

# Атомно-силовая микроскопия и фотолюминесценция наноструктурированного CdTe

© В. Бабенцов, Ф. Сизов, J. Franc<sup>+</sup>, А. Лученко, Е. Свеженцова<sup>¶</sup>, З. Цибрий

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

<sup>+</sup> Institute of Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague CZ 121 16, Czech Republic

(Получена 11 декабря 2012 г. Принята к печати 14 декабря 2012 г.)

Исследованы низкоразмерные наностержни CdTe диаметром 10–30 нм и с высоким характеристическим соотношением размеров, достигающим 100. Наностержни были выращены методом физического транспорта через газовую фазу с использованием преципитатов Bi на подложках. Также были выращены тонкие пленки из плотноупакованных гексагональных наностержней CdTe с поперечными размерами  $\sim (100-200)$  нм. Атомно-силовая микроскопия показала, что все наностержни в сечении имели шестиугольную форму. При помощи измерений фотолюминесценции мы подтвердили наличие структуры вюрцита CdTe, проанализировали его структурное качество, электрон-фононные связи и дефекты. На основании расчетов из первых принципов проанализирована природа дефектов, приводящих к возникновению глубоких уровней в слоях и объемных кристаллах CdTe.

## 1. Введение

В последнее десятилетие CdTe как ключевой материал для фотовольтаических приборов и радиационных сенсоров играет все более важную роль в различных аспектах научных исследований и практического применения [1,2]. Имея кубическую или гексагональную модификацию, этот материал также хорошо подходит для изготовления наноструктур, наностержней и квантовых точек [3–5]. Высокий спрос на наноструктурированный CdTe основывается на его эффективности как потенциальной составляющей различных устройств, таких как излучатели света [6], солнечные батареи [7], биологические и химические сенсоры [8], полевые транзисторы [9] и лазеры [10]. Учитывая особенности запрещенной зоны и возможные структурные модификации, наноструктурированный CdTe можно рассматривать в качестве очевидного кандидата для изготовления смешанной кубической/гексагональной системы, что, как ожидается, позволит существенно влиять на электронные свойства халькогенидных соединений на основе Cd [11–14].

Во время своего нормального роста CdTe кристаллизуется в структуру цинковой обманки, которая имеет кубическую пространственную группу, в то время как CdTe с кристаллической структурой вюрцита имеет гексагональную пространственную группу и немного меньшую ширину запрещенной зоны [12]. CdTe со структурой вюрцита, как правило, выращивается с помощью сильно неравновесных методов, таких как импульсное лазерное осаждение [4,5]. Этот метод является технологически плохо контролируемым и не подходящим для нанесения пленок CdTe большой площади.

В связи с этим были исследованы структура и низкотемпературная фотолюминесценция пленок CdTe с высокой степенью однородности, выращенных методом

физического транспорта через газовую фазу (physical vapor transport, PVT) с использованием преципитатов Bi на различных подложках.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе для исследования структуры полученных наностержней и их электронных свойств использовались атомно-силовая микроскопия (АСМ) и низкотемпературная фотолюминесценция (ФЛ).

