связано с протяженными дефектами, вызванными двойникованием. В спектрах фотолюминесценции отожженных поликристаллов доминирует излучение экситон-примесных комплексов с участием водородоподобных доноров и акцептора Cu_{Cd} . Установлена корреляция между концентрацией протяженных дефектов и интенсивностью длинноволнового излучения в районе 0.8–1.2 эВ.

1. Введение

На сегодняшний день поликристаллический теллурид кадмия (CdTe) используется для изготовления детекторов ионизирующих излучений [1,2] и является одним из материалов для создания эффективных солнечных элементов [3–5]. В то же время сложности, связанные с управляемым легированием CdTe как донорными, так и некоторыми акцепторными примесями, и недостаточно высокие время жизни и подвижность носителей тока в легированных материалах серьезно ограничивают технологические возможности приборных применений CdTe.

Результаты расчетов „из первых принципов“ [6,7] позволяют утверждать, что систематизированный подход к решению проблемы управляемого легирования может быть основан на применении существенно неравновесных методов получения кристаллического CdTe. Одним из таких методов является быстрая кристаллизация из паровой фазы при низких (~ 600°C) температурах [8–13]. При относительной технологической простоте данный метод удобен для снятия ограничений, накладываемых низкой растворимостью и диффузией примесей. Кроме того, он дает возможность существенно уменьшить равновесную концентрацию собственных точечных дефектов по сравнению с расплавленными методами за счет снижения температуры. Одной из особенностей быстрой кристаллизации является повышенная вероятность структурных нарушений кристаллической решетки растущего материала. Другой менее неравновесный низкотемпературный метод, основанный на вакуумной сублимации поликристаллов из паровой фазы и последующей многократной возгонки и кристаллизации,

позволяет провести эффективную очистку от фоновых примесей исследуемых образцов CdTe [14,15].

Экспериментальные результаты показывают, что при синтезе и свободном росте нелегированных материалов из паровой фазы в зависимости от скорости и условий кристаллизации наблюдаются по крайней мере два типа нестабильностей решетки, которые приводят к образованию протяженных и нестандартных точечных дефектов [10–14].

В работах [10–12] было показано, что для CdTe *p*-типа, синтезированного в условиях быстрой кристаллизации из паровой фазы, спектры краевой низкотемпературной фотолюминесценции (НФЛ) определяются точечными дефектами донорного и акцепторного типа. При этом только два (Li_{Cd} и Na_{Cd}) из пяти типов акцепторов являются примесями в замещенном состоянии. Доминирующие акцепторы имеют энергии активации ~ 48, ~ 98 и ~ 120 мэВ, которые не характерны для известных примесей замещения в CdTe. Структура возбужденных состояний акцепторов с энергией активации 48 и 120 мэВ свидетельствует о понижении симметрии ниже тетраэдрической у данных дефектов.

В выращенных из паровой фазы поликристаллах наблюдается образование глубоких центров и другого типа [16]. К ним относятся центры с энергией активации 250–350 мэВ, которые наиболее ярко проявляются в высокочистом CdTe, полученном с помощью многократной пересублимации при температуре 600–620°C [8]. Их свойства не описываются в рамках представлений о точечных дефектах, так как, несмотря на значительную энергию связи, соответствующие электронные состояния характеризуются аномально слабым взаимодействием с колебаниями решетки. Для объяснения этой особенности необходимо постулировать, что основная

[¶] E-mail: pruchkina-aa@mail.ru

часть локализирующего потенциала распределена на много элементарных ячеек [17], т.е. обнаруженные центры следует отнести к протяженным дефектам.

Моделирование дефектов CdTe также указывает на два типа нестабильности решетки:

- 1) образование прослоек вюрцитной фазы [18,19],
- 2) генерация вакансий металла для материала *n*-типа [20].

В условиях реальных экспериментов следствием каждой из этих нестабильностей может быть как формирование протяженных дефектов, так и возникновение комплексов с пониженной симметрией. Например, локализация примеси вблизи тонкой прослойки вюрцитной фазы приведет к образованию центра, который будет проявлять себя как точечный дефект с пониженной симметрией. Дисторсия Яна–Теллера для изолированной вакансии, равно как и связывание вакансии с примесью в комплекс ближнего порядка, иллюстрируют другой простейший механизм возникновения нететраэдрических дефектов. С другой стороны, объединение вакансий в дислокационные петли, хорошо известное для кремния, или локализация носителей на интерфейсе вюрцит/сфалерит иллюстрируют примеры разных механизмов образования активных в люминесценции протяженных дефектов.

