

Динамика изменения спектров фотолюминесценции образцов CdTe стехиометрического состава в зависимости от чистоты исходных компонентов

© А.В. Квит, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, В.С. Багаев[†], А. Пересторонин, А.Ф. Плотников

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Получена 8 февраля 1999 г. Принята к печати 25 мая 1999 г.)

Представлен новый сублимационный метод очистки веществ в вакууме, основанный на фазовом превращении кристалл–пар–кристалл. Приведена принципиальная конструкция ростового реактора и основные параметры глубокой очистки соединения CdTe. С помощью низкотемпературной фотолюминесценции показана динамика очистки, характеризующаяся полным распадом различных комплексов и резким уменьшением концентрации как мелких, так и глубоких остаточных примесей. На финишном этапе очистки получен поликристаллический CdTe состава, близкого к стехиометрическому, в спектре фотолюминесценции которого полностью отсутствует примесное излучение и остается только экситонная часть. Экспериментально подтверждена необходимость глубокой очистки исходных компонент. Аналогичные результаты получены для ZnTe и ZnSe.

Изучению фундаментальных свойств соединений II–VI и использованию их в прикладных целях в последнее время уделяется много внимания. Основные усилия были направлены на создание детекторов ионизирующих излучений и эффективных источников света, работающих в коротковолновой части видимого спектра. Попытки использовать в приборах объемные кристаллы, выращенные из расплавов, растворов–расплавов или парофазными методами, для которых характерны термически равновесные условия роста и высокие температуры, не привели к желаемому результату.

Сегодня становится очевидным, что низкие температуры роста и чистота исходных материалов являются основным условием для последующего воспроизводимого выращивания монокристаллов CdTe приборного качества. Для получения высококачественных соединений II–VI нужны также низкотемпературные технологии очистки, адекватные физико-химическим свойствам этих соединений, и в частности CdTe.

При разработке адекватных технологий очистки нестехиометрических соединений II–VI были учтены следующие их свойства: 1) большие значения теплоты образования этих соединений, 2) высокие давления паров при температурах ниже их точки плавления, 3) соединения этого класса являются фазами переменного состава, 4) точечные дефекты могут ионизироваться и образовывать комплексы с примесями, 5) концентрации примесей и ионизированных точечных дефектов взаимосвязаны.

Представленный здесь метод [1] относится к сублимационным методам очистки веществ в вакууме и основан на фазовом превращении кристалл–пар–кристалл. Этот метод разрабатывался как аналог зонной плавки специально для сублимирующих нестехиометрических соединений. Предварительно синтезированное соединение небольшими порциями подвергается многочисленным

актам возгонки–кристаллизации, циклически следующим друг за другом, т.е. используется циклическое повторение фазового превращения кристалл–пар–кристалл при перемещении постоянного температурного градиента. В результате очистки состав соединения приближается к составу минимального давления (так называемая точка P_{\min}) с одновременным удалением избыточного компонента и остаточных примесей [1,2]. Из динамики изменения спектров фотолюминесценции очищенного соединения оценивалось влияние чистоты используемых для синтеза компонентов на эффективность метода финишной очистки CdTe.

Эксперимент

Аппарат для очистки соединений (рис. 1) представляет собой вакуумированный цилиндрический реактор диаметром 0.1 м и длиной 2 м, который состоит из рабочей (1) и вспомогательной (2) частей. Рабочая часть представляет собой кольцеобразную полость, состоящую из двух коаксиально расположенных кварцевых труб, герметично сваренных между собой с одной стороны. Внутренняя труба со стороны вспомогательной части заканчивается глухой стенкой. Открытый конец вспомогательной части служит для загрузки в реактор очищаемого материала (3) и снабжен крионасосом (4). После загрузки очищаемого соединения к открытому концу реактора приваривается чашка (5) с охлаждаемым пальцем (6), который служит сборником для очищенного материала. После подсоединения реактора к вакуумной системе (вакуумный отросток на рисунке не показан) и создания в нем разрежения 10^{-5} Торр, его отпаивают и помещают в печь сопротивления с двумя независимо работающими зонами нагрева. Зона II, где расположена рабочая часть реактора, нагревается до температуры T_1 и обеспечивает фоновый нагрев рабочей части. Зона I, где