### 2.1. Атомно-силовая микроскопия

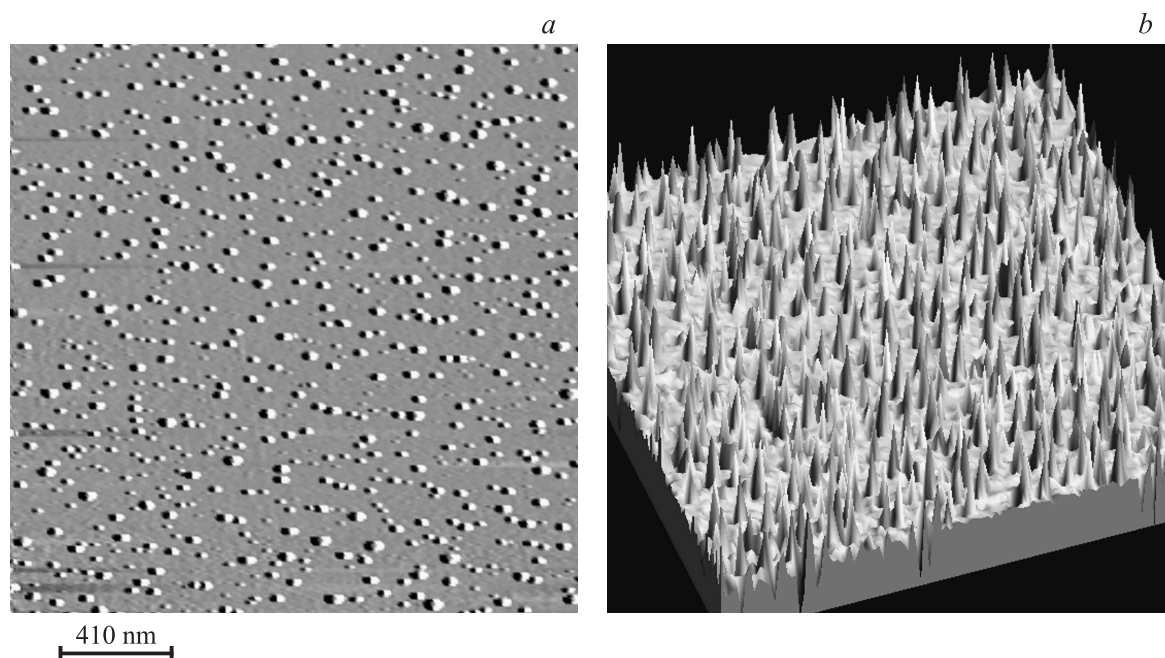
Форма и структурные характеристики пленки CdTe с наностержнями были проанализированы с помощью атомно-силовой микроскопии. В работе использовался атомно-силовой микроскоп „Фемтоскан“ (Центр перспективных технологий, МГУ, Москва) в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов, имеющих радиус закругления 10 нм.

В зависимости от выбора условий выращивания CdTe наблюдались два характерных рельефа поверхности: с крупными (поперечный размер  $d \approx 100-200$  нм) и мелкими ( $d \approx 10-30$  нм) наностержнями CdTe. Анализ АСМ-изображений показал, что все наностержни имеют гексагональную структуру.

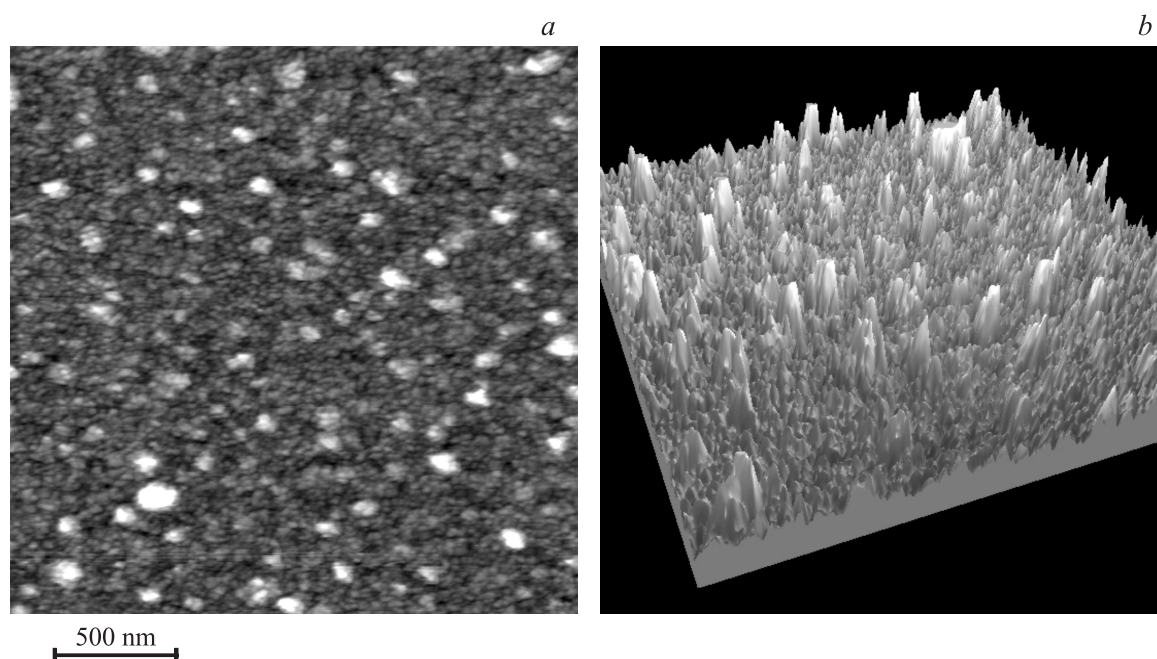
Характерная поверхность пленок CdTe, выращенных на стеклянной подложке, представлена на АСМ-изображении (рис. 1). Эти пленки состоят из плотноупакованных гексагональных наностержней CdTe с поперечными размерами  $\sim (100-200)$  нм, в зависимости от выбора условий выращивания.