Одним из способов, позволяющих установить определяющий характер какой-то из упомянутых выше нестабильностей при формировании конкретных дефектов, является изучение структуры и электронного спектра материала, подвергнутого длительному отжигу в жидком кадмии при температуре порядка температуры роста. Подобный отжиг должен изменять состав примесных и собственных точечных дефектов [20,21], в частности приводить к радикальному уменьшению концентрации вакансий кадмия. Исследованию электронного спектра кристаллов, выращенных в различных условиях быстрой кристаллизации и подвергнутого длительному отжигу в жидком кадмии, посвящена данная работа.

2. Описание эксперимента

Для исследований были отобраны три серии образцов, полученные при различных условиях быстрой кристаллизации. Оптические и электрофизические свойства кристаллического CdTe, выращенного в сильно неравновесных условиях методом прямого синтеза реагентов Cd и Te в паровой фазе, ранее были подробно изучены [10–13]. В данном случае CdTe синтезировали методом химической реакции взаимодействующих потоков паров компонент без участия газоносителя и постороннего катализатора. В результате были получены крупнозернистые текстуры CdTe как *p*-, так и *n*-типа с дисперсией зерен 0.2–0.5 мм (СТ1 и СТ2). Описания процессов роста приведены в работах [10,11]. Спектры НФЛ этих кристаллов вблизи края собственного поглощения, показанные на рис. 1, определяются

водородоподобными донорами и нететраэдрическими акцепторами с энергиями активации 48.2 ± 0.4 мэВ (A_1), 97.9 ± 0.6 мэВ (A_2), 119.7 ± 1.0 мэВ (A_3) [11].

Кристаллы серии СТ0 были получены в динамическом вакууме при низкотемпературном $600\text{--}620^\circ\text{C}$ синтезе из высокочистых компонент и последующей многократной перекристаллизацией, что позволило довести концентрации основных фоновых примесей до $5 \cdot 10^{14}\text{--}10^{15}$ см $^{-3}$. Этот метод характеризуется скоростью роста ~ 500 мкм/ч, что значительно (почти в 100 раз) уступает скорости роста кристаллов серий СТ1 и СТ2.

В отличие от кристаллов серии СТ1 и СТ2, полученных при больших скоростях роста, текстура серии СТ0 характеризовалась повышенной концентрацией структурных дефектов внутри зерен. Основными структурными дефектами были дислокации плотностью $\sim 10^4\text{--}10^5$ см $^{-2}$ и двойники, которые сохранились после отжига. Среднее расстояние между двойниковыми плоскостями составляло несколько микрометров. Как показано на рис. 1, особенностью кристаллов СТ0 было присутствие в спектрах НФЛ нестандартных линий, связанных с протяженными дефектами [10]. Также для данных кристаллов характерно значительное уширение линии излучения экситонно-примесных комплексов, вызванное, по-видимому, неоднородным распределением примесей и возникновением электрических и (или) деформационных полей в окрестности структурных дефектов.

Отобранные образцы отжигались в течение 30–50 ч в жидком кадмии при температуре $\sim 500\text{--}630^\circ\text{C}$. После отжига все кристаллы характеризовались проводимостью *n*-типа, но удельное сопротивление и концентрация свободных электронов зависели от предыстории кристаллов (см. таблицу).

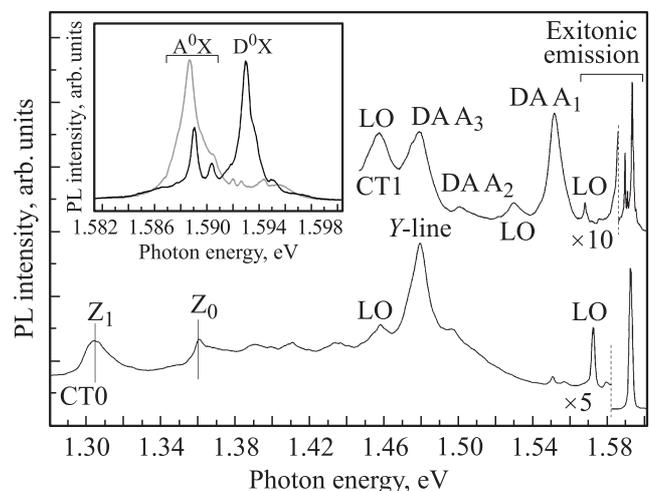


Рис. 1. Типичный вид спектров НФЛ для серий образцов СТ0 и СТ1, полученных при различных условиях кристаллизации. На вставке приведена тонкая структура спектров вблизи дна экситонной зоны.

