

Микрофотолюминесценция нелегированного теллурида кадмия, полученного неравновесным методом прямого синтеза в потоке паров компонентов

© В.В. Ушаков[¶], Ю.В. Клевков

Отделение физики твердого тела Физического института им. П.Н. Лебедева, Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

(Получена 5 мая 2006 г. Принята к печати 19 мая 2006 г.)

Методом микрофотолюминесцентного спектрального анализа и имиджинга исследованы свойства нелегированного CdTe, полученного неравновесным методом прямого синтеза в потоке паров компонентов. Несмотря на весьма значительное увеличение скорости кристаллизации, большая интенсивность краевой полосы с разрешением спектроскопических деталей внутри ее контура при температурах ~ 100 К свидетельствовала о высоком качестве кристаллического материала с размером монокристаллических зерен до 0.5 мм. Люминесцентные топограммы исследованных образцов напоминали по форме топограммы кристаллов, выращенных квазиравновесными методами, однако механизм сегрегации примесей на межзеренных границах в исследованных кристаллических структурах не был связан с диффузионными процессами, а имел иную природу.

PACS 71.55.Gs, 78.55.Et, 81.05.Dz

1. Введение

При квазиравновесных условиях роста кристаллов $A^{II}B^{VI}$ далеко не всегда обеспечивается прямая зависимость их физических свойств от состава, поскольку, вследствие ретроградного характера линии солидуса на сечении фазовой диаграммы $T-x$, концентрация свободных носителей заряда фактически определяется во вторичных, трудно контролируемых реакциях взаимодействия стехиометрических дефектов и легирующих (фоновых) примесей. Обойти упомянутые ограничения, накладываемые фазовыми диаграммами, а также подавить диффузию точечных дефектов, участвующих в образовании устойчивых примесно-дефектных ассоциаций, призваны альтернативные неравновесные методы кристаллизации этих соединений.

Ранее [1,2] нами были исследованы свойства кристаллов CdTe, полученных в неравновесных парофазных процессах, включавших низкотемпературный синтез из глубоководных исходных компонентов и последующую очистку соединения в условиях конгруэнтной сублимации, движения пара в режиме газодинамических потоков и повышенной скорости конденсации при низкой температуре. В данной работе для получения нелегированного объемного CdTe использован неравновесный метод прямого синтеза соединения в потоке паров компонентов. Свойства полученного материала исследованы методами низкотемпературного микролюминесцентного спектрального анализа и картирования (имиджинга), сочетающих высокую чувствительность к содержанию в кристаллах примесей и дефектов, а также локальность измерений.

2. Приготовление образцов и методика эксперимента

Принципиальную основу разработанного метода роста составлял химический синтез соединения в потоке паров компонентов Cd и Te₂, подаваемых в зону синтеза из отдельных ячеек, сопряженных с кристаллизатором. Процессы проводились в кварцевом реакторе проточного типа в динамическом вакууме. Плотность потоков пара компонентов (пересыщение) и соотношение паровых видов (нестехиометричность паровой среды в зоне синтеза) задавались нагревом ячеек с компонентами при индивидуальном контроле их температуры (давления паров). При величине пересыщения паров в зоне кристаллизации 10^3-10^4 и относительно небольших отклонениях паровой среды в сторону избытка Cd ($P_{Cd} > \frac{1}{2}P_{Te_2}$) на стенках кристаллизатора в температурном градиенте 550–620°С высаживался поликристаллический конденсат толщиной 2–4 мм со средней скоростью 100 мкм/мин. Поверхность конденсата состояла из граненых кристаллитов размером до 0.5 мм со смешанной ориентацией {110}–{111}. Удельное сопротивление материала при комнатной температуре превышало 10^7 Ом·см.¹

Люминесцентные измерения проводились как на образцах с естественными поверхностями роста, так и на прошедших шлифовку и полировку параллельно фронту кристаллизации с последующим удалением нарушенного слоя в растворе бромметанола. Для люминесцентной топографии образцы проходили дополнительную обработку селективным травителем E-Ag-1.

¹ Данные по кристаллографической ориентации получены В.П. Мартовицким, а по удельному сопротивлению — С.А. Колосовым и А.Ф. Плотниковым.

