

# Спектры микрофотолюминесценции теллурида кадмия, полученного в неравновесных условиях

© В.В. Ушаков<sup>¶</sup>, Ю.В. Клевков

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

(Получена 10 ноября 2002 г. Принята к печати 4 декабря 2002 г.)

Методами микролюминесцентного спектрального анализа и имиджинга исследованы примеси и дефекты в кристаллах теллурида кадмия, полученного неравновесными методами, включающими низкотемпературный синтез и очистку соединения в условиях конгруэнтной сублимации, движения пара в режиме газодинамических потоков и высокой скорости конденсации при низкой температуре. Несмотря на значительное отклонение от равновесия в условиях роста, исследованный поликристаллический материал с размером зерен 1–2 мм обладал высокой интенсивностью низкотемпературной экситонной люминесценции и относительно равномерным распределением ее по объему слитков. В то же время обнаружена тенденция к образованию конгломератов из остаточных примесей и дефектов с высокой концентрацией некоторых примесей в областях размером порядка сотни микрометров.

## 1. Введение

В течение многих лет теллурид кадмия является привлекательным объектом для физических исследований и технологических разработок ввиду постоянно расширяющихся перспектив его применения, которые в настоящее время охватывают оптоэлектронику, рентгеновскую и  $\gamma$ -спектрометрию, производство солнечных батарей [1]. Однако, несмотря на успехи в области материаловедения, современные технологии не всегда обеспечивают должный контроль над процессами формирования примесно-дефектного состава и структуры кристаллов в процессе роста. Ранее методами низкотемпературного синтеза и сублимационной очистки соединения с приведением его к составу минимального давления был получен материал с лучшими значениями оптических и электрофизических параметров [2]. Однако при этом все же не удалось освободиться от ряда фоновых примесей, содержание которых в кристаллах иногда превосходило соответствующие значения в исходных компонентах с качеством 6N. Для повышения эффективности очистки в данной работе были использованы неравновесные технологические процессы, протекающие в условиях конгруэнтной сублимации и движения пара в реакторе в режиме газодинамического потока [3]. В сочетании с глубокой предварительной очисткой исходных компонентов это позволило на конечной стадии получать поликристаллические слитки CdTe с минимально возможным отклонением от стехиометрии и содержанием основных фоновых примесей не более  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ . При этом скорость осаждения паров при температурах, близких к  $600^\circ\text{C}$ , на порядок превосходила обычные (близкие к равновесным) значения и составляла  $\sim 500 \text{ мкм/ч}$ . Для изучения свойств полученного материала была использована техника низкотемпературного микролюминесцентного спектрального анализа и имиджинга, сочетающих как высокую чувствительность к содержанию в кристаллах примесей и дефектов, так и локальность измерений.

## 2. Методика эксперимента

Экспериментальные образцы представляли собой текстуры [111] с размером монокристаллических зерен 1–2 мм. Исследования проводились на плоскостях {111}, приготовленных последовательным проведением шлифовки, полировки и травления в растворе бромметанола. Далее для выявления межзеренных границ и дефектов кристаллической структуры внутри зерен проводилась обработка образцов селективным травителем E-Ag-1. Основными структурными дефектами, выявленными методами химического травления, были границы зерен, двойниковые границы и единичные дислокации с плотностью менее  $10^3 \text{ см}^{-2}$  внутри монокристаллического зерна. По холловским данным, при комнатной температуре образцы имели  $p$ -тип проводимости и удельное сопротивление  $10^3\text{--}10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

После исследования исходного материала образцы подвергались отжигу в насыщенных парах Cd при  $700^\circ\text{C}$  в течение 70 ч.