Некоторые параметры отобранных кристаллов до и после отжига

Исходный нелегированный материал			Отожженные кристаллы		
	Тип проводимости	Удельное сопротивление Ом · см	Условия отжига в жидком Cd	Тип проводимости	$n, \text{см}^{-3}$
CT1	n	10^8	$T = 530 \text{ K}, 75 \text{ ч}$	n	$6 \cdot 10^{14}$
CT2	n, p	10^9	$T = 460 \text{ K}, 28 \text{ ч}$	n	$4 \cdot 10^{15}$
CT0	p	10^5	$T = 630 \text{ K}, 50 \text{ ч}$	n	$7 \cdot 10^{13}$

Измерения спектров НФЛ проводились в парах гелия при температуре 5–40 К в геометрии „на отражение“ на свежих сколах отожженных кристаллов CdTe. В качестве источника оптического возбуждения использовался полупроводниковый лазер, работающий на длине волны 650 нм, его излучение в различных экспериментах фокусировалось в пятно размером 0.1–5 мм. Для записи спектров в широком диапазоне длин волн использовался монохроматор ИКС-31 с линейной дисперсией 32 Å/мм, оснащенный InGaAs-детектором. Для детальной характеристики тонкой структуры спектров вблизи края собственного поглощения применялся двойной монохроматор ДФС-24 с линейной дисперсией 6 Å/мм. В данном случае излучение детектировалось фотоумножителем с InGaAs(Cs)-фотокатодом, работающим в режиме счета фотонов.

3. Полученные результаты

На рис. 2 приведены обзорные спектры НФЛ, характерные для отожженных кристаллов из различных серий. В спектрах регистрируется экситонное излучение, излучение донорно-акцепторных пар (DAP), протяженных дефектов (Y, Z) и глубоких центров (Deep).

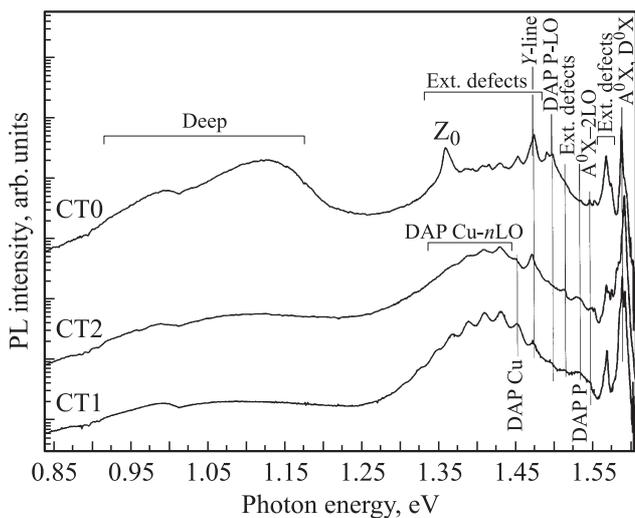


Рис. 2. Типичный вид спектров НФЛ для отожженных образцов из различных серий. Температура 5 К, плотность мощности возбуждения ~ 0.1 Вт/см². Структура в районе 1.013 эВ на всех кривых является особенностью спектрометра.

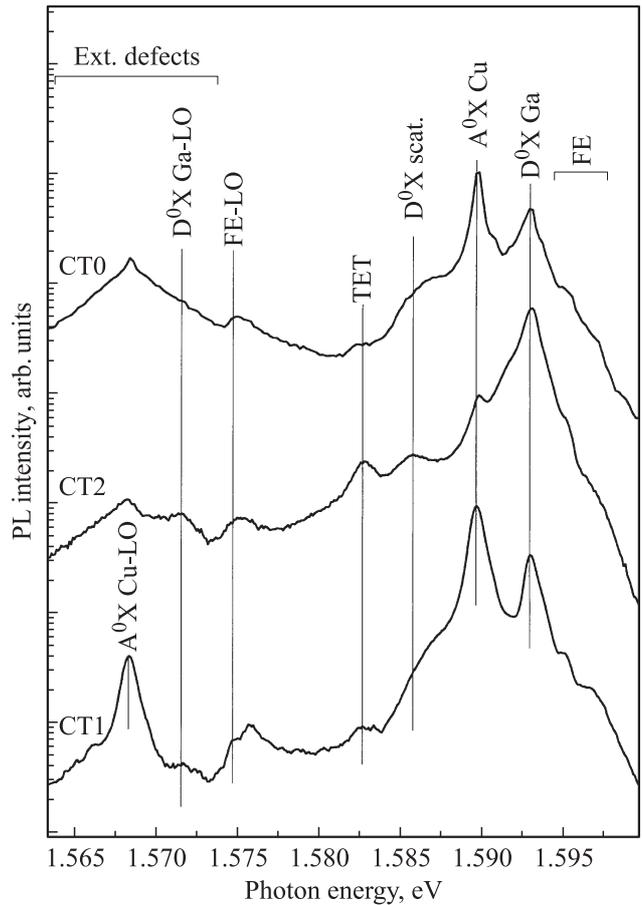


Рис. 3. Тонкая структура спектров НФЛ вблизи края собственного поглощения для отожженных образцов из различных серий. Температура 5 К, плотность мощности возбуждения ~ 0.1 Вт/см². „D⁰X scat“ обозначает рекомбинационное излучение, возникающее при неупругом рассеянии FE на нейтральных донорах.