На рис. 2 представлены АСМ-изображения слоя CdTe с мелкими наностержнями, который был выращен на толстой (20 мкм) пленке CdS. Размеры наностержней

<sup>¶</sup> E-mail: svezhentsova@ukr.net



**Рис. 1.** АСМ-изображения наностержней CdTe, выращенных на стеклянной подложке: двумерный (*a*) и трехмерный вид (*b*).



**Рис. 2.** АСМ-изображения слоя CdTe, выращенного на толстой (20 мкм) пленке CdS: двумерный (*a*) и трехмерный вид (*b*).

варьировались от 10 до 30 нм, что свидетельствует о рекордно высоком характеристическом отношении (*aspect ratio*) для наностержней CdTe, которое достигало значения 100.

## 2.2. Низкотемпературная фотолюминесценция

Для определения электронных свойств наностержней CdTe были проведены измерения фотолюминес-

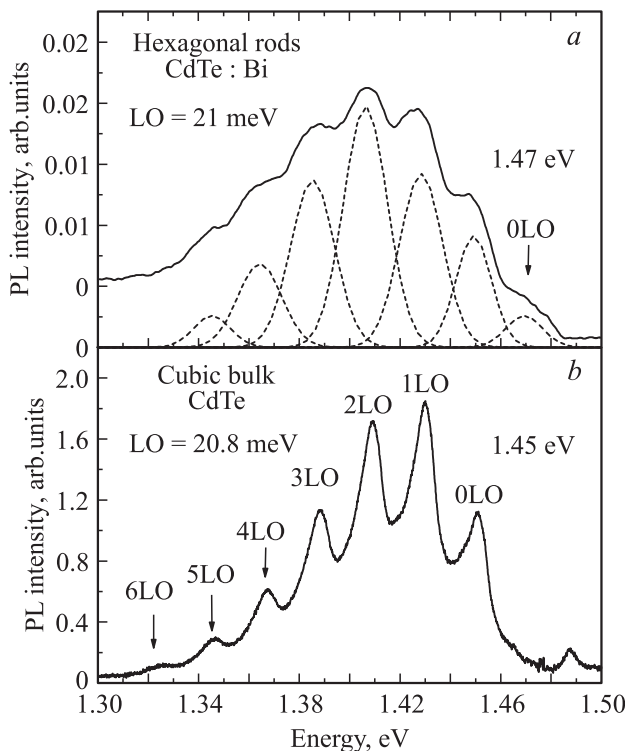
ценции (ФЛ) при 4.5 К в широком спектральном диапазоне (0.8–1.65 эВ). Измерения проводились с использованием Ar-лазера (Spectra Physics 2020-05) для возбуждения фотолюминесценции, фурье-спектрометра (Bruker IFS66/S) с Ge-детекторами и гелиевого криостата непрерывного потока. Спектры были откорректированы с учетом чувствительности детектора. Сигнал был получен с синхронного усилителя (EG & G 5027). Температура внутри криостата контро-

лировалась цифровым температурным контроллером SI (модель 9650).

