

Фотолюминесценция CdTe, выращенного при значительном отклонении от термодинамического равновесия

© В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок[¶], Е.Е. Онищенко, А.А. Шепель

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

(Получена 28 декабря 2010 г. Принята к печати 31 декабря 2010 г.)

С помощью низкотемпературной фотолюминесценции и электрофизических измерений исследован нелегированный теллурид кадмия, полученный в различных режимах быстрой кристаллизации из паровой фазы при температурах 420–600°C. Показано, что, несмотря на сравнительно большую скорость роста (~ 1 мкм/с), основные параметры, характеризующие решетку и зонную структуру материала, близки к литературным значениям для монокристаллического CdTe. Тип проводимости полученных кристаллов определяется водородоподобными донорами и акцепторами, связанными с фоновыми примесями. Помимо фоновых примесей в текстурах *n*-типа обнаружены компенсирующие акцепторы с нестандартными энергиями активации 48.5 ± 0.5 , 98.0 ± 0.5 и 119.5 ± 0.5 мэВ. Показано, что сочетание пониженной температуры роста и избытка теллура приводит к резкому увеличению концентрации глубоких электронных состояний и изоэлектронных дефектов с пониженной симметрией.

1. Введение

Развитие технологий роста кристаллического CdTe, основанных на низкотемпературном синтезе соединения в существенно неравновесных условиях, представляет интерес с точки зрения получения новых материалов для оптоэлектроники. Это определяется в первую очередь тем, что сильно неравновесные процессы снимают ряд технологических ограничений, вызванных низкой растворимостью и диффузией [1,2]. В то же время очевидно, что для практической реализации технологий, основанных на быстрой кристаллизации, необходимы исследования доминирующих типов дефектов, характерных для тех или иных условий быстрого роста.

При исследовании дефектообразования в процессах быстрой кристаллизации отдельный интерес представляет анализ поведения комплексных дефектов, образование которых также характерно для обычных методов роста объемных кристаллов и пленок CdTe [3–6]. В отличие от стандартных примесных центров, отождествление которых с электронными состояниями в запрещенной зоне осуществляется с помощью легирования материала, идентификация комплексных дефектов является существенно более сложной, так как в их состав входит несколько различных компонентов. За счет подавления диффузии, способствующей образованию комплексов, быстрая кристаллизация позволяет реализовать альтернативный подход к изучению таких дефектов.

Основная цель данной работы заключалась в исследовании электронного спектра дефектов, образующихся при быстрой кристаллизации CdTe, с помощью низкотемпературной фотолюминесценции (НФЛ). Для практической реализации сильно неравновесного роста использовался синтез соединения из паровой фазы при температурах (420–600°C) в существенно неравновесных условиях. С одной стороны, этот метод позволя-

ет радикально уменьшить равновесную концентрацию собственных точечных дефектов за счет сравнительно низких температур роста. С другой стороны, именно газофазные методы роста являются наиболее удобными с точки зрения управления динамикой сильно неравновесной системы.

2. Описание эксперимента

2.1. Рост

Крупнозернистые текстуры нелегированного CdTe с дисперсией зерен 0.2–0.5 мм были синтезированы путем химической реакции взаимодействующих потоков паров компонент при температурах осаждения 480–580°C без участия газоносителя и постороннего катализатора. Для синтеза использовались кварцевые реакторы (рис. 1), работающие в динамическом вакууме с непрерывной подачей паров кадмия и теллура из отдельных источников в зону кристаллизации как в