[†] E-mail: багаев@sci.lebedev.ru

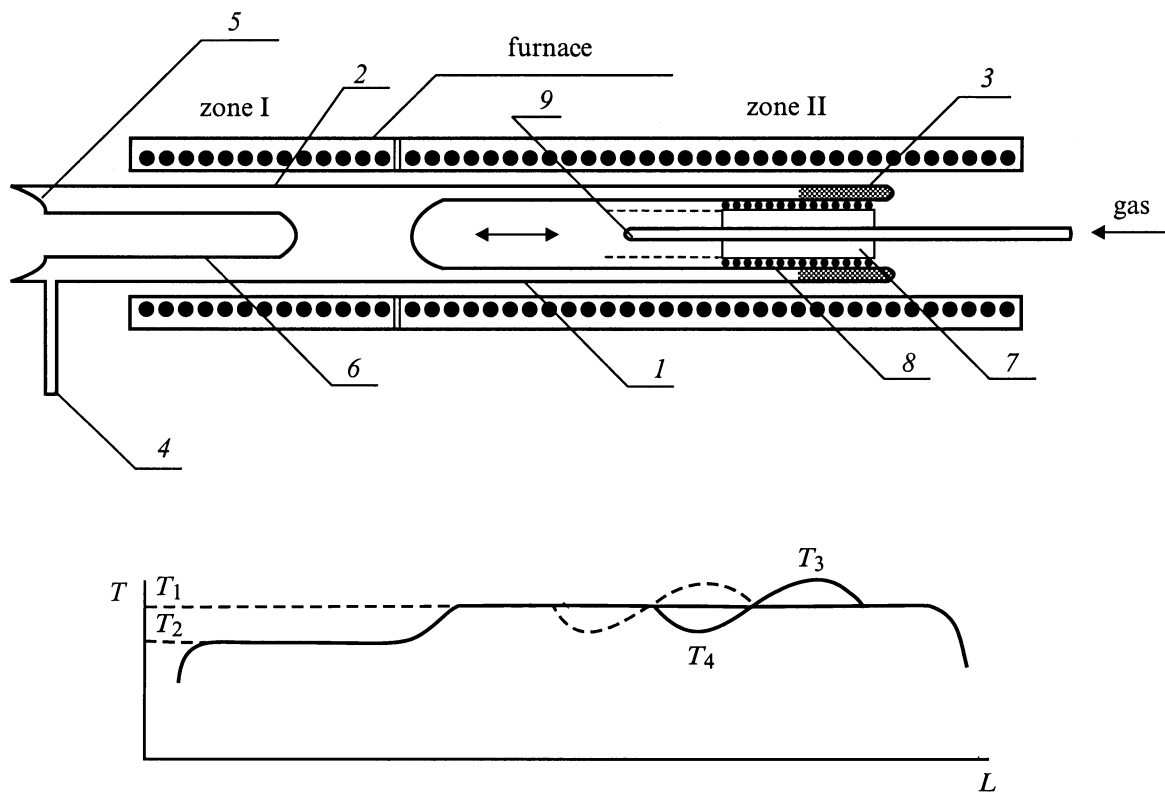


Рис. 1. Схематическое изображение аппарата (вверху) и распределение температуры T по его длине L (внизу).

располагается охлаждаемый палец, обеспечивает температуру осаждения очищаемого материала (T_2). Локальный градиент ($\Delta T = T_3 - T_4$) формируется с помощью системы нагреватель/охладитель (7), состоящей из небольшой электрической печи (8) и сопла (9) для инъекции газа в пространство непосредственно перед электрической печью (8). В результате испарения первой порции загрузки CdTe на внутренней поверхности кольцеобразной полости в области, охлаждаемой инжектируемым газом, образуется пакет материала. Этот пакет (шириной приблизительно $8 \div 12$ см и толщиной $0.5 \div 1.5$ мм) вместе с локальным градиентом системы нагреватель/охладитель перемещают вдоль рабочей части реактора с помощью механизма протяжки (на рис. 1 не показано) с заданной скоростью. Во время этой операции материал подвергается множеству актов сублимации–кристаллизации. Наконец, когда система нагреватель/охладитель достигнет глухой стенки внутренней трубы реактора, охладитель отключают, а пакет материала, попадая в расширенное температурное поле электрической печи (8), испаряется и в дальнейшем конденсируется на охлаждаемом пальце. Система нагреватель/охладитель возвращается в исходное положение к месту расположения загрузки, и следующая порция материала подвергается очистке. Количество операций перемещения системы определяется массой загрузки.