[¶] E-mail: ushakov@mail1.lebedev.ru

Для изучения реакции исходного материала на термическое воздействие проводился отжиг образцов в насыщенных парах Cd при 640°C в течение 24 ч (равновесные условия).

Измерения выполнялись на автоматизированном микрофотолюминесцентном сканере с возможностью спектрального анализа излучения в выбранных точках на поверхности образцов и их люминесцентного картирования (имиджинга) на заданной длине волны. Сочетание этих методов позволяет не только идентифицировать природу примесно-дефектных центров, но и прояснять механизмы их формирования. Измерения проводились при 100 К. Для возбуждения люминесценции использовался He-Ne-лазер ($\lambda = 632.8$ нм) с системой оптической фокусировки. Мощность возбуждения на поверхности образца составляла 2.0–3.0 мВт при диаметре пятна 5 мкм (по уровню 0.5 от максимального значения интенсивности в пятне), что соответствовало $\sim 10^{22}$ квант/(см² · с). Для уменьшения уровня возбуждения использовались оптические светофильтры. Спектральный анализ люминесценции проводился монохроматором МДР 12 (1200 штр/мм), а регистрация осуществлялась охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-83 с синхронным детектированием сигнала. Пространственное сканирование осуществлялось путем перемещения специального стола с криостатом в двух взаимно перпендикулярных направлениях относительно неподвижного возбуждающего лазерного луча по командам управляющего компьютера. Величина шага в данной работе составляла 20 мкм. В процессе люминесцентного сканирования данные измерений выводились на дисплей с цветовой кодировкой интенсивности люминесценции. Приведенные далее спектры люминесценции скорректированы на спектральную чувствительность установки.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные для температуры ~ 100 К спектры люминесценции исследованного материала, когда в условиях эксперимента наблюдалось излучение в краевой (~ 1.58 эВ) и примесно-дефектной (~ 1.4 эВ) областях.

В краевой части спектра (рис. 2), помимо линии свободного экситона (X) 1.579 эВ, несмотря на сильное температурное уширение, прослеживаются также линии возбужденных экситонных состояний — 1.587 эВ; экситонов, связанных на нейтральных акцепторах (A^0, X), — 1.568 эВ, а на низкоэнергетическом краю — перекрывающиеся LO фонные повторения линий экситонной группы. Регистрация связанных экситонов в CdTe при столь высокой температуре (~ 100 К) остается в данном случае возможной из-за сверхлинейной зависимости интенсивности их излучения от уровня межзонного возбуждения [3] при высоком значении последнего (на 1.5–2 порядка превышающего уровни возбуждения, обычно используемые в люминесцентных измерениях).

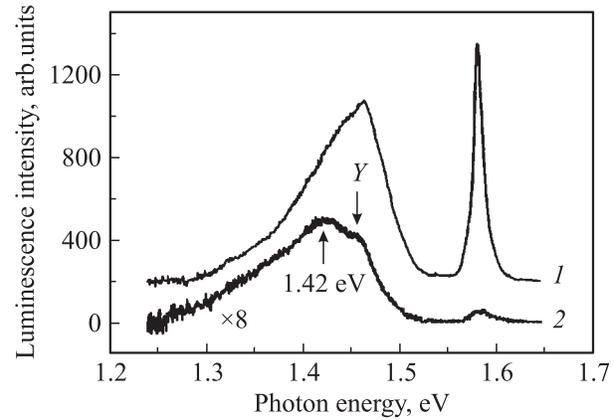


Рис. 1. Спектры микрофотолюминесценции исследованного материала при $T \approx 100$ К с максимальным I_0 (1) и минимальным $0.03I_0$ (2) уровнями возбуждения.

