

Фотолюминесценция монокристаллов ZnTe и CdTe, выращенных с применением транспортирующих газов, содержащих галогены

© В.Ф. Агемян, Г.А. Ильчук*, Ю.В. Рудь**, А.Ю. Степанов

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

* Национальный университет Украины „Львовская Политехника“, 79013 Львов, Украина

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 февраля 2002 г.)

С применением транспортирующих газов, содержащих Cl, Br и I, выращены объемные монокристаллы ZnTe и CdTe. Спектры фотолюминесценции, состоящие из полосы свободного экситона и низкоэнергетической полосы несобственного происхождения, исследованы при различных температурах, уровнях возбуждения и временных задержках. Показано, что низкоэнергетическую полосу следует интерпретировать как излучение донорно-акцепторных пар. Значительных различий в спектрах излучения кристаллов, выращенных с применением Cl, Br и I, не обнаружено.

Влияние методов выращивания и последующей обработки на оптические и электрические свойства объемных монокристаллов группы II–VI интенсивно изучается в настоящее время, несмотря на то, что эти исследования уже имеют многолетнюю историю. Интерес к ним определяется новыми приложениями бинарных кристаллов и твердых растворов группы II–VI, стимулирующими совершенствование методик роста. Эти кристаллы применяются как быстродействующие оптические переключатели, детекторы ионизирующего излучения в ядерной физике и томографии, используются в структурах с барьерами Шоттки и т.д. (см., например, [1–4]). В этой связи оказываются важными времена реакции кристаллов на внешнее воздействие, диапазоны линейности их оптических и электрических характеристик в зависимости от интенсивности возбуждения, уровень шумов. Эти параметры зависят от элементного состава кристаллов, от типа, концентрации и зарядового состояния дефектов, а также равномерности их распределения [5]. Свойства кристаллов CdTe, ZnTe и их твердых растворов определяются как примесями, так и собственными дефектами, в частности вакансиями, заряды которых могут компенсироваться при легировании элементами VII группы. Легирование в процессе роста может влиять на концентрацию, строение и пассивацию структурных дефектов. Возможно возникновение сложных глубоких центров с участием собственного дефекта и примеси, особенно в соединениях цинка, имеющих кубическую и гексагональную модификации. Такие центры являются электронными ловушками и обычно придают кристаллам группы II–VI полуизолирующие свойства, улучшающие их качество как детекторов ионизирующего излучения. Примеси VII группы вводятся различными методами; известно, что при легировании хлором в процессе кристаллизации удается получить ZnTe и CdTe с относительно низкой концентрацией собственных дефектов. Выращивание кристаллов группы II–VI

с требуемым типом проводимости иногда наталкивается на определенные трудности, которые преодолеваются одновременным созданием донорных и акцепторных состояний [6].

В нашей работе получены однородно легированные галогенами объемные монокристаллы ZnTe и CdTe и исследованы их спектры фотолюминесценции (ФЛ) при импульсном возбуждении. Для выращивания использован метод химических транспортных реакций, при этом в кристаллическую решетку внедрялся галоген, входящий в состав транспортирующего газа NH_4X , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ [7]. Моделирование процесса массопереноса, где исходным материалом являются не легированные специально кристаллы ZnTe и CdTe, и сопоставление расчетов с количеством перенесенного вещества позволяют сделать вывод о диффузионном характере роста теллуридов кадмия и цинка [8]. Монокристаллы наилучшего качества образуются при 750–850°C, что существенно ниже температуры плавления CdTe (1090°C) и ZnTe (1290°C). Монокристаллы, выращенные из газовой фазы, имеют естественные зеркальные грани, их размеры достигают $2 \times 3 \times 4$ mm при временах осаждения около 100 часов. При использовании NH_4Cl и NH_4Br всегда образуются кристаллы *n*-типа, тогда как в присутствии NH_4I могут быть получены кристаллы *n*- и *p*-типов. В последнем случае соотношение донорных и акцепторных дефектов контролируется условиями роста и может меняться по толщине кристалла. ФЛ возбуждалась импульсами азотного лазера с длительностью 5 ns и частотой повторения 100 Hz. Спектры ФЛ регистрировались при 4 и 80 K в режиме временного разрешения с задержкой t_0 относительно возбуждающего импульса от 0 до 100 ns и длительностью времени регистрации около 2 ns. Далее во всех случаях, кроме специально оговоренных, уровень возбуждения в максимуме лазерного импульса составляет около 10 kW/cm^2 .