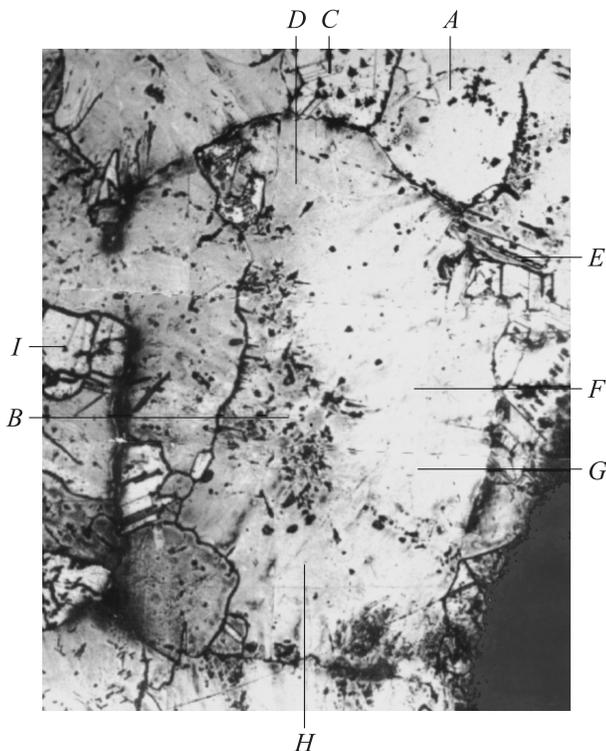
Измерения выполнялись на автоматизированном микрофотолюминесцентном сканере с возможностью проведения как спектрального анализа излучения в заданных точках поверхности, так и люминесцентного имиджинга на заданной длине волны. Образцы монтировались на хладопроводе криостата, позволяющего вести измерения при температурах 100–300 К. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары медь-константан. Для возбуждения люминесценции использовался He-Ne-лазер (632.8 нм) с системой оптической фокусировки. Типичная мощность возбуждения на поверхности образцов составляла 2.5–3.0 мВт при диаметре пятна 8–10 мкм. Для уменьшения уровня возбуждения использовались оптические светофильтры. Спектральный анализ люминесценции в области до 1 мкм проводился светосильным дифракционным монохроматором МДР-12 (1200 штрихов) с обратной линейной дисперсией 2.4 нм/мм, а регистрация осуществлялась охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-83 с синхронным

<sup>¶</sup> E-mail: ushakov@mail1.lebedev.ru

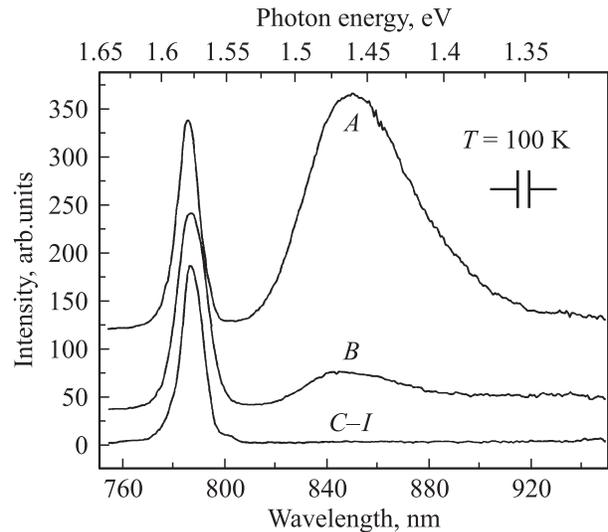
детектированием и компьютерной обработкой сигнала. Положение возбуждающего пятна на поверхности образца контролировалось визуально с помощью оптической микроскопической „системы наведения“. Сканирование осуществлялось путем перемещения специального стола с криостатом в двух взаимно перпендикулярных направлениях относительно неподвижного лазерного луча по командам управляющего компьютера. Величина шага варьировалась в зависимости от характера задачи и обычно составляла 25 мкм. В процессе пространственного сканирования на заданной длине волны данные измерений выводились на дисплей с цветовой кодировкой интенсивности люминесценции, при этом в „интересной“ точке можно было, сделав паузу, развернуть излучение образца в спектр. Полученные в данной работе спектры люминесценции приводятся далее с учетом спектральной чувствительности установки.

### 3. Результаты и их обсуждение

В низкотемпературной макролюминесценции образцов доминировали линии экситонной части спектра, а интенсивность излучения в более длинноволновых примесно-дефектных полосах была незначительна, что свидетельствует о высоком качестве исследованного материала. Результаты данной работы получены при измерениях в области зерна с размером  $1.8 \times 1.2$  мм, представленном на рис. 1 с обозначением точек, спектры



**Рис. 1.** Структура монокристаллического зерна размером  $1.8 \times 1.2$  мм с обозначением точек, спектры люминесценции для которых приведены далее.