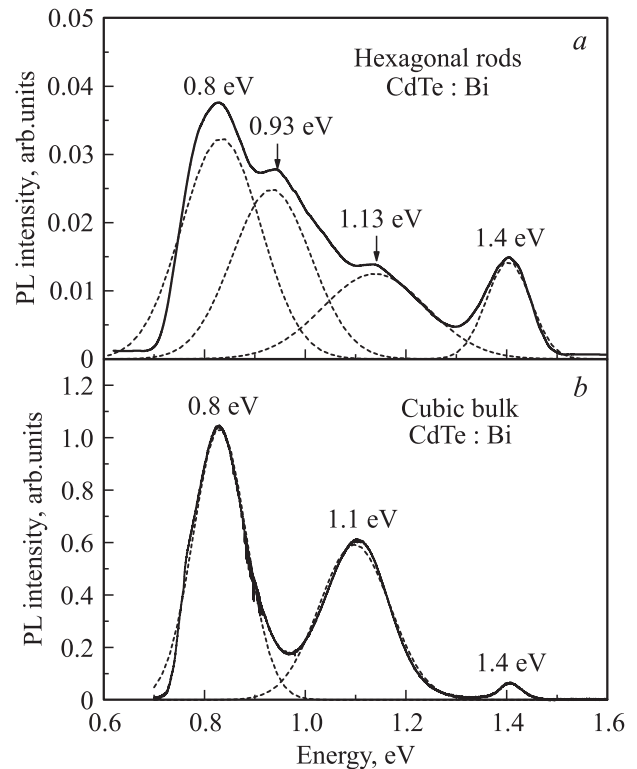
Для сравнения со спектрами пленок CdTe с плотноупакованными толстыми наностержнями сначала были измерены спектры ФЛ исходного кристалла CdTe с кубической структурой (показано на рис. 3 и 4).

Спектр кубического CdTe, показанный на рис. 3, b, получен от образца CdTe, легированного Bi (концентрация Bi составляла  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  в расплаве). Этот образец вырезан из слитка, выращенного обычным методом Бриджмена [15]. Фотолюминесценция аналогичных кристаллов CdTe:Bi была тщательно изучена нами ранее [16,17]. Все особенности фотолюминесценции в данном образце и ранее изученных образцах CdTe:Bi имеют одинаковую природу, а именно, показанный на рис. 3 спектр сосредоточен в полосе, обусловленной A-центрами, которая является характерной для объемного CdTe. Она возникает из-за рекомбинации на относительно глубоких энергетических уровнях, принадлежащих сложным дефектам ( $D-V_{\text{Cd}}$ ), включающим в себя мелкий донор ( $D$ ) и вакансию кадмия ( $V_{\text{Cd}}$ ) [18,19]; в нашем случае, возможно,  $D = \text{Bi}_{\text{Cd}}$  [20].

Поскольку полоса ФЛ A-центров уже изучена в объемных кристаллах кубического CdTe, все ее особенности хорошо известны [18,19]. Эта полоса состоит из перекрывающихся LO-фононных реплик основной нуль-фононной линии (НФЛ), что четко различимо на



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции (PL) пленки CdTe с плотноупакованными наностержнями (a) и подложки CdTe с кубической структурой (b) в спектральной области эмиссии A-центров при 4.5 К.



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции (PL) в широком диапазоне энергий фотонов гексагональных наностержней CdTe (a) и кубического объемного кристалла CdTe:Bi (b) при 4.5 К. Спектры разложены на гауссианы для точного определения максимумов полос.

высококачественных образцах CdTe (рис. 3, b). НФЛ 0LO представляет собой излучение донорно-акцепторных пар (ДАП) A-центров и имеет пик при 1.45 эВ; серия фононных реплик 1LO–6LO возникает из-за взаимодействия электронов с продольными оптическими (LO) фононами, а общий контур этой эмиссии может быть описан функцией Гаусса с параметром Хуанга–Риса  $S$ . Этот параметр является мерой электрон-фононного взаимодействия и зависит от природы дефектов [18,21,22]. Он равен среднему числу фононов, испущенных в акте рекомбинации.