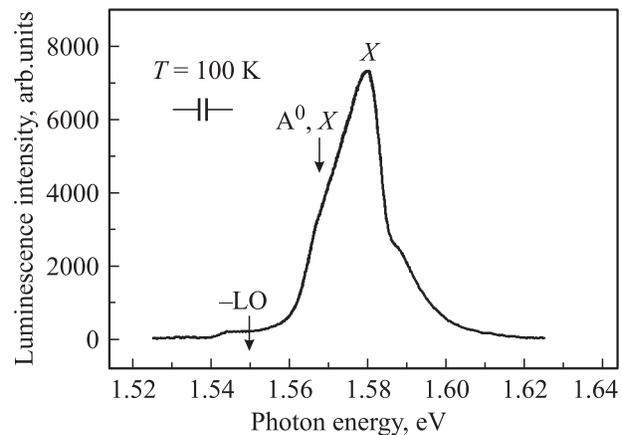


Рис. 2. Детальный спектр микрофотолюминесценции исследованного материала в экситонной области при $T \approx 100$ К.

Излучение в области ~ 1.4 эВ состоит из двух перекрывающихся полос:

а) обычной „самоактивационной“ полосы (в данном случае с максимумом 1.42 эВ), представляющей примесные (межпримесные) излучательные переходы с участием глубоких акцепторов А-центров ($V_{Cd}-D$, V — вакансия, D — дислокация) [4,5];

б) так называемой Y -полосы (максимум 1.46 эВ при температуре эксперимента), связываемой с излучением экситонов, локализованных на протяженных дефектах (вероятно, участках дислокаций), рождающихся в условиях неравновесной гомо- или гетерозпитаксии [6–9].

При межзонном возбуждении зависимости интенсивности указанных полос от уровня возбуждения различны: линейная или сублинейная — для примесных и сверхлинейная — для экситонных [3]. Это позволяет при перекрытии вычленивать их в спектре, что и продемонстрировано на рис. 1. Следует отметить также, что обычно Y -полоса наблюдается до температуры ~ 70 К [8]. Регистрация ее в данной работе при $T \approx 100$ К, как уже указывалось, „обязана“ сверхлинейной зависимости

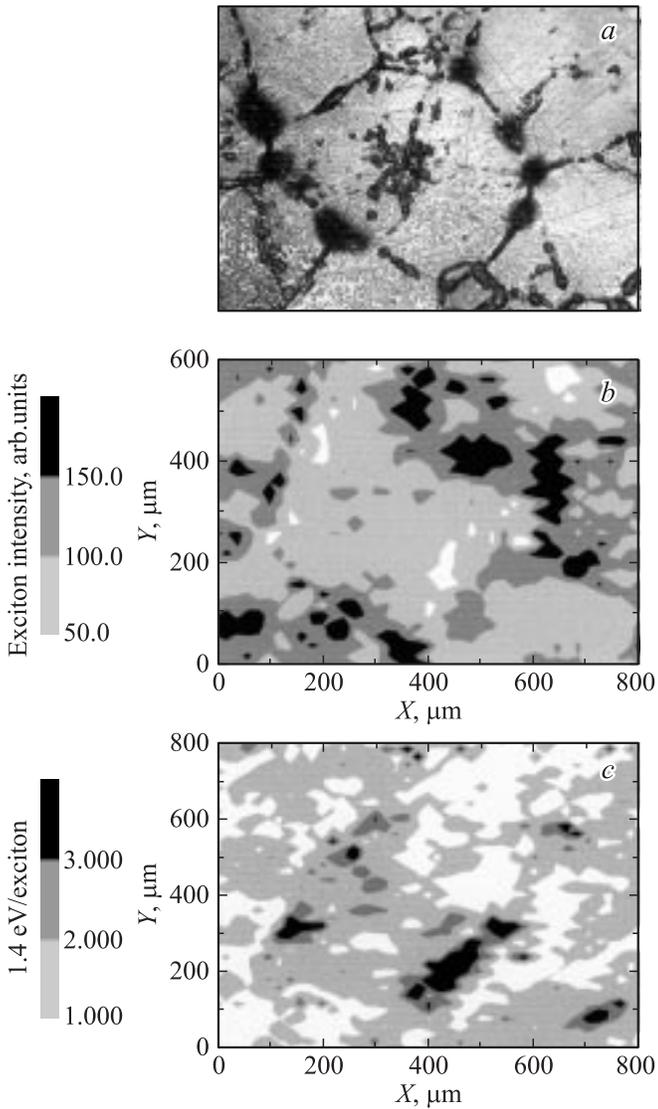


Рис. 3. Люминесцентная топография материала: *a* — фотография области размером 0.6×0.8 мм, сканированной с шагом 20 мкм, *b* — ее люминесцентный образ на длине волны краевой полосы ($\lambda = 783$ нм), *c* — топограмма отношения интенсивности примесно-дефектной полосы ($\lambda = 853$ нм) к интенсивности краевой полосы ($\lambda = 783$ нм).