Исходный CdTe, который подвергался финишной очистке, был синтезирован прямой реакцией компонентов разной степени чистоты при температуре ниже 680°C . Низкие температуры синтеза позволили получать более однородный материал с минимальным отклонением от стехиометрии, который способен сублимировать с достаточно высокой скоростью.

Поскольку все процессы синтеза и финишной очистки CdTe выполнялись при одних и тех же температурах, эффективность и воспроизводимость метода очистки соотносились со степенью чистоты исходных компонентов Cd и Te. Перед синтезом соединения мы очищали компоненты с помощью стандартных методов вакуумной дистилляции.

Основные характерные параметры процесса финишной очистки соединения следующие: $T_1 \approx 590 \div 610^\circ\text{C}$, $T_3 \approx 630 \div 650^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 540 \div 560^\circ\text{C}$, скорость перемещения нагреватель/охладитель 6 см/ч; количество материала, подвергаемого очистке в одном проходе системы, $50 \div 70$ г, а в одном цикле процесса до $0.5 \div 0.8$ кг.

С помощью предложенного метода были получены компактные поликристаллические слитки высокочистого CdTe при $T_2 = 560 \div 580^\circ\text{C}$. Размер зерна достигал 5 мм. В табл. 1 показаны характерные результаты масс-спектрометрического анализа CdTe, приготовленного из очищенных компонентов, после финишной очистки соединения. Суммарная чистота CdTe была 99.9997 вес%

Содержание примесей в высокочистом CdTe

Элемент	Концентрация, ppm	Элемент	Концентрация, ppm	Элемент	Концентрация, ppm
H	Не детектируется	Zn	0.04	Pr	< 0.01
Li	0.009	Ga	< 0.05	Nd	< 0.02
Be	< 0.0002	Ge	< 0.008	Sm	< 0.04
B	< 0.0002	As	< 0.02	Eu	< 0.02
C	4	Se	1	Gd	< 0.03
N	Не детектируется	Br	< 0.006	Tb	< 0.01
O	5	Rb	< 0.06	Dy	< 0.02
F	0.02	Sr	< 0.008	Ho	< 0.01
Na	< 0.006	Y	< 0.01	Er	< 0.02
Mg	< 0.02	Zr	< 0.01	Tm	< 0.01
Al	0.01	Nb	< 0.02	Yb	< 0.02
Si	0.03	Mb	< 0.03	Lu	< 0.03
P	< 0.01	Ru	< 0.01	Hf	< 0.02
S	0.05	Rh	< 0.008	Ta	Не детектируется
Cl	0.04	Pd	< 0.02	W	< 0.03
K	< 0.01	Ag	< 0.02	Re	< 0.05
Ca	< 0.03	Cd	Матрица	Os	< 0.08
Sc	< 0.01	In	< 0.009	Ir	< 0.03
Ti	< 0.02	Sn	< 0.04	Pt	< 0.08
V	< 0.005	Sb	< 0.02	Au	< 0.07
Cr	< 0.04	Te	Матрица	Hg	< 0.06
Mn	Не детектируется	I	< 0.03	Tl	< 0.06
Fe	Не детектируется	Cs	< 0.009	Pb	< 0.05
Co	< 0.002	Ba	< 0.04	Bi	< 0.02
Ni	< 0.002	La	< 0.01	Th	< 0.02
Cu	Не детектируется	Ce	< 0.01	U	< 0.02

(в этой оценке исключены H, N, O, C, Cl, F и S в соответствии с каталогом Johnson–Matthey).