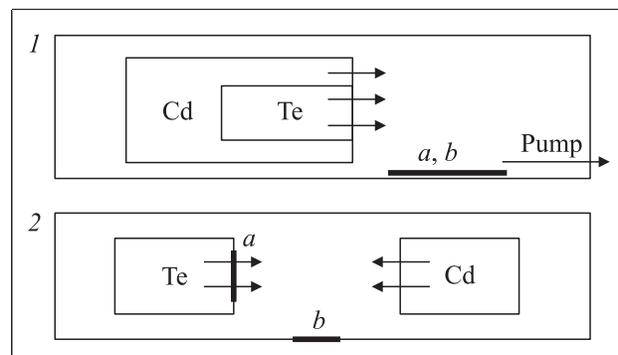


Рис. 1. Блок-схема реактора для ростовых процессов: 1 — СТ1 и СТ2, 2 — СТ3 — с указанием основных областей кристаллизации (затемненные области *a, b*). В случае СТ3 реактор откачивался перед ростовым процессом.

[¶] E-mail: krivobok@sci.lebedev.ru

Основные характеристики образцов, отобранных для исследований

	P_{Cd}/P_{Te_2}	Температура роста, °C	Удельное сопротивление, Ом · см	Тип проводимости	Размер зерна, мкм
СТ1	> 3	520–580	$2-3 \cdot 10^8$	<i>n</i> -тип (Холл, НФЛ)	200–500
СТ2а	< 2	480–520	$8-9 \cdot 10^9$	<i>n</i> -тип (НФЛ)	100–300
СТ2б	< 2	480–520	$8-9 \cdot 10^9$?	100–300
СТ3а	< 2	580–600	–	<i>p</i> -тип (НФЛ)	10–50
СТ3б	≪ 2	580–600	–	<i>p</i> -тип (НФЛ)	50–150

спутных потоках (СТ1, СТ2), так и в противотоке (СТ3). Плотность потоков, соотношение парциальных давлений P_{Cd}/P_{Te_2} (отклонение от стехиометрии) и пересыщение паров (отношение $P_{Cd} + P_{Te_2}/P_{CdTe}$) задавались контролируемым нагревом разнесенных ячеек. Средняя скорость роста текстур в диапазоне пересыщений $2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ составляла 0.1–1 мкм/с. В первых двух процессах синтеза использовались предварительно очищенные методом сублимации компоненты Cd и Te [7]. В третьем процессе применялись Cd(6N) и Te(6N) промышленного производства. При больших объемах синтезируемого материала (до 300–400 г за 1.5 ч в одном процессе) вдоль спутных потоков присутствуют градиенты температуры, пересыщения паров, а также изменения в плотности потока в сторону обеднения. Поэтому размеры кристаллитов в текстуре, морфология зерен и межзеренных границ, конкуренция в отборе предпочтительного направления роста имеют некоторый разброс в свойствах в зависимости от локального положения исследуемых образцов в зоне кристаллизации (СТ1, СТ2). Представленные в таблице некоторые параметры синтеза имеют усредненные значения. Особенности морфологии большинства отобранных текстур описаны в работе [8].

Для анализа электрофизических свойств кристаллитов на полученные текстуры после механической полировки и травления в растворе бром-метанола наносились индиевые контакты. При геометрии контактов, обеспечивающей протекание тока вдоль направления роста, наблюдалась зависимость сопротивления образцов от величины и знака приложенного напряжения, связанная с неоднородностью текстуры вдоль направления ее роста. При измерении проводимости в латеральном направлении текстур эта зависимость отсутствовала. Удельное сопротивление для различных областей, измеренное таким образом, варьировалось в диапазоне $2 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^9$ Ом · см при подвижности электронов порядка $\sim 10^2$ см²/В · с. Ввиду сложности изготовления омических контактов на некоторые из текстур, тип проводимости оценивался также по измерениям спектров НФЛ при низких плотностях возбуждения [9].