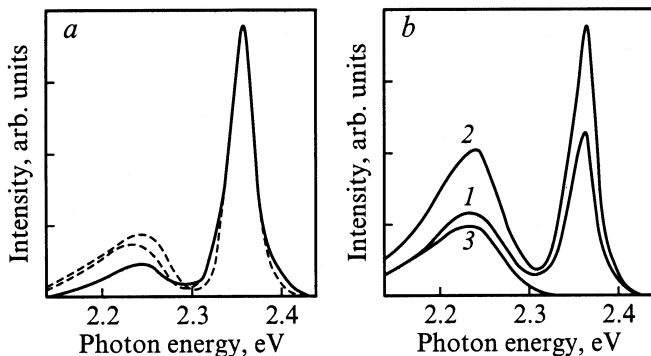


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции монокристаллов ZnTe, выращенных с применением галогенов, при 80 К: *a* — спектры трех образцов, нормированные по интенсивности экситонной полосы, время задержки $t_0 = 0$; *b* — спектры кристалла ZnTe:Br с задержками t_0 , равными 0 (1), 3 (2) и 40 (3) ns.

1. Теллурид цинка

Спектры ФЛ кристаллов ZnTe, при выращивании которых использовались различные галогены, идентичны. Можно отметить некоторое несовпадение максимумов низкоэнергетической полосы, связанной с дефектами (рис. 1, *a*). По сравнению с экситонным излучением в области 2.36 eV эта полоса имеет медленную кинетику: время нарастания ее интенсивности до максимума составляет 3 ns, время затухания — около 50 ns (рис. 1, *b*). Энергетическое расстояние между экситонной и дефектной полосами составляет около 0.13 eV и слабо зависит от типа галогена, использованного в процессе выращивания кристаллов. При увеличении уровня оптического возбуждения максимум дефектной полосы слабо сдвигается в область больших энергий, и при сильном возбуждении полоса насыщается. Эти свойства и энергетическое положение дают основания отнести полосу 2.23 eV к излучению донорно-акцепторных пар с донорным уровнем, образованным, вероятнее всего, галогеном. Максимум полосы при задержках $t_0 = 0$ и 40 ns сдвинут в сторону низких энергий по сравнению с его положением при $t_0 = 3$ ns (рис. 1, *b*). Это также согласуется с донорно-акцепторным происхождением полосы, поскольку в начале процесса заселения, как и с его достаточно поздней стадии, занятыми оказываются преимущественно более глубокие уровни, соответствующие парам большого радиуса.

В ширину экситонной полосы значительный вклад вносит неоднородное уширение, связанное с дефектами решетки — наиболее узкие экситонные полосы наблюдаются в образцах с относительно малой интенсивностью донорно-акцепторной полосы. О сравнительно малом вкладе экситон-фононного взаимодействия в ширину экситонной полосы свидетельствует ее слабое сужение при понижении температуры от 80 до 4 К. В использованных экспериментальных условиях не было замечено существенной модификации экситонного излучения, соответствующей переходу от свободного экситона к связанному при охлаждении наших образцов до 4 К.

2. Теллурид кадмия

Спектр ФЛ CdTe состоит из полосы свободно-экситона 1.58 eV и полосы с максимумом около 1.44 eV (рис. 2). Энергия максимума этой полосы изменяется в зависимости от типа галогена, использованного в процессе роста, сильнее, чем в ZnTe. Времена нарастания и затухания люминесценции в максимуме полосы 1.44 eV близки к наблюдающимся для полосы ZnTe, при увеличении времени задержки эта полоса доминирует в спектре и ее максимум сдвигается в сторону низких энергий (рис. 2). При увеличении уровня возбуждения полоса 1.44 eV насыщается и ее максимум сдвигается в сторону высоких энергий (рис. 2, *b*). Разница энергий ширины запрещенной зоны CdTe 1.63 eV и полосы 1.44 eV значительно превышает типичные значения энергии связи доноров в CdTe. Таким образом, энергетическое положение, кинетические характеристики полосы и влияние уровня возбуждения на ее контур позволяют отнести полосу, как и в случае ZnTe, к донорно-акцепторному излучению. Донором, по-видимому, является атом галогена; что касается акцепторного уровня, то при отсутствии намеренного легирования обычно растут кристаллы CdTe *p*-типа. Вероятнее всего, в образовании акцепторных состояний принимают участие структурные дефекты. В спектрах кристаллов CdTe наблюдается сильный разброс относительных интенсивностей экситонной и дефектной полос.

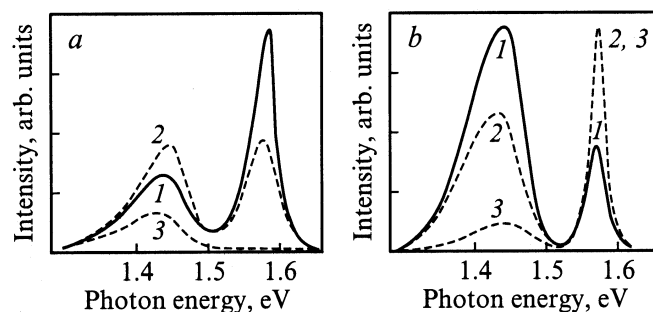


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции монокристаллов CdTe при 80 К: *a* — спектры кристалла CdTe:Br с задержками t_0 , равными 0 (1), 3 (2) и 70 (3) ns; *b* — нормированные по максимальной интенсивности спектры CdTe:I при уровнях возбуждения 10 (1), 40 (2) и 250 (3) kW/cm^2 .