Тонкая структура спектра люминесценции вблизи края собственного поглощения приведена отдельно на рис. 3. Для каждого из кристаллов хорошо видна люминесценция свободных экситонов (FE) с энергией кванта ~ 1.596 эВ. Дублетная структура экситонного излучения вызвана поляритонными эффектами. В районе 1.575 эВ присутствует рекомбинационное излучение свободных экситонов, сопровождающееся испусканием продольных оптических (LO) фононов. Описанная структура соб-

ственного излучения вблизи дна экситонной зоны характерна для недеформированных монокристаллов CdTe.

Помимо излучения FE в краевой части спектров НФЛ регистрируется интенсивное излучение, связанное с экситонами, локализованными на мелких примесных центрах: акцепторах (A^0X) и донорах (D^0X). Спектральное положение линии A^0X позволяет утверждать, что доминирующей акцепторной примесью является медь на кадмиевой подрешетке [22]. Вместе с тем наблюдается особенность в районе 1.586 эВ, связываемая с экситонами, локализованными на комплексе $V_{Cd}-Cl_{Te}$ [23]. Однако такая интерпретация противоречит условиям нашего эксперимента, так как исследуемые образцы перед измерениями отжигались в жидком кадмии, что исключает возможность наличия в них существенной концентрации изолированных вакансий кадмия.

Более вероятной интерпретацией полосы в районе 1.586 эВ (в особенности для кристаллов СТ2) является рекомбинационное излучение, возникающее при неупругом рассеянии FE на нейтральных донорах [24]. Максимум обсуждаемой полосы отстоит от дна экситонной зоны на 10 мэВ, что близко к разнице между основным и первым возбужденным состояниями водородоподобных доноров в CdTe, а ее полуширина и интенсивность сопоставимы с аналогичными характеристиками фоновой LO повторения FE. На основе представленных результатов и литературных данных [24] можно утверждать, что линия в районе ~ 1.586 эВ возникает вследствие процессов рекомбинации FE, при которых часть энергии передается нейтральным донорным центрам. Как и в случае ZnSe, наиболее эффективный процесс такого типа приводит к возбуждению нейтральных доноров в $2S$ состоянии. По-видимому, вклад более высоколежащих состояний доноров проявляется как низкочастотное размытие обсуждаемой полосы. Отметим, что в спектре краевой НФЛ кристалла СТ0 в области ~ 1.587 эВ видна дополнительная полоса, которая может быть приписана W -линии.

Присутствующие в спектрах НФЛ линии двухэлектронных переходов позволяют определить разницу между основным и первым возбужденным состоянием у доминирующих донорных центров $E_{2S}-E_{1S}$. Для кристаллов СТ1 и СТ2 $E_{2S}-E_{1S} = 10.4 \pm 0.2$ мэВ. Согласно литературным данным [25], это значение с хорошей точностью соответствует донорам, связанным с примесями замещения: Ga_{Cd} , Al_{Cd} и F_{Te} . В образце СТ0 из-за большей величины неоднородного уширения максимально возможная разница между основным и первым возбужденным состояниями доминирующего (водородоподобного) донорного центра составляет $E_{2S}-E_{1S} = 10.9$ мэВ. В этом кристалле Cl_{Te} , для которого $E_{2S}-E_{1S} = 10.86$ мэВ, может быть основной донорной примесью.

В спектрах НФЛ кристалла СТ1 хорошо разрешается полоса фоновой повторения линии A^0X . Природа этой полосы не вызывает сомнений, так как ее полуширина сопоставима с полушириной линии A^0X , и величина

константы фрелиховского взаимодействия (~ 0.05) соответствует литературным данным [22]. Качественно иная картина наблюдается для образцов серии СТ0 и СТ2, для которых в области 1.567–1.572 эВ регистрируется полоса, связанная, по-видимому, со структурными дефектами. Наиболее четко данные дефекты проявляются в случае отожженных кристаллов СТ0. Фоновое повторение линии A^0X также присутствует, но лишь в виде небольшого увеличения интенсивности в районе 1.5683 эВ (в вершине бесструктурной полосы).