2.2. Фотолюминесценция

Измерения спектров НФЛ проводились в парах гелия при температурах 5–70 К как с естественной ростовой

поверхности текстуры, так и с поверхностью поликристаллических пластин после шлифовки и травления. В качестве источников возбуждения применялись непрерывные аргоновые ($\lambda = 488$ нм) и полупроводниковый ($\lambda = 650$ нм) лазеры, излучение которых в зависимости от конкретных экспериментов фокусировалось в пятно размером 0.1–5 мм. Для анализа рекомбинационного излучения применялись двойной монохроматор с линейной дисперсией 6 Å/мм, оснащенный фотоумножителем с InGaAs-фотокатодом (R2658P, Hamamatsu), и одиночный монохроматор с дисперсией 32 Å/мм, оснащенный германиевым детектором (Edinburgh Instruments L990602). Для калибровки спектрометров в анализируемом спектральном диапазоне использовались линии неоновой лампы. В области, соответствующей краевому излучению CdTe, погрешность определения абсолютного спектрального положения составляла 0.15 мэВ, в то время как погрешность измерения относительного спектрального положения не превышала 0.03 мэВ.

Основная часть измерений фотолюминесценции осуществлялась на образцах, которые в течение нескольких лет выдерживались в атмосфере при комнатной температуре. Никаких явлений, связанных с изменением спектров НФЛ вследствие старения образцов, обнаружено не было.

3. Полученные результаты

3.1. Глубокие центры

Фотолюминесценция текстур CdTe, полученных в процессах быстрой кристаллизации, была исследована в достаточно широком диапазоне 0.8–1.6 эВ. Характер рекомбинационного излучения в этом диапазоне качественно иллюстрируют спектры трех различных текстур, приведенные на рис. 2. В соответствии с типами наблюдаемых каналов рекомбинации анализируемый спектральный диапазон может быть условно разделен на 2 области, соответствующие излучению „глубоких“ центров и краевому излучению. С точки зрения изучения изолированных точечных дефектов в полученных образцах последнее представляет наибольший интерес, и именно его анализу далее будет уделено основное внимание. Тем не менее, прежде чем переходить к детальному анализу этого диапазона, кратко остановимся на обсуждении длинноволнового излучения.

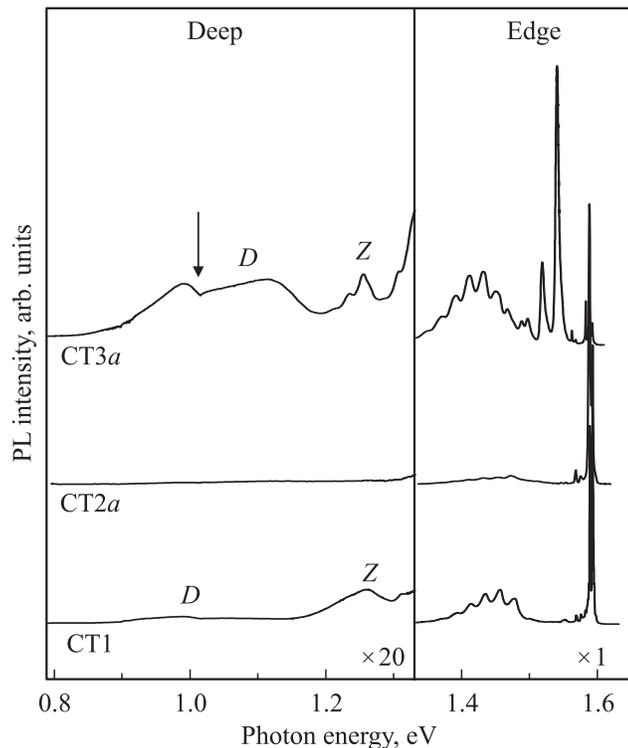


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции исследуемых текстур в широком спектральном диапазоне. Температура 5 К, плотность мощности возбуждения ~ 0.1 Вт/см².