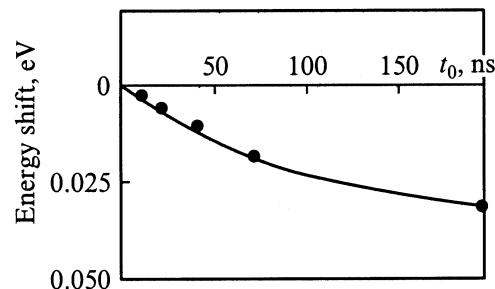


Рис. 3. Зависимость сдвига максимума донорно-акцепторной полосы в спектре излучения CdTe:Br от времени задержки t_0 при $T = 4$ К.

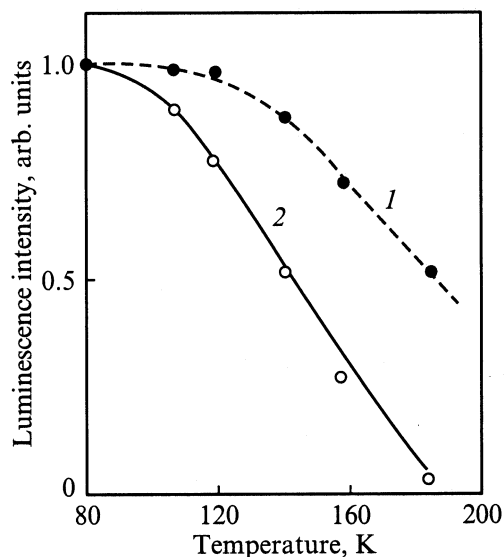


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивностей экситонной (1) и донорно-акцепторной (2) полос излучения CdTe:I (интенсивности обеих полос при $T = 80$ К приняты за единицу).

При 4 К увеличение задержки t_0 приводит к сдвигу максимума донорно-акцепторной полосы в область низких энергий (рис. 3), что является одним из ее характерных свойств. Температурная зависимость ФЛ исследованных образцов CdTe и ZnTe также подтверждает интерпретацию низкоэнергетических полос как межпримесной излучательной рекомбинации: при повышении температуры эти полосы быстро ослабевают по сравнению с полосой излучений экситона (рис. 4). Это подтверждает участие в излучательном процессе состояния с энергией связи, значительно меньшей, чем энергетическое расстояние от края межзонного перехода до максимума низкоэнергетической полосы.

Таким образом, при газотранспортном выращивании кристаллов ZnTe и CdTe с применением NH_4X , где X является атомом галогена, в спектрах ФЛ при 80 К наблюдаются полосы свободного экситона и донорно-акцепторного излучения. Понижение температуры до 4 К не вносит в спектр фотолюминесценции существенных изменений. Энергетическое расстояние донорно-акцепторных полос от полосы экситона, т.е. от порога фундаментального поглощения, в обоих кристаллах отличается мало. Это неудивительно, так как значения эффективных масс электронов и дырок и диэлектрических проницаемостей в CdTe и ZnTe близки, т.е. глубина аналогичных примесных уровней в этих полупроводниках отличается мало. Атомы галогенов могут играть значительную роль в пассивации структурных дефектов решеток ZnTe и CdTe, что в сочетании с низкой температурой роста кристаллов, уменьшающей концентрацию структурных дефектов, приводит к большому вкладу экситонов в излучательную рекомбинацию.

Список литературы

- [1] H. Okada. J. Appl. Phys. **80**, 6740 (1996).
- [2] S. Pietralunga, P. Boffy, M. Martinelli, J. Nonlin. Opt. Phys. Mat. **5**, 247 (1996).
- [3] G. Tessaro, P. Mascher. J. Cryst. Growth **197**, 581 (1999).
- [4] O.A. Matveev, A.I. Terent'ev. Semiconductors **34**, 1264 (2000).
- [5] G.M. Khattak, J.M. Majid, C.G. Scott, D. Shaw. Solid State Commun. **84**, 1073 (1992).
- [6] H. Katayama-Yoshida, T. Sasaki, T. Oguchi. J. Cryst. Growth **117**, 625 (1992).
- [7] Г.А. Ильчук, В.И. Иванов-Омский, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Р.Н. Бекимбетов, Н.А. Украинец. ФТП **34**, 1327 (2000).
- [8] Г.А. Ильчук. Неорганич. материалы **35**, 812 (1999).