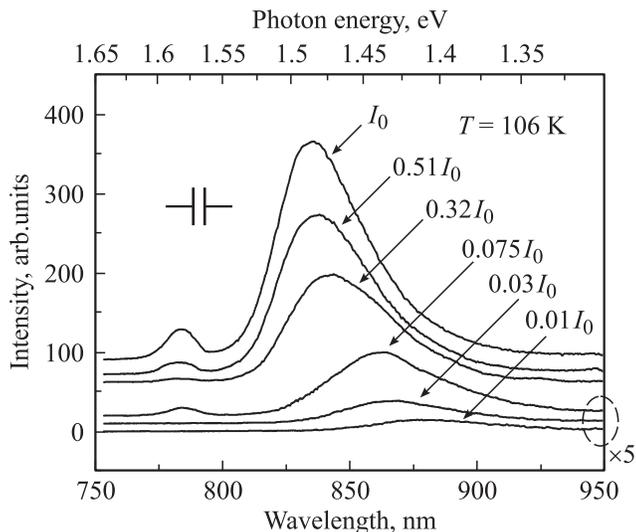


**Рис. 2.** Репрезентативные спектры микрофотолюминесценции исследованного материала в различных точках (A–I, см. рис. 1) монокристаллического зерна при температуре 100 К.

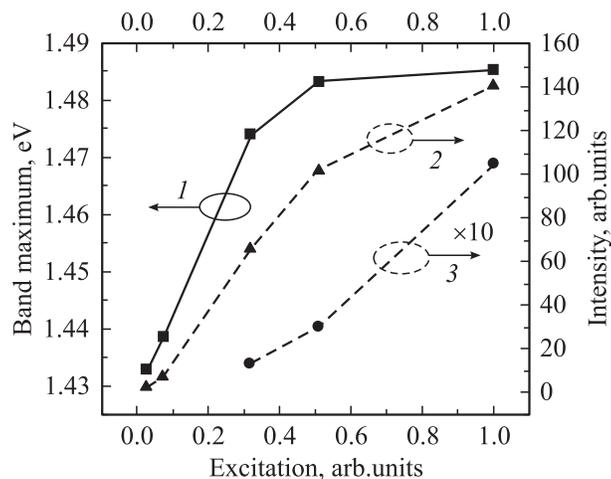
люминесценции для которых приведены на последующих рисунках. Экспериментальные данные были получены на „состарившейся“ поверхности кристалла со стабилизированным окисным слоем, и, как следствие, отсутствием „деградации“ люминесценции, т.е. уменьшения ее интенсивности со временем под сфокусированным лазерным лучом [4]. Все представленные далее результаты получены при температуре 100–110 К, т.е. в условиях, когда в люминесценции теллурида кадмия на первый план выходят излучательные переходы на относительно глубоких примесно-дефектных центрах.

При сопоставлении спектров микро- и макролюминесценции следует учитывать, что различие в уровнях возбуждения для этих случаев часто составляет несколько порядков. При отличии зависимостей интенсивности различных полос от уровня возбуждения [5], регистрируемая этими методами форма спектров может существенно отличаться. В частности, характерной чертой катодо- и микрофотолюминесценции является относительно большая интенсивность экситонных линий излучения по сравнению с примесно-дефектными полосами. Это легко демонстрируется расфокусировкой возбуждающего луча. В данной работе с учетом падавшей на поверхность образца лазерной мощности, коэффициента поглощения лазерного излучения, диаметра пятна и литературных данных о времени жизни и диффузионной длине неравновесных носителей — максимальная концентрация последних в области люминесцентного анализа по оценке могла достигать  $10^{18}$  см $^{-3}$ , что на 1.5–2 порядка превышало уровень возбуждения при обычных макроизмерениях.

На рис. 2 приведены репрезентативные спектры микрофотолюминесценции, зарегистрированные в различных точках исследованной кристаллической структуры. В спектре люминесценции любой точки на поверхности



**Рис. 3.** Зависимость спектров микрофотолюминесценции от уровня возбуждения (область интенсивного примесно-дефектного излучения вблизи точки *A* на рис. 1).