Спектры фотолюминесценции измерялись при температурах 4.2 и 77 К при возбуждении Ar⁺-лазером (плотность мощности возбуждения $P_{\text{exc}} \sim 0.5 \text{ Вт/см}^2$).

Результаты и обсуждение

Мы обнаружили изменения в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции по мере увеличения степени чистоты исходных компонентов. Так как все процессы очистки были проведены при одних и тех же температурах, есть основания считать, что концентрации нестехиометрических дефектов соответствуют составу в точке P_{min} для всех образцов. Спектры фотолюминесценции, один из которых показан на рис. 2 (спектр 1), типичны для образцов CdTe, синтезированного из исходных компонентов, выпускаемых в настоящее время промышленностью (99.99%). В спектрах доминирует самоактивационная полоса (SA), перекрывающаяся с полосой $\hbar\omega = 1.45 \text{ эВ}$. После первого же процесса очистки исходных компонентов интенсивность этих полос падает (спектр 2) и появляется излучение так называемого Z-центра. Такая тенденция сохраняется при увеличении числа циклов очистки исходных компонентов.

Начальные стадии очистки исходных компонентов, о которых речь шла выше, по-видимому, наиболее эф-

фективны для удаления мелких остаточных доноров. Именно уменьшение концентрации мелких доноров в CdTe приводит к ослаблению интенсивности излучения полосы $\hbar\omega = 1.45 \text{ эВ}$, так как мелкие доноры участвуют в образовании излучающих комплексов [3,4].

Это объяснение подтверждается анализом спектров фотолюминесценции экситонной области. Пропадает линия экситона, связанного на нейтральном доноре (BE). Единственной особенностью в экситонной части спектра остаются линии свободного экситона и экситона, связанного на нейтральном акцепторе (A^0X) 1.59 эВ.

При использовании серии циклов очистки исходных компонентов начинает более эффективно работать и финишная очистка самого материала, что приводит к заметному и постоянному уменьшению концентрации Z-центров. На конечной стадии очистки материала мы наблюдали гашение как Z-, так и Y-полос. Спектр приобретает классический вид для высокочистых соединений — абсолютно доминируют линии фотолюминесценции, связанные с излучением экситонных состояний (рис. 2, спектр 3).

Ранее было показано, что Z-полоса $\hbar\omega = 1.3 \text{ эВ}$ (Z–A) связана с донорно-акцепторной рекомбинацией, где Z — глубокий донор, а акцептор — мелкий (Li_{Cd} , Na_{Cd} , K_{Cd} [5]. В силу того, что очистка более эффективна от Z-примеси, чем от Li, K, Na, в спектрах люминесценции на промежуточных этапах может на-

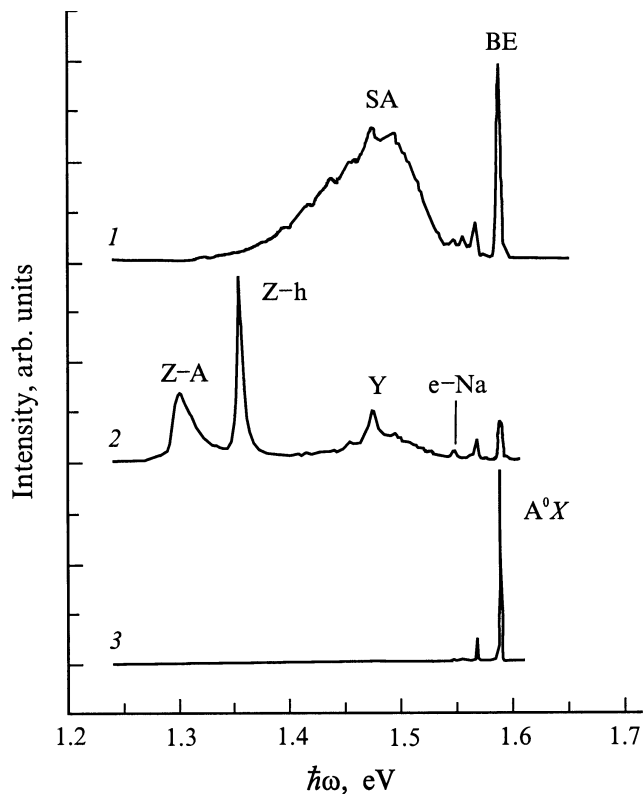


Рис. 2. Изменения спектра низкотемпературной фотолюминесценции CdTe по мере увеличения степени очистки. 1 — синтез CdTe из промышленных исходных компонентов (99.99 вес%); 2 — синтез CdTe из компонентов, подвергнутых очистке; 3 — финишная очистка CdTe.