В длинноволновой области спектров на рис. 2 присутствует Y -линия 1.475 эВ, которую связывают с рекомбинацией экситонов, локализованных на дислокациях, и три слабые полосы в интервале 1.50–1.54 эВ, по-видимому, связанные с протяженными дефектами, так как интенсивность даже первого фоновой повторения этих переходов незначительна. К протяженным дефектам следует отнести и излучение в районе 1.36 эВ, наблюдаемое в спектрах НФЛ кристаллов СТ0.

Широкая структурированная полоса с красной границей бесфонового перехода 1.446 эВ, наиболее ярко проявляющаяся в кристаллах СТ1, соответствует излучению DAP с участием меди и водородоподобных доноров. Доминирующая роль этих примесных центров подтверждается обсуждавшимися выше спектрами НФЛ вблизи дна экситонной зоны и измерениями разностных спектров НФЛ, полученных при изменении температуры. В разностных спектрах гашение линии излучения DAP и возгорание на ее коротковолновом крыле излучения, вызванного рекомбинацией свободного электрона с дыркой, связанной на акцепторе, приводило к появлению пика в районе ~ 1.460 эВ. Максимум этого пика соответствует акцептору с энергией активации 146 ± 2 мэВ, как и должно быть в случае меди на кадмиевой подрешетке [22]. Помимо меди, в отожженных кристаллах присутствует незначительная концентрация акцепторов с энергией активации 68 мэВ, ответственных за слабую DAP полосу с красной границей ~ 1.524 эВ. Согласно литературным данным, это соответствует фосфору на подрешетке теллура (P_{Te}) [22]. Таким образом, совокупность полученных результатов демонстрирует исчезновение нететраэдрических акцепторов A_1 , A_3 и акцепторного центра A_2 после длительного отжига материалов в жидком кадмии.

Отметим, что, несмотря на n -тип проводимости в отожженных образцах, интенсивность линии A^0X может заметно превышать интенсивность линии D^0X . По-видимому, данная особенность объясняется наличием в кристаллах протяженных дефектов, формирующих глубокие уровни в запрещенной зоне с большой плотностью состояний. Это приводит к пиннингу уровня Ферми и формированию слоев пространственного заряда, внутри которых донорные и (или) акцепторные примеси заряжаются. Так как размер обедненного носителями слоя увеличивается с уменьшением концентрации фоновых примесей, для достаточно чистых кристаллов влияние описанного эффекта на спектры НФЛ должно быть особенно существенно.

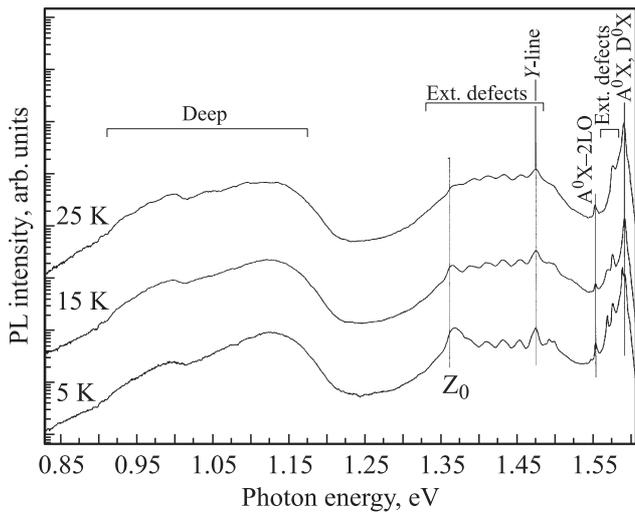


Рис. 4. Температурная зависимость спектров НФЛ для отожженного образца из серии СТ0, полученная при возбуждении кристаллита (без возбуждения границ). Плотность мощности возбуждения ~ 10 Вт/см². Особенность в районе 1.013 эВ на всех кривых является особенностью спектрометра.

В кристаллах СТ2 хуже разрешается структура фоновых повторений линии ДАР меди, чем в СТ1 (см. рис. 2). Причиной этого может быть как изменение концентрации доноров и акцепторов, так и присутствие большего количества протяженных дефектов в данном материале. Для наиболее дефектных кристаллов СТ0 люминесценция, связанная с протяженными дефектами, играет ключевую роль в спектральном диапазоне 1.45–1.3 эВ. Кроме того, в случае СТ0 наблюдается значительное увеличение интенсивности длинноволновой люминесценции с максимум в районе 1.1 эВ.