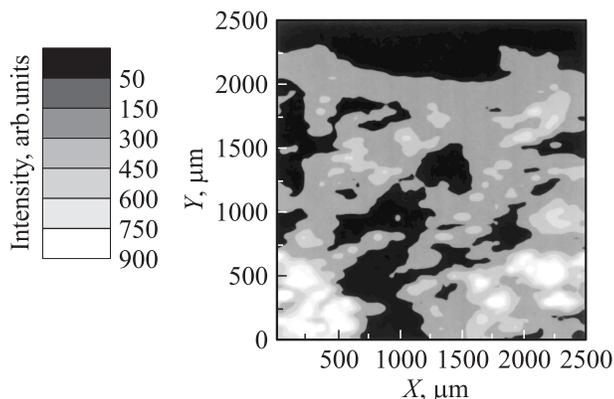
**Рис. 4.** Зависимости спектрального положения максимума (1) и интенсивности (2) примесно-дефектной полосы 1.4 эВ, а также интенсивности краевой полосы 1.58 эВ (3) от уровня возбуждения (по данным рис. 3).

кристалла присутствовало краевое (экситонное) излучение 1.578 эВ, причем величина его интенсивности была относительно равномерно распределена по поверхности образца (вариации не более чем в 2–3 раза). Напротив, примесно-дефектное излучение в полосе 1.4 эВ достигало значительной интенсивности лишь в некоторых локальных областях размером ~ 100 мкм (см. далее). При измерениях в этих областях и максимальном уровне возбуждения, максимум этой полосы приходился на 1.48 эВ. Ширина линии (на полувысоте) составляла 80 мэВ, а форма соответствовала контуру огибающей пуассоновского распределения интенсивности типичной „самоактивационной“ полосы с фактором Хуанга–Риса порядка 2 [1,6–10]. При уменьшении уровня возбужде-

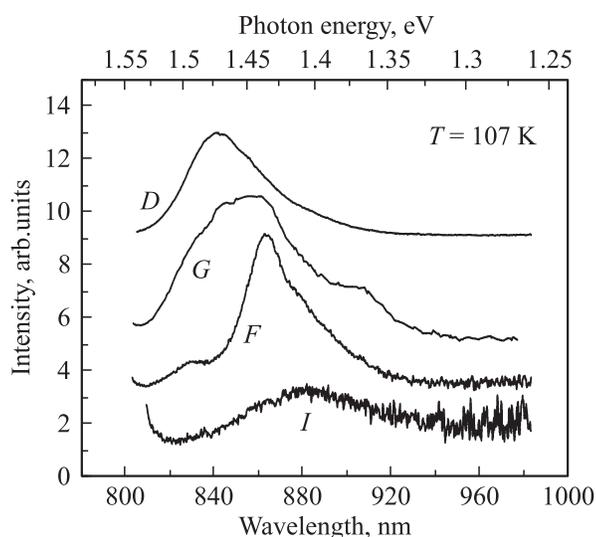
ния с помощью светофильтров (без изменения диаметра лазерного пятна) до 1% от исходного значения (т.е. до макролюминесцентного уровня) положение экситонной полосы не изменялось, а максимум примесно-дефектной полосы монотонно сдвигался с 1.485 до 1.433 эВ (рис. 3). Существенно, что это не сопровождалось изменением формы полосы, а результаты микролюминесцентного картирования зерна при максимальном и минимальном уровнях возбуждения были идентичны. Это свидетельствует о том, что наблюдавшийся сдвиг не связан с наблюдением нескольких перекрывающихся спектральных полос с различной зависимостью интенсивности от уровня возбуждения, а есть действительная характеристика рассматриваемых излучательных переходов. С учетом всех спектральных характеристик вероятной идентификацией природы полосы представляется известное излучение донорно-акцепторных пар с участием мелких доноров и акцепторов *A*-центров ( $V_{Cd}-D$ ) [11,12]. В этом аспекте положение максимума полосы при минимальном возбуждении (соответствующем обычной макролюминесценции) — 1.433 эВ — вполне привычно. Его необычно большой сдвиг при увеличении возбуждения (50 мэВ против обычных 5–10 мэВ [6,13]) связан с очень высоким уровнем последнего и локальностью люминесцентного анализа в областях кристалла с заметно повышенным содержанием рекомбинационных центров. Как видно из рис. 4, зависимости величин сдвига и интенсивности полосы 1.4 эВ с увеличением уровня возбуждения имели очевидную тенденцию к насыщению. Это, вероятно, связано как с насыщением собственно донорно-акцепторного канала рекомбинации, так и с быстро возрастающей конкуренцией со стороны эффективного излучательного экситонного канала (близкая к квадратичной зависимость от уровня возбуждения).