В спектрах НФЛ всех полученных поликристаллов регистрируется широкая бесструктурная полоса в области 0.85–1.2 эВ (*D*-линия). Особенность, возникающая в районе 1.013 эВ на всех кривых (отмечена стрелкой), является артефактом спектрометра. Относительная интенсивность и положение максимума *D*-линии меняется для образцов, взятых из различных ростовых процессов. В частности, ее интенсивность существенно возросла в спектрах НФЛ текстур, полученных в процессе СТЗ (рис. 2). Аналогичная полоса наблюдалась в спектрах НФЛ монокристаллического CdTe, твердых растворов CdZnTe и высокочистых крупнозернистых текстур CdTe [3,10]. Результаты проведенных в работе [3] измерений спектров НФЛ при возбуждении излучением с разной длиной волны, а также измерений поглощения методом фототермической модуляции (photothermal deflection spectroscopy) исключают роль поверхностных состояний в формировании *D*-линии. Интенсивность этой полосы возрастает при использовании быстрого охлаждения материала после отжига, что позволило авторам [3] предварительно связать *D*-линию с собственными точечными дефектами. В рамках такой интерпретации большая полуширина данной линии связана с увеличением электрон-фононного взаимодействия для сильно локализованных глубоких состояний [10]. Модификации константы, характеризующей фрелиховское взаимодействие, вследствие локальных напряжений и (или) изменения среднего расстояния между центра-

ми, участвующими в рекомбинации, определяют, по-видимому, наблюдаемый сдвиг максимума *D*-линии в различных кристаллах.

Существенное возрастание относительной интенсивности *D*-линии в случае СТ-3b связано, предположительно, с отклонением стехиометрии в сторону избытка теллура. По-видимому, это отклонение привело к возрастанию концентрации собственных точечных дефектов по сравнению с их равновесной концентрацией при температурах 550–600°C. Тем не менее при формировании центров, ответственных за *D*-линию, нельзя полностью исключить роль фоновых примесей, так как в случае СТЗ использовались менее чистые исходные компоненты.

Появление полосы в районе ~ 1.25 эВ (*Z*-линия) характерно для текстурированного CdTe, синтезированного из паровой фазы [10,11]. Несмотря на большую глубину залегания связанных с ней электронных состояний, соответствующие центры качественно отличаются от дефектов, ответственных за *D*-линию. В частности, как видно из рис. 2, *Z*-линия характеризуется низкой величиной электрон-фононного взаимодействия, что не типично для глубоких состояний, образованных точечными дефектами. Кроме того, относительная интенсивность этой линии меняется при возбуждении различных областей текстуры. В работе [10] на основе сопоставления спектров НФЛ, фотопроводимости и температурной зависимости проводимости высокочистого крупнозернистого CdTe *Z*-линия была приписана протяженным дефектам, связанным с двойникованием. При такой интерпретации изменение относительной интенсивности *Z*-линии связано, по-видимому, с разным доминирующим направлением роста кристаллитов в текстуре. Известно, что при росте вдоль направления [111] образование двойников существенно облегчается, в то время как при росте вдоль [100] и [110] образование двойников подавляется [12]. Отметим, что такая интерпретация не противоречит результатам анализа ростовой поверхности исследуемых текстур, проведенного с помощью растровой электронной микроскопии. В кристаллитах действительно наблюдалось неоднородное двойникование со средним расстоянием между двойниками от ~ 0.5 до ~ 50 мкм. Тем не менее для надежной идентификации *Z*-линии необходимы дальнейшие исследования, так как альтернативным источником центров соответствующих электронных состояний могут быть границы зерен.