Известно, что распределение по энергии интенсивностей LO-фононных реплик можно описать как сумму перекрывающихся гауссианов [18,22]:

$$I_{\text{PL}}(\hbar\omega) = A \sum_{n=0}^{\infty} e^{-S} \frac{S^n}{n!} \frac{1}{1 + (\hbar\omega - E_0 + nE_{\text{LO}})^2 \Gamma^2}, \quad (1)$$

где  $\hbar\omega$  является энергетическим положением НФЛ,  $\Gamma$  определяет ширину этой линии. Сумма подсчитывается по всем возможным переходам фононов ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ).

В случае с нашим кристаллом CdTe:Bi полосу ФЛ A-центров можно аппроксимировать формулой (1) со следующими параметрами: максимум нуль-фононной линии находится при  $E_0 = (1.452 \pm 0.002) \text{ эВ}$ , уширение

линии составляет  $\Gamma = (20 \pm 2)$  мэВ, параметр Хуанга–Риса  $S = (1.90 \pm 0.05)$ , что очень хорошо согласуется со значением  $S = 2.0$ , взятым из литературы [18].

Спектр пленки CdTe, состоящей из наностержней CdTe:Bi с гексагональной структурой, изображен на рис. 3, а. Для наглядности этот спектр разложен на несколько перекрывающихся гауссианов. В спектре можно выделить НФЛ и до 6 LO-фононных реплик, аналогично изображенному ниже спектру объемного CdTe. Этот факт однозначно свидетельствует о хорошем качестве наностержней.

Более того, при сравнении позиций линии НФЛ в спектре ФЛ объемного CdTe (рис. 3, б) и в спектре ФЛ наноструктурированных пленок (рис. 3, а) можно увидеть, что в последнем случае линия смещается в сторону более высоких энергий примерно на 20 мэВ, как это и было предсказано теоретически для гексагональной модификации CdTe [12] и было экспериментально установлено в предыдущей работе [4].

Параметр Хуанга–Риса для полосы ФЛ А-центров наностержней CdTe оказался равным  $S = (3.10 \pm 0.05)$ , т.е. значительно больше, чем в объемном кристалле CdTe. Этот факт до сих пор не имеет четкого объяснения, так как реальная структура дефектов в наностержнях CdTe может отличаться от структуры в объемном CdTe, что может значительно повлиять на силу электрон-фононного взаимодействия.

На рис. 4 изображены спектры ФЛ объемного CdTe:Bi (рис. 4, б) и гексагональных наностержней CdTe (рис. 4, а), измеренные в широком спектральном диапазоне при 4.5 К. Три полосы ФЛ (рис. 4, б) часто наблюдаются для CdTe. Несмотря на то что полоса ФЛ при 1.4 эВ уже достаточно изучена, две оставшиеся полосы ФЛ, а именно при 1.1 и 0.8 эВ, все еще требуют объяснения. Во-первых, следует отметить, что на сегодняшний день точная природа этих излучений по-прежнему является неизвестной. В течение последних 50 лет в литературе появились различные предположения относительно полосы 0.8 эВ, мы же предполагаем наличие комплексов, включающих в себя объемный избыточный дефект, такой как  $V_{Cd}$  или  $Te_{Cd}$ , что и предполагалось для кристаллов CdTe, выращенных из обогащенного Te расплава [23].

Похожие предположения на основе тщательного исследования зависимости ФЛ от температуры были приняты для ФЛ при 0.7–0.8 эВ в [24]. Авторы статьи предположили, что дефект является ближайшей донорно-акцепторной парой, образованной с межузельными атомом меди  $Su_i$  как глубоким донором и глубоким акцептором на месте Cd, именно  $V_{Cd}$  или  $M_{Cd}$ , где в нашем случае  $M_{Cd} = Bi_{Cd}$ . Для дефекта, ответственного за спектр ФЛ при 1.1 эВ, есть предположение, что он является ближайшей донорно-акцепторной парой, а одной из возможных моделей для такого рода пар является комплекс  $V_{Te} - Te_i$ , где  $V_{Te}$  выступает в качестве донора и  $Te_i$  выступает в качестве акцептора [24].