Используя литературные данные о положении бесфоновых линий (БФЛ) „самоактивационной“ полосы макролюминесценции для различных элементов [1,7,14,15], можно сделать попытку идентификации участвующих в микролюминесценции локальных центров. При проведении соответствующей оценки надо взять результаты, полученные при минимальном уровне возбуждения, учесть температурный сдвиг, а также типичное для „самоактивационных“ полос теллурида кадмия положение БФЛ относительно максимума полосы в целом. Полученное таким образом низкотемпературное значение энергии БФЛ ~ 1.47 эВ соответствует элементам седьмой группы в составе акцепторов *A*-центров и наиболее вероятным из них является хлор.

По данным люминесцентного картирования, на длине волны 840 нм области  $2.5 \times 2.5$  мм (включая монокристаллическое зерно, см. рис. 1) рассмотренное примесно-дефектное излучение интенсивно лишь в некоторых ограниченных областях размером 100–150 мкм, в основном в относительной близости от границы зерна (рис. 5). Детальный механизм образования этих „выделений“ в процессе роста пока не ясен. С уверенностью можно только сказать, что ни единичные дислокации, ни двойниковые границы раздела (точки *C*, *E*, *I* на рис. 1)



**Рис. 5.** Микрофотолюминесцентная картограмма области образца размером  $2.5 \times 2.5$  мм (включая монокристаллическое зерно, см. рис. 1) на длине волны 840 нм.



**Рис. 6.** Демонстрационная подборка спектров „фоновой“ примесно-дефектной люминесценции исследованного материала (точки *D, F, G, I* монокристаллического зерна, рис. 1).

не являются центрами их зарождения. Небольшое (несистематическое) увеличение примесной интенсивности наблюдалось вблизи межзеренных границ. Для внутризеренного же объема, как правило, было характерно наличие в спектрах лишь интенсивной краевой полосы. Однако и эти области кристалла все же полностью не свободны от дефектов. При сильном „увеличении“ в этих областях (точки *D, F, G, H* на рис. 1) обнаруживались слабые полосы с максимумами 1.49, 1.47, 1.44, 1.41 и 1.36 эВ (в условиях эксперимента). Демонстрационная подборка соответствующих спектров дана на рис. 6. Указанные полосы, очевидно, связаны с излучательными переходами на различные уровни семейства акцепторов с энергией  $E_v + 0.15$  эВ [1,16], которые, таким образом, и представляют слабый примесно-дефектный „фон“ в исследованных кристаллах.

Для изучения реакции примесно-дефектного ансамбля кристалла на термическое воздействие проводился отжиг образцов в насыщенных парах Cd при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Результатом явилось  $\sim 100$ -кратное увеличение интенсивности всех полос. Кроме того, в спектрах появилась новая полоса  $\sim 1.41$  эВ. К сожалению, ее сильное перекрытие с другими полосами не позволило провести их независимый анализ. Эти изменения были характерны в целом для любой точки на поверхности кристалла. Таким образом, проведенный отжиг привел, с одной стороны, к существенному уменьшению концентрации центров безызлучательной рекомбинации в материале, а с другой — к образованию новых примесно-дефектных центров. Первое, однако, было столь значительно, что появилась возможность наблюдения люминесценции кристалла при комнатной температуре — краевой полосы с максимумом при 1.502 эВ (переход зона–зона, экситон и его фоновые повторения [17]).