3.2. Краевая фотолюминесценция

На рис. 3 приведены спектры НФЛ в краевой области, характерные для отобранных текстур. Во всех спектрах регистрируется сравнительно интенсивная экситонная люминесценция, излучение донорно-акцепторных пар (DA) и излучение, которое определяется рекомбинацией дырок, локализованных на акцепторных уровнях со свободными электронами ($e-A$). Для большинства линий люминесценции хорошо разрешаются фоновые

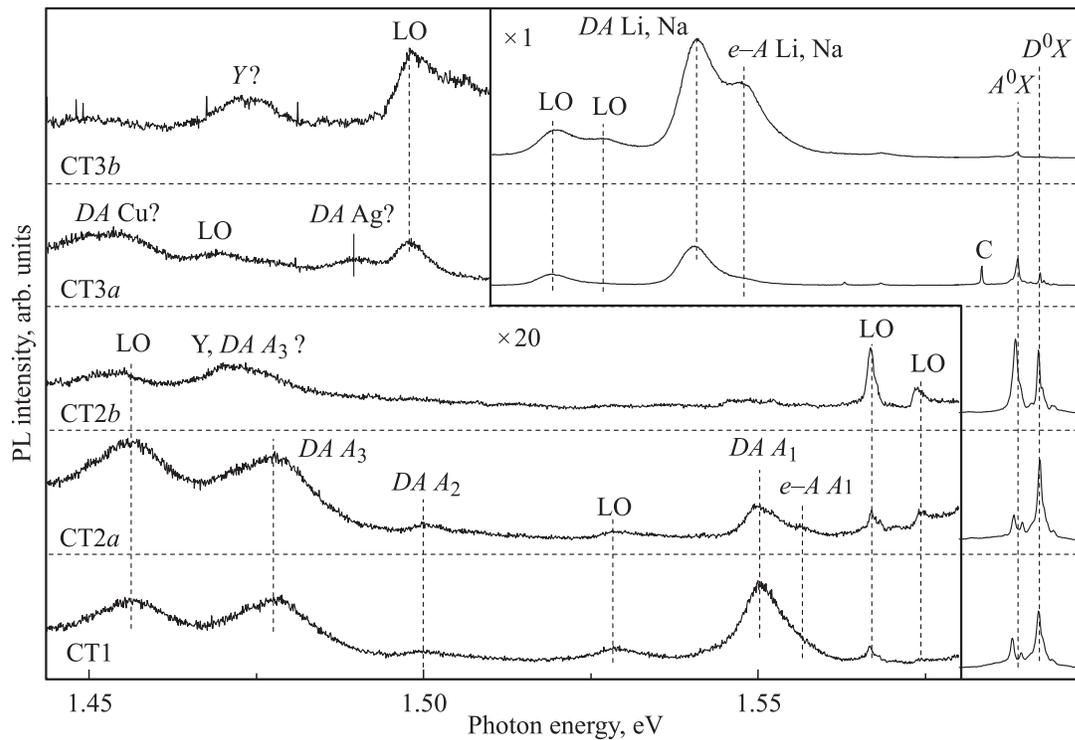


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции исследуемых текстур вблизи края собственного поглощения. Температура 5 К, плотность мощности возбуждения ~ 0.1 Вт/см².

повторения с участием продольных оптических (LO) фононов.

Для переходов вблизи экситонного резонанса энергия фононов, участвующих в фононных повторениях, составляет 21.19 ± 0.03 мэВ, что в пределах погрешности совпадает с энергией продольного оптического фонона, соответствующего центру зоны Брюллиана в ненапряженном CdTe [13]. Отсутствие значительных напряжений в кристаллической решетке подтверждается также положением дна экситонной зоны 1.5955 ± 0.0003 эВ, оцененным на основе анализа 1-LO фононного повторения свободного экситона. Полученная величина находится в прекрасном согласии с литературным значением 1.59565 эВ, типичным для ненапряженных монокристаллов [14]. В связи с перечисленными выше аргументами для анализа экспериментальных данных будут использованы параметры кристаллической решетки, характерные для монокристаллов CdTe [15].

Из рис. 3 следует, что при сравнительно низких накачках спектры НФЛ текстур СТЗ определяются излучением мелких водородоподобных акцепторов с энергией активации 58 ± 1 мэВ. Об этом свидетельствует появление в спектрах $e-A$ переходов в районе 1.548 эВ и излучение DA пар с красной границей бесфононного перехода 1.534 эВ. Доминирующая роль мелких акцепторов и доноров подтверждается также наличием соответствующих линий связанных экситонов (СЭ) (рис. 4).