Эти два спектра ФЛ дефектов, при 0.8 и 1.1 эВ, уже обнаружены в объемном кубическом CdTe, но их интенсивность значительно усиливается в неспассивированных коллоидных квантовых точках (КТ) кубического CdTe, как нами было показано ранее [25,26]. Отсутствие примесей в КТ очевидно, поэтому мы уверены, что в объемных кристаллах CdTe эти полосы ФЛ в основном связаны с собственными дефектами.

Широкодиапазонный спектр ФЛ гексагональных наностержней CdTe:Bi показан на рис. 4, а. Этот спектр также был разложен на гауссианы, и видно, что по аналогии со спектром для объемного кубического CdTe (рис. 4, б) он содержит полосы, связанные с А-центрами, при 1.4, 1.1 и 0.8 эВ, но присутствует дополнительная полоса с максимумом при 0.93 эВ. Появление в спектрах гексагональных наностержней CdTe дополнительной полосы ФЛ, связанной с глубоким уровнем, однозначно показывает, что структура дефектов в наностержнях CdTe отличается от структуры в объемном CdTe. Мы предположили, что это различие в первую очередь связано с неэквивалентными расстояниями между  $V_{Cd}$  и  $V_{Te}$  в осевой и базисной плоскостях гексагонального CdTe. Пока по данным результатам нельзя предложить обоснованной модели для микроскопической структуры центров люминесценции в кубическом и гексагональном CdTe. Тем не менее в последнее время была предложена модель дивакансий  $V_{Cd} - V_{Se}$  как глубоких центров для объяснения подобной эмиссии в гексагональном CdSe [27].

Более того, сравнивая позиции пиков эмиссии с глубокими уровнями для гексагональных форм CdTe и CdSe относительно их ширины запрещенной зоны, мы можем увидеть сходство, которое можно было бы объяснить наличием подобных собственных дефектов. Это дает некоторые предпосылки для использования теоретической модели дефекта  $V_{Cd} - V_{Te}$  в гексагональной модификации CdTe, точно так же, как это было сделано применительно к гексагональному CdSe.

### 3. Заключение

В работе мы использовали технологический метод физического транспорта через газовую фазу (PVT), который основывается на осаждении Bi на различные подложки, для выращивания мелких гексагональных наностержней CdTe с поперечным размером  $\sim (10-30)$  нм и высоким характеристическим соотношением,  $\sim 100$ , а также крупных наностержней с поперечным размером  $\sim (100-200)$  нм. Крупные наностержни были плотно упакованы на подложке и формировали равномерную тонкую пленку. АСМ показала гексагональную структуру этих наностержней. Измерения ФЛ однозначно подтвердили наличие структуры вюрцита в наностержнях CdTe, а также их относительно высокое структурное качество. Сравнение силы электрон-фононного взаимодействия в объемном кубическом CdTe и в гек-

сагональных наностержнях CdTe, а также их дефектов показало существенные различия, которые могут быть объяснены неэквивалентным расположением вакансий Cd и Te в кубической и гексагональной кристаллических решетках.

Авторы благодарны за финансовую поддержку Министерству образования Чешской Республики в соответствии с планом исследования MSM 0021620834, Агентству грантов Чешской Республики по договору № 102/09/H074, Дж. Прохазка за помощь в проведении измерений (грант SVV-2010-261306), Российско-украинскому проекту № М/310-2012.