С целью получения дополнительной информации о природе излучения, связанного со структурными дефектами в отожженных образцах, была измерена зависимость спектров НФЛ кристалла серии СТ0 от температуры (рис. 4). Спектры записывались при острой фокусировке в центральную часть кристаллита, чтобы исключить влияние межзеренных границ. Из рис. 4 видно, что наиболее значимым эффектом, связанным с увеличением температуры, является резкое уменьшение интенсивности Z-линии. Это указывает на то, что в процессе рекомбинации, ответственном за Z-линию, принимают участие слабосвязанные состояния, такие, что температура ~ 25 К достаточна для их термической диссоциации. Простейшим примером таких состояний являются примесные доноры в CdTe с энергией активации порядка 14 мэВ, для которых термическая ионизация наблюдается уже при температурах ~ 20 К. В отличие от Z-линии дислокационное излучение (Y-линия) и широкая полоса в районе 1.2 эВ с увеличением температуры меняются слабо. Это исключает участие слабосвязанных электронов или дырок в формировании соответствующих состояний.

В кристаллах, полученных при быстрой кристаллизации, до отжига наблюдалась серия близко расположенных линий (рис. 5), природа которых объяснялась в рамках представлений об электронных состояниях, образованных планарными дефектами. Линия Z₀, обнаруженная в отожженном материале, является наиболее коротковолновой из данной серии. Полосы Z регистрируются при непосредственном возбуждении моnozерен и поэтому не могут быть приписаны состояниям вблизи границ кристаллитов. В отличие от обычного дислокационного излучения Y-линии, в современной литературе практически отсутствуют сообщения о появлении Z-линий в спектрах излучения монокристаллических материалов.

Для объяснения обнаруженного многообразия Z-линий удобно использовать модель „зона-локализованное состояние“, объясняющую широкий круг явлений в объемных полупроводниках и низкоразмерных системах. Скачок потенциала вблизи планарного дефекта может приводить к появлению квазидвумерных экситонных состояний, наиболее низкие из которых должны давать вклад в излучение при низких температурах. Допол-

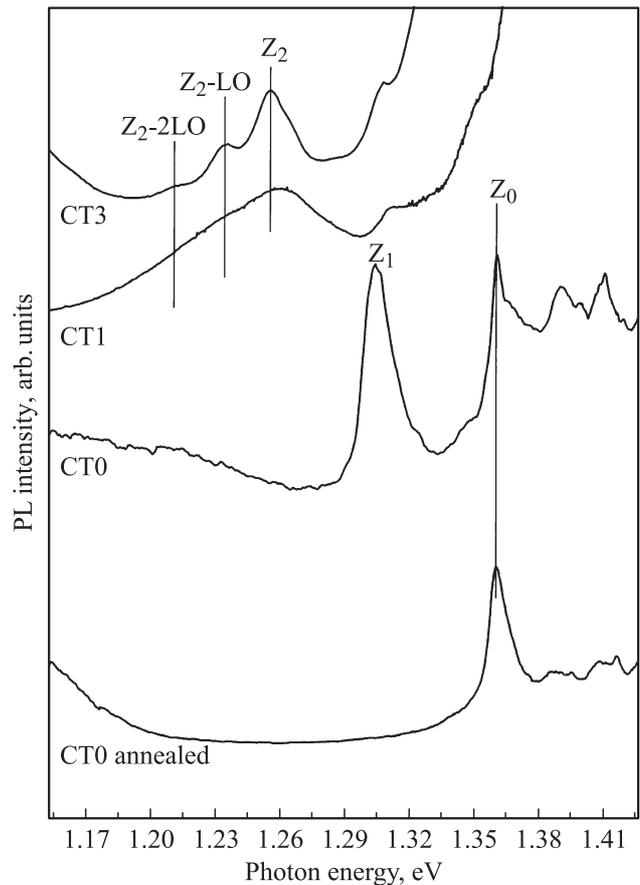


Рис. 5. Фрагменты спектров, демонстрирующие излучение нестандартных протяженных дефектов (Z₀, Z₁, Z₂) в кристаллах до отжига (см. [10] СТ0 и [11] СТ1 и СТ3). Внизу приведен спектр образца серии СТ0 после отжига. Температура измерения ~ 5 К, плотность мощности возбуждения ~ 0.1 Вт/см².

нительное нарушение, вызванное оборванной связью, примесью или собственным точечным дефектом, приведет к образованию добавочного потенциала и формированию локализованного состояния. В зависимости от конкретного нарушения энергия связи такого состояния будет меняться, приводя к сдвигу линии излучения. Следует ожидать, что излучение „возмущенных“ состояний смещено в длинноволновую область относительно „невозмущенных“. Таким образом, последним можно приписать линию Z_0 в районе 1.36 эВ, в то время как более длинноволновые состояния Z_1 и Z_2 являются, по-видимому, следствием взаимодействия протяженного дефекта с точечным. Такая интерпретация подтверждается увеличением электрон-фононного взаимодействия: фактор Хуанга–Риса возрастает примерно в 5 раз для наиболее глубокого состояния Z_2 (рис. 5), что соответствует локализации электронной волновой функции. Кроме того, как видно из рис. 2, после длительного отжига образцов СТ0 в жидком кадмии при температуре 600°C регистрируется только линия Z_0 . Это связано, предположительно, с уменьшением концентрации точечных дефектов в процессе отжига. Измерения транспортных свойств образцов серии СТ0 указывают на то, что центр с энергией активации 250 мэВ, соответствующий линии Z_0 , носит акцепторный характер [10]. Поэтому можно утверждать, что в формировании линии Z_0 принимает участие сильно локализованная дырка и слабосвязанный электрон. Наличие слабосвязанного электрона объясняет заметное гашение линии Z_0 с увеличением температуры.