Как видно из рис. 3, в спектрах НФЛ СТ3а и СТ3б отчетливо регистрируются линии СЭ в районе 1.5929

и 1.5895 эВ. Первая из них совпадает по своему спектральному положению с основной линией излучения экситонов, локализованных на нейтральных донорах (D^0X) в монокристаллическом CdTe [16]. Максимум интенсивности второй линии отличается от спектрального положения основных линий СЭ на известных в CdTe водородоподобных акцепторах (Li_{Cd} , Na_{Cd} , P_{Te}) на 0.2–0.3 мэВ [13]. Тем не менее, так как это различие близко к аппаратной погрешности 0.15 мэВ, с которым удастся определить абсолютную величину спектрального положения, аккуратный анализ данного расхождения затруднителен.

В спектре НФЛ кристалла СТ3а (рис. 4) регистрируется сравнительно интенсивная линия экситонно-примесного комплекса в районе 1.5842 эВ (С-линия). В виде слабой особенности эта линия проявляется также в спектрах НФЛ большинства других текстур. В литературе С-линия приписывается изоэлектронному дефекту, симметрия которого ниже чем дитригональная пирамидальная (C_{3v}) [6,17]. Корреляция относительной интенсивности С-линии с недостатком Cd при росте сильно легированных (индием) эпитаксиальных пленок позволила авторам [6] приписать соответствующий дефект комплексу $In_{Cd}-V_{Cd}-In_{Cd}$. Очевидно, что для исследуемых кристаллов такая интерпретация исключается по двум причинам. С одной стороны, концентрация индия в исходных компонентах достаточно мала — индий заведомо не является доминирующей фоновой примесью. С другой стороны, ввиду подавления диффу-

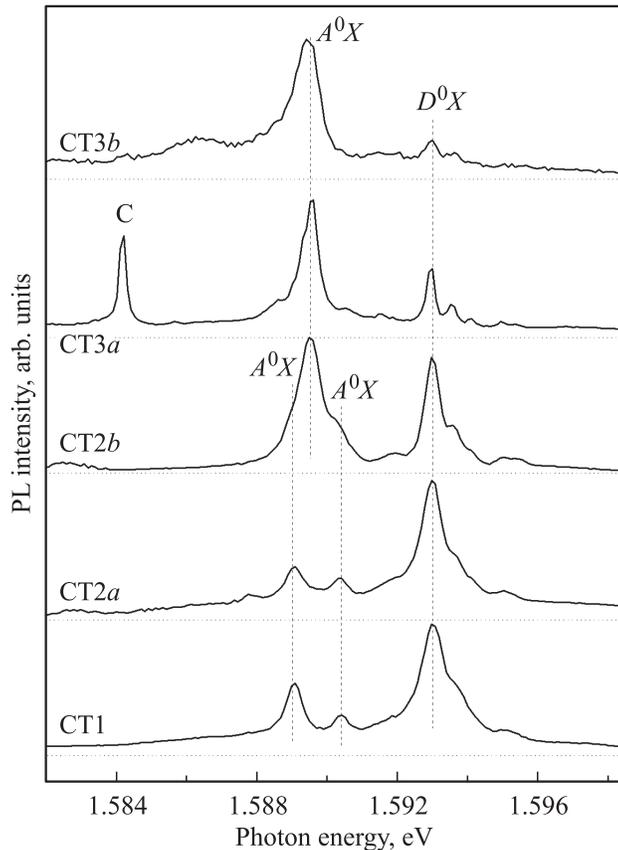


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции исследуемых текстур вблизи дна экситонной зоны, нормированные на максимум интенсивности. Температура 5 К, плотность мощности возбуждения ~ 0.1 Вт/см².