блюдаться увеличение интенсивности полос, связанных с этими мелкими акцепторами (1.55, 1.54 эВ). Однако на заключительном этапе и эти линии излучения пропадают. Спектр 3 низкотемпературной фотолюминесценции (рис. 2) характеризует достигнутый на сегодняшний день уровень чистоты за счет совершенствования конструкции аппарата и эффективности очистки на завершающем этапе. Подобные результаты получены и для других соединений II–VI (ZnSe, ZnTe, CdS).

Отметим, что анализируемый материал CdTe имел *p*-тип проводимости, холловскую концентрацию $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и высокую подвижность ($> 100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) при 300 К. На промежуточных стадиях очистки исходных компонентов образцы имели высокое удельное сопротивление (до $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), что мы связываем с закреплением уровня химического потенциала глубокими ловушками, являющимися межпримесными комплексами. Однако после финишной очистки сопротивление снова падает до уровня $10^3 \div 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что, по нашему мнению, говорит о слабой компенсации материала. Данные электрических измерений достаточно хорошо согласуются с выводами люминесцентного анализа.

Таким образом, нами был разработан новый метод и сконструирован аппарат для глубокой очистки полупро-

водниковых соединений II–VI. Эффективность очистки этих соединений возрастает с числом циклов очистки исходных компонентов. Показана взаимосвязь чистоты исходных компонентов и изменений в спектрах фотолюминесценции. Наблюдается как поэтапное уменьшение концентрации мелких доноров и мелких акцепторов, так и, что более важно, уменьшение концентрации глубоких Z- и Y-центров.

Несмотря на то, что с повышением чистоты исходных компонентов четко прослеживается тенденция к удалению из материалов многих вредных остаточных примесей, эффективность метода финишной очистки самого соединения предстоит еще исследовать.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты РФФИ 97-02-17747, 97-02-16721 и 98-02-16980), гранта "Ведущие научные школы России" 96-15-96341 и проекта Межведомственной программы ФТНС Министерства науки РФ 97-1045.

Список литературы

- [1] S. Medvedieff. US Patent No. 5201985 (13.04.1993).
- [2] S. Medvedieff, Yu. Klevkov. Application No. PCT/RU96/00176.
- [3] Y. Marfaing. Progr. Cryst. Growth Charact., **4**, 317 (1981).
- [4] A.V. Kvit, Yu.V. Klevkov, S.R. Oktyabrsky, B.G. Zhurkin. Semicond. Sci. Technol., **9**, 1805 (1994).
- [5] A.V. Kvit, Yu.V. Klevkov, S.R. Oktyabrsky, A.V. Tsikunov, B.G. Zhurkin. Mater. Sci. Eng. B, **26**, 1 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoluminescence spectra evolution dynamics of CdTe samples of stoichiometric composition: dependence on the initial components purity

A.V. Kvit, Yu.V. Klevkov, S.A. Medvedev, V.S. Bagaev, A.V. Perestoronin, A.F. Plotnikov

Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow, Russia

Abstract A new method of matter purification in vacuum based on the phase transition crystal–vapour–crystal is presented. The principal construction of the growth reactor and basic parameters of CdTe deep purification are shown. The dynamics of purification is demonstrated by means of low-temperature photoluminescence measurements. Purification process is characterized by the total decay of complexes and sharp reduction both of deep and shallow residual impurity concentrations. Polycrystalline CdTe is obtained at the final stage of purification. Only exciton-related peaks are observed in the photoluminescence spectra of this material, and the impurity-related luminescence is completely absent. The need for deep purification of initial components is experimentally confirmed. Similar results are obtained for ZnTe and ZnSe.