Природа Z -линий может быть связана с особенностями механизмов двойникования в структуре сфалерита. По причине отсутствия центра симметрии для данной структуры возможны два типа двойников: вращения и отражения. Как известно, плоскость двойника вращения (111) или прослойка вюрцитной фазы являются слабыми искажениями кристаллического потенциала и сами по себе не могут образовывать глубокие электронные состояния. Возможно, данный тип дефектов связан с обсуждавшейся выше полосой 1.566–1.567 эВ. Качественно иная ситуация имеет место для двойников отражения из-за изменения полярности в направлении, перпендикулярном к границе двойникования. В этом случае плоскость (111) неизбежно содержит двойной слой одноименных атомов, который является местом нарушения кристаллической решетки и скопления точечных дефектов. Скорее всего, планарные дефекты такого типа являются главной причиной появления электронных состояний, ответственных за Z -линии.

Еще одной интересной особенностью отожженных кристаллов серии СТ0 является значительное увеличение интенсивности широкой бесструктурной полосы с максимумом в районе ~ 1.1 эВ. В монокристаллах эта полоса связывалась с собственными точечными дефектами теллурической подрешетки [26]. Энергия образования подобных дефектов для монокристаллического CdTe достаточно велика, и они не должны наблюдаться

после отжига при температуре 600°C. Это качественно согласуется со спектрами кристаллов СТ1 и СТ2. Причиной появления дефектной полосы в спектрах НФЛ кристаллов СТ0 могут быть поля напряжений вблизи протяженных дефектов, которые приводят к уменьшению типа и облегчают их формирование при сравнительно невысоких температурах. Отметим, что увеличение интенсивности полосы с максимумом в районе ~ 1.1 эВ наблюдалось в монокристаллах CdTe и CdZnTe, подвергнутых пластической деформации [27].

4. Заключение

Методами оптической спектроскопии проведено исследование электронного спектра дефектов в поликристаллах CdTe, полученных при быстрой кристаллизации и подвергнутых длительному отжигу в жидком кадмии при температуре 460–630°C. Показано, что в результате отжига кристаллов n -типа наблюдается резкое увеличение проводимости, в то время как для исходных кристаллов p -типа отжиг способствует переходу в n -тип.

Обнаружено, что отжиг приводит также к существенной модификации излучения в диапазоне 1.2–1.35 эВ (Z -линии). Особенностью электронных состояний, ответственных за данные линии, является слабое взаимодействие с фононами, характерное для протяженных дефектов. Можно предположить, что эти линии обусловлены двойниками отражения, которые в значительном количестве присутствуют в ряде исследованных кристаллов. Исчезновение длинноволновой части Z -линий после отжига показывает, что данные линии, вероятно, связаны с точечными дефектами, локализованными непосредственно вблизи двойников. Установлено также, что существует корреляция между концентрацией протяженных дефектов и интенсивностью излучения в области 0.8–1.2 эВ, которое ранее было приписано собственным точечным дефектам теллурической подрешетки.

Показано, что примесно-дефектное излучение всех отожженных кристаллов вблизи дна экситонной зоны определяется люминесценцией водородоподобных доноров и акцептора Cu_{Cd} . Это подтверждается как положением линий, связанных на примесях экситонов, и линий двухэлектронных переходов, так и особенностями излучения разнесенных DAP в спектральном диапазоне 1.3–1.5 эВ. В кристаллах присутствует также акцептор P_{Te} , но его концентрация на порядок меньше, чем Cu_{Cd} . После длительного отжига материалов в жидком кадмии не регистрируется излучение нестандартных акцепторов, которые определяли спектр краевого излучения ряда исходных поликристаллов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-02-31521-мол_а, 11-02-01169-а, 11-02-01163-а) и гранта президента РФ для поддержки молодых ученых кандидатов наук РФ МК-6455.2012.2.