## Список литературы

- [1] N.C. McDonald, J.M. Pearce. *Energy Policy*, **38**, 7041 (2010).
- [2] I. Visoly-Fisher, S. Cohen, A. Ruzin, D. Cahen. *Adv. Mater.*, **16**, 879 (2004).
- [3] Y. Yan, M.M. Al-jassim, K.M. Jones, S.H. Wei, S.B. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1461 (2000).
- [4] S. Neretina, P. Mascher, R.A. Hughes, N. Braid, W.H. Gong, J. F. Britten, J.S. Preston, N.V. Sochinskii, P. Dippo. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 133 101 (2006).
- [5] S. Neretina, R.A. Hughes, J.F. Britten, N.V. Sochinskii, J.S. Preston, P. Mascher. *Nanotechnology*, **18**, 275 301 (2007).
- [6] Z. Tang, N.A. Kotov, M. Geisig. *Science*, **297**, 237 (2002).
- [7] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang. *Nature Mater.*, **4**, 455 (2005).
- [8] F. Patolsky, C.M. Lieber. *Materials Today*, **8**, 20 (2005).
- [9] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C.M. Lieber. *Materials Today*, **9**, 18 (2006).
- [10] J.C. Johnson, H.-J. Choi, K.P. Knutsen, R.D. Schaller, P. Yang, R.J. Saykally. *Nature Mater.*, **1**, 106 (2002).
- [11] S.-H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger. *J. Appl. Phys.*, **87**, 1304 (2000).
- [12] C.-Y. Yeh, S.-H. Wei, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **50**, 2715 (1994).
- [13] A.D. Yoffe. *Adv. Phys.*, **50**, 1 (2001).
- [14] Y. Kang, N.-G. Park, D. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 113 101 (2005).
- [15] B.R. Pamplin. *Crystal Growth*, 1st edn (Pergamon Press, N. Y., 1975).
- [16] E. Saucedo, C.M. Ruiz, O. Martínez, L. Fornaro, N.V. Sochinskii, L.F. Sanz, E. Diéguez. *J. Cryst. Growth*, **275**, 471 (2005).
- [17] E. Saucedo, C.M. Ruiz, V. Bermúdez, E. Diéguez, E. Gombia, A. Zappettini, A. Baraldi, N.V. Sochinskii. *J. Appl. Phys.*, **100**, 104 901 (2006).
- [18] W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weigel, G. Müller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz. *Phys. Rev. B*, **51**, 10 619 (1995).
- [19] Ch. Onodera, M. Yoshida, T. Taguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 81 201 (2010).
- [20] Mao-Hua Du. *Phys. Rev. B*, **78**, 172 105 (2008).
- [21] K.K. Rebane. *Impurity Spectra of Solids: Elementary Theory of Vibrational Structure* (Plenum Press, N. Y., 1970).
- [22] B. Henderson, G.F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1989).
- [23] V. Babentsov, J. Franc, R.-B. James. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 052 102 (2009).
- [24] J. Krustok, H. Collan, K. Hjelt, J. Mädasson, V. Valdna. *J. Luminesc.*, **72–74**, 103 (1997).
- [25] V. Babentsov, T. Nann, J. Riegler, J. Schneider, M. Fiederle. *J. Cryst. Growth*, **280**, 502 (2005).
- [26] V. Babentsov, F. Sizov. *Opto-Electronics Rev.*, **16**, 208 (2008).
- [27] V. Babentsov, J. Riegler, J. Schneider, O. Ehlert, T. Nann, M. Fiederle. *J. Cryst. Growth*, **280**, 502 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

## Atomic force microscopy and photoluminescence of nanostructured CdTe

V. Babentsov, F. Sizov, J. Franc<sup>+</sup>, A. Luchenko, E. Svezhentsova, Z. Tsybrii

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine  
<sup>+</sup> Institute of Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague CZ 121 16, Czech Republic

**Abstract** We report on the growth of small-size CdTe nanorods with diameters of 10–30 nm and a record aspect ratio that reaches 100. We used for the growth the physical vapor transport (PVT) method prompted by Bi precipitates on the substrates. Thin films consisting of tightly packed hexagonal CdTe nanorods with the transverse dimensions of  $\sim$  (100–200) nm have also been grown. Atomic force microscopy revealed the hexagonal shape of all nanorods. By the photoluminescence measurements we confirmed the wurtzite structure of CdTe, analyzed structural quality, electron–phonon coupling, and defects. We discuss the nature of the deep-level defects in CdTe based on the latest *ab initio* calculations.