интенсивности от уровня возбуждения и высокому значению последнего.

Таким образом, несмотря на чрезвычайно высокую скорость кристаллизации (в 100 раз превосходящую значения, типичные для квазиравновесных процессов!), значительная интенсивность краевой полосы (в том числе и при комнатной температуре) с разрешением спектроскопических деталей внутри ее контура при температурах ~ 100 К свидетельствует о высоком качестве полученного материала. В то же время присутствие в спектрах Y -полосы есть определенная „метка“, подтверждающая неравновесный характер процессов кристаллообразования.

Существенным элементом структуры исследованных образцов, представлявших собой поликристаллические структуры с размером монокристаллических зерен до 0.5 мм, являлись межзеренные границы. Вследствие высокой концентрации дефектов для межзеренных границ нередко наблюдаются высокие плотности ловушек, центров рекомбинации и рассеяния носителей заряда [10]. Общеизвестен эффект границ и в сегрегации примесей. Для изучения их роли в формировании свойств полученного материала проводилось низкотемпературное (110 К) монохроматическое картирование образцов с шагом 20 мкм. Для выявления межзеренных границ и дефектов кристаллической структуры внутри зерен поверхность образцов обрабатывалась селективным травителем *E-Ag-1*. Измерения велись на длинах волн, соответствующих спектральным максимумам на рис. 1. На рис. 3 представлены результаты сканирования области 0.8×0.6 мм с монозерном $\sim 400 \times 500$ мкм, где помимо фотографии приводятся ее люминесцентные образы на длинах волн краевого ($\lambda = 783$ нм) и примесного ($\lambda = 853$ нм) излучения. Все рисунки приведены в одном пространственном масштабе, а для наглядности на „серой“ шкале интенсивности большим значениям соответствует более темный цвет.

Как следует из рис. 3, *b*, краевое (экситонное) излучение имело в целом повышенную интенсивность вблизи границ монозерна, хотя контраст был невелик (2–3). Это непосредственно означает, что в приграничных областях шириной 20–40 мкм концентрация центров безызлучательной рекомбинации была понижена. В то же время корректное представление об относительной концентрации примесно-дефектных центров можно получить, лишь учитывая вариацию времени жизни неравновесных носителей по сканированной области. С известной осторожностью это можно осуществить, анализируя топограмму отношения интенсивности полосы 1.4 эВ к интенсивности экситонной полосы (рис. 3, *c*). Из этих данных следует, что относительно большая концентрация центров с энергией 1.4 эВ наблюдалась также на отдельных участках межзеренной границы.

Перечисленные результаты, очевидно, связаны с локальными особенностями кристаллообразования. Несмотря на внешнее сходство данных рис. 3 с результатами для кристаллов, полученных квазиравновесными методами [11,12], настоящая ситуация все же коренным образом отличается от них по механизму сегрегации примесей на межзеренных границах. Действительно, обычные диффузионные процессы в данном случае не могут быть эффективными, ибо при скоростях роста кристаллитов ~ 100 мкм/мин (20–30 мин на получение всей структуры) и характерных значениях коэффициентов диффузии основных примесей в CdTe $\sim 10^{-10}$ см²/с (700°C) [13] примесная диффузия могла пройти лишь на глубину несколько микрометров. Следовательно, речь должна идти о формировании примесно-дефектных центров на межзеренном интерфейсе непосредственно

в процессе образования последнего, а не в результате последующих диффузионных процессов.