Список литературы

- [1] T.E. Schlesinger, J.E. Toney, H. Yoon, E.Y. Lee, B.A. Brunett, L. Franks, R.B. James. *Mater. Sci. Eng.*, **32**, 103 (2001).
- [2] C. Szeles. *Phys. Status Solidi B*, **241**, 783 (2004).
- [3] S.P. Albright, J.F. Jordan, B. Ackerman, R.R. Chamberlin. *Solar Cells.*, **27**, 77 (1989).
- [4] A. Morales-Acevedo. *Sol. Energy Mater. and Cells.*, **90**, 2213 (2006).
- [5] N. Amin, K. Sopian, M. Konagai. *Sol. Energy Mater. and Solar Cells.*, **91**, 1202 (2007).
- [6] S.-H. Wei, S.B. Zhang. *Phys. Rev. B*, **66**, 155 211 (2002).
- [7] S.-H. Wei, S.B. Zhang. *Phys. Statid Solidi B*, **229**, 305 (2002).
- [8] Q. Jiang, D.P. Haliday, B.K. Tanner, A.W. Brinkman, B.J. Cantwell, J.T. Mullins, A. Basu. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 012 004 (2009).
- [9] R. Sorgenfrei, D. Greiffenberg, K.H. Vachem, L. Kirste, A. Zwenger, M. Fiederle. *J. Cryst. Growth*, **310**, 2062 (2008).
- [10] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко, А.А. Шепель. *ФТП*, **45**, 908 (2011).
- [11] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель. *ФТТ*, **53**, 1479 (2011).
- [12] В.С. Багаев, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко, М.Л. Скориков, А.А. Шепель. *ЖЭТФ*, **140**, 929 (2011).
- [13] V. Bagaev, V. Krivobok, Yu. Klevkov, A. Shepel, E. Onishchenko, V. Martovitsky. *Phys. Status Solidi C*, **7**, 1470 (2010).
- [14] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель. *ФТТ*, **52**, 37 (2010).
- [15] А.В. Квит, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, В.С. Багаев, А. Пересторонин, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **34**, 19 (2000).
- [16] J. Krustok, J. Madasson, J. Hue. *Phys. Status Solidi A*, **165**, 517 (1998).
- [17] P.J. Dean. *Phys. Status Solidi A*, **81**, 625 (1984).
- [18] S.-H. Wei, S.B. Zhang. *Phys. Rev. B*, **62**, 6944 (2000).
- [19] S. Neretina, P. Mascher, R.A. Hughes, N. Braid, W.H. Gong, J.E. Britten, J.S. Preston, N.V. Sochinskii, P. Dippo. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 133 101 (2006).
- [20] A. Carvalho, A.K. Tagantsev, S. Öberg, P.R. Briddon, N. Setter. *Phys. Rev. B*, **81**, 075 215 (2010).
- [21] S.H. Song, J.F. Wang, M. Isshiki. *J. Cryst. Growth*, **257**, 231 (2003).
- [22] E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, N. Magnea. *Phys. Rev. B*, **30**, 3344 (1984).
- [23] H.-Y. Shin, C.-Y. Sun. *J. Cryst. Growth*, **186**, 354 (1998).
- [24] P.J. Dean, P.J. Wright, B. Cockayne. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **16**, 3493 (1983).
- [25] J.M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat. *Phys. Rev. B*, **41**, 12 035 (1990).
- [26] C.B. Davis, D.D. Allred, A. Reyer-Mena, J. González-Hernández, O. Conzález, B.C. Hess, W.P. Allred. *Phys. Rev. B*, **47**, 13 363 (1993).
- [27] V. Babentson, V. Boiko, G.A. Schepelskii, R.B. James, J. Franc, J. Prochazka, P. Hlidek. *J. Luminesc.*, **130**, 1425 (2010).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of annealing in liquid Cd on the photoluminescence of polycrystalline CdTe grown under non-equilibrium conditions

A.A. Pruchkina*, N.S. Nikolaev*, V.S. Krivobok**+, V.S. Bagaev*, E.E. Onishchenko*, Yu.V. Klevkov*, S.A. Kolosov*

* Lebedev Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

+ Moscow Institute of Physics and Technology,
141700 Dolgoprudny, Russia

Abstract The influence of ennealing in liquid Cd at temperatures 600°C on the photoluminescence spectra of polycrystalline CdTe synthesized by rapid crystallization has been studied. It is shown that the redistribution of point defects during annealing suppresses the emission of non-standard acceptors with activation energies of ~ 48, ~ 98 and ~ 120 meV and drastically modifies the emission in the range of 1.2–1.35 eV, which is associated with extended defects caused by twinning. The exciton–impurity luminescence related with hydrogen-donor and acceptor Cu_{Cd} dominates the photoluminescence spectra of annealed polycrystalline. Correlation between the concentration of extended defects and the intensity of the long-wave emission in the region 0.8–1.2 eV has been shown.