#### 4. Заключение

Продемонстрирована высокая эффективность микрофотолюминесценции для изучения примесно-дефектного состава и структуры кристаллов теллурида кадмия, полученного в неравновесных технологических процессах, включающих низкотемпературный синтез из глубоочищенных исходных компонентов и последующую очистку соединения в условиях конгруэнтной сублимации, движения пара в режиме газодинамических потоков и высокой скорости конденсации при низкой температуре. Принципиальным моментом выполненных исследований явилась необходимость локального анализа полученного материала. Несмотря на поликристаллическую структуру с размером зерен 1–2 мм, материал обладает высокой интенсивностью и относительно равномерным распределением низкотемпературной экситонной люминесценции по объему полученных слитков. Вместе с тем очевидно, что, вследствие значительного отклонения от равновесия в условиях роста, остаточные примеси распределены в кристаллах неравномерно с тенденцией к образованию примесно-дефектных конгломератов с высокой концентрацией некоторых примесей (хлор) в областях размером порядка сотни микрометров. Детальный механизм их образования пока не ясен. С уверенностью можно сказать, что ни единичные дислокации, ни двойниковые границы раздела не являются центрами их зарождения. Небольшое (несистематическое) увеличение примесной интенсивности наблюдалось вблизи межзеренных границ. Концентрация примесей в указанных областях, вероятно, приводит к определенной очистке внутризеренного объема от примесно-дефектных центров рекомбинации. Люминесцентные свойства кристаллов можно значительно улучшить, подвергнув их продолжительному отжигу в парах кадмия. В следующей статье будет подробно рассмотрено влияние межзеренных границ и других скопленных протяженных дефектов на примесно-дефектный ансамбль исследованных кристаллов.

Авторы благодарны проф. А.А. Гиппиусу и проф. В.С. Багаеву за полезные замечания и интерес к работе.

Работа выполнена по проектам РФФИ № 01-02-16500 и № 00-02-17521 и программе „Ведущие научные школы РФ“, проект № 00-15-96568.

## Список литературы

- [1] K. Zanio. *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R.K. Willardson, A.C. Beer (N.Y.–San Francisco–London, Academic Press, 1978) v. 13.
- [2] А.В. Квит. Ю. В. Клевков, С.А. Медведев, В.С. Багаев, А.В. Пересторонин, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **34**, 19 (2000).
- [3] Y. Klevkov, S. Medvedieff. *Brevet (France)* № 2782932.
- [4] А.М. Гукасян, В.В. Ушаков, А.А. Гиппиус, А.В. Марков. *ФТП*, **26**, 525 (1992).
- [5] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner. *Phys. Rev.*, **45**, 8989 (1992).
- [6] T. Taguchi, J. Shirafuji, Y. Inuishi. *Jap. J. Appl. Phys.*, **12**, 1558 (1973).
- [7] B. Furgolle, M. Hoclet, M. Vandevyver, Y. Marfaing, R. Triboulet. *Sol. St. Commun.*, **14**, 1237 (1974).
- [8] C.E. Barnes, K. Zanio. *J. Appl. Phys.*, **46**, 3959 (1975).
- [9] C.B. Norris, C.E. Barnes. *Rev. Phys. Appl.*, **12**, 219 (1977).
- [10] W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weiger, G. Muller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz. *Phys. Rev. B*, **51**, 10 619 (1995).
- [11] G. Brunthaler, W. Jantsch, U. Kaufmann, J. Schneider. *J. Phys. C*, **1**, 1925 (1989).
- [12] D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius. *Phys. Rev. B*, **45**, 6247 (1992).
- [13] J.E. Espinosa, J.M. Gracia, H. Navarro, A. Zehe, R. Triboulet. *J. Luminesc.*, **28**, 163 (1983).
- [14] J. Lee, N.C. Giles, D. Rajavel, C.J. Summers. *J. Appl. Phys.*, **78**, 5669 (1995).
- [15] D. Grecu, A.D. Compaan, U. Jayamaha, D.H. Rose. *J. Appl. Phys.*, **88**, 2490 (2000).
- [16] M. Samimi, B. Biglary, M. Hage-Ali, J.M. Koebl, P. Siffert. *Nucl. Instr. Meth.*, **A283**, 243 (1989).
- [17] J. Lee, N.C. Giles, D. Rajavel, C.J. Summers. *Phys. Rev. B*, **49**, 1668 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

## Microphotoluminescence spectra of cadmium telluride grown by nonequilibrium methods

V.V. Ushakov, Yu.V. Klevkov

P.N. Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** Microphotoluminescence spectral analysis and imaging were used to study the impurities and defects in cadmium telluride crystals grown by nonequilibrium methods including the low temperature synthesis and the compound refinement in congruent sublimation, gasodynamic flow and high velocity of vapour condensation regimes at low temperature. Despite the strongly nonequilibrium growth the studied polycrystalline 1–2 mm grain size material had a high intensity low temperature exciton luminescence that was relatively uniformly distributed over the ingot. At the same time, a tendency to forming background impurity–defect conglomerates with high concentrations of some impurities localized in crystal regions of the size about hundred micrometers has been observed.