Для изучения реакции примесно-дефектного ансамбля кристаллов на термическое воздействие образцы подвергались отжигу в условиях избыточного присутствия атомов катионной компоненты. Подобный отжиг обычно используется с целью устранения в кристаллах катионных вакансий и их ассоциаций с фоновыми примесями, образующих глубокие компенсирующие акцепторные центры. Кроме того, он приводит к рассасыванию содержащихся в образцах преципитатов Те [14]. Ранее для материала, полученного в неравновесных условиях конгруэнтной сублимации соединения и движения пара в режиме газодинамических потоков, эта процедура привела к весьма значительному увеличению интенсивности собственного (экситонного) излучения и соответственно к уменьшению концентрации центров безызлучательной рекомбинации [1,2]. Однако в данной работе отжиг образцов в насыщенных парах цинка при 640°C в течение 24 ч оказался малоэффективным. Это означает, что в исследованном материале безызлучательные центры, контролируемые рекомбинационные процессы, имеют иную природу и являются термостабильными комплексами.

4. Заключение

Переход к быстрой кристаллизации из паровой фазы при больших пересыщениях и низких температурах (500–600°C) диктовался намерениями подавить диффузию точечных дефектов, участвующих в образовании устойчивых примесно-дефектных ассоциаций, а также избежать известных ограничений в дефектообразовании этих соединений, накладываемых фазовыми диаграммами. Поставленных целей удалось отчасти достигнуть, поскольку спектроскопические характеристики полученных структур с размером монокристаллических зерен до 0.5 мм свидетельствуют о высоком качестве материала, при этом присутствие в спектрах Y -полосы подтверждало неравновесный характер процессов кристаллообразования.

Вместе с тем стандартный послеростовой термоотжиг оказался малоэффективным для устранения остаточных безызлучательных дефектов. Хотя люминесцентные топограммы исследованных образцов напоминали по форме топограммы кристаллов, выращенных квазиравновесными методами, механизм сегрегации примесей на межзеренных границах в исследованных кристаллических структурах не был связан с диффузионными процессами, а имел иную природу.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 04-02-17078-а, программы ОФН-5 РАН „Новые материалы и структуры“ и программы президиума РАН „Квантовые наноструктуры“.

Список литературы

- [1] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, **37**, 1067 (2003).
- [2] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, **37**, 1298 (2003).
- [3] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner. Phys. Rev., **45**, 8989 (1992).
- [4] G. Brunthaler, W. Jantsch, U. Kaufmann, J. Schneider. J. Phys. C, **1**, 1925 (1989).
- [5] D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius. Phys. Rev. B, **45**, 6247 (1992).
- [6] P.J. Dean, G.M. Williams, G. Blackmore. J. Phys. D, **17**, 2291 (1984).
- [7] S. Fujii, T. Terada, Y. Fujita, T. Iuchi. Jap. J. Appl. Phys., **28**, L712 (1989).
- [8] C. Onodera, T. Taguchi. J. Cryst. Growth, **101**, 502 (1990).
- [9] S. Seto, A. Tanaka, F. Takeda, K. Matsuura. J. Cryst. Growth, **138**, 346 (1994).
- [10] *Grain Boundaries in Semiconductors*, ed. by H.J. Leamy, G.E. Pike and C.H. Seager (N.Y.–Amsterdam–Oxford, North-Holland, 1982).
- [11] L.O. Bublac, J. Bajaj, W.E. Tennant, P.R. Newman, D.S. Lo. J. Cryst. Growth, **86**, 536 (1988).
- [12] U. Pal, P. Fernandez, J. Piqueras. Mater. Lett., **23**, 227 (1995).
- [13] D. Shaw. J. Cryst. Growth, **86**, 778 (1988).
- [14] J.L. Pautrat, N. Magnea, J.P. Faurie. J. Appl. Phys., **53**, 8668 (1982).

Редактор Т.А. Полянская

Microphotoluminescence of the undoped cadmium telluride grown by nonequilibrium direct synthesis in components of the vapour flow

V.V. Ushakov, J.V. Klevkov

Solid State Physics Department, P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

Abstract Microphotoluminescence spectral analysis and imaging were used to study the properties of undoped CdTe grown by nonequilibrium direct synthesis in the components vapour flow. In spite of the rapid crystallization, the high intensity and the structure of the near band gap luminescence at temperatures as high as 100 K manifested the high quality of the studied material with the grain size up to 0.5 mm. In spite of the fact that the luminescence topograms of the samples look like those of crystals grown in a quasi equilibrium, in the studied crystal structures the mechanism of the point defects segregation on the grain boundaries was not the diffusion but had an another nature.