зионных процессов в условиях быстрой кристаллизации при сравнительно низких температурах, образование комплексного дефекта, состоящего из 3 компонент, является мало вероятным. Тем не менее полученные результаты подтверждают связь *C*-линии с собственными точечными дефектами кадмиевой подрешетки, так как рост текстуры *CT3b* происходил при значительном избытке теллура.

В длинноволновой части спектра *CT3b* проявляются также *DA* пары с участием более глубоких акцепторов, предположительно Cu_{Cd} и Ag_{Cd} . Тем не менее их интенсивность в среднем на 1.5–2 порядка ниже интенсивности *e–A* и *DA* линий, связанных с водородоподобными акцепторами. Кроме того, в данном спектральном диапазоне регистрируется слабое дислокационное излучение, представленное так называемой *Y*-линией [8,11]. Относительная интенсивность этой линии меняется при возбуждении различных областей текстуры. Как и в случае *Z*-линии, наблюдаемая неоднородность излучения связана предположительно с изменением концентрации, а также типа протяженных дефектов при росте кристаллов вдоль различных кристаллографических направлений. Отметим, что в случае *ZnTe*, выращенного из

паровой фазы, интенсивность *Y*-линии коррелировала со средней плотностью двойниковых границ [18].

Неожиданным результатом проведенных исследований является радикально иной (по сравнению с текстурами *CT1*, *CT2*, полученных из более чистых исходных компонент. Как видно из рис. 3, в спектрах НФЛ этих кристаллов регистрируется по крайней мере три бесфононных перехода с максимумами в районе 1.55, 1.50 и 1.48 эВ. Ранее на основе анализа спектров селективной НФЛ аналогичных текстур эти переходы были приписаны излучению примесных *DA* пар, находящихся во внешнем электрическом поле [8]. Тем не менее такая интерпретация не позволяет объяснить ряд особенностей, наблюдаемых в спектрах НФЛ при повышенных температурах. Как следует из результатов измерений температурных зависимостей спектров НФЛ при низких накачках, каждая из перечисленных полос определяется излучением *DA* пары с участием акцепторов, имеющих нестандартную энергию активации. Излучение, связанное с обычными примесными акцепторами, регистрируется лишь как слабое плечо в районе ~ 1.545 эВ.

Другой особенностью текстур *CT1* и *CT2* является существенное возрастание относительной интенсивности линий, связанных с нейтральными донорами. В частности, в двух нижних спектрах на рис. 3 и 4 интенсивность линии D^0X в несколько раз превышает суммарную интенсивность линий *CЭ* на нейтральных акцепторах, что находится в согласии с электронной проводимостью текстур *CT1* (см. таблицу). Результаты измерений спектров НФЛ при селективном возбуждении [8] указывают на чисто примесный характер этих доноров и исключают их возможную связь с собственными точечными дефектами. Последовательный анализ экситонного излучения, связанного с акцепторными состояниями в текстурах *CT1* и *CT2a*, оказывается более сложным. Как видно из рис. 4, в этих текстурах отчетливо регистрируются линии *CЭ* с максимумами в районе 1.5891 и 1.5904 эВ. Первая из них близка по своему спектральному положению к излучению *CЭ* на водородоподобных акцепторах (~ 1.5892 эВ) [13]. Тем не менее ввиду низкой интенсивности линий *e–A* и *DA* переходов, относящихся к этим акцепторам, такая интерпретация носит предварительный характер. Появление сравнительно коротковолновых линий *CЭ* на нейтральных акцепторах с энергией кванта 1.5901–1.5906 эВ наблюдалось в монокристаллах *CdTe*, легированных серебром [19] и алюминием [20], а также в нелегированных гомозитаксиальных слоях *CdTe*, полученных с помощью МЛЭ [4]. Несмотря на различие деталей интерпретации в каждой из работ [4,19,20], эти линии приписывались комплексным акцепторам с энергией активации, меньшей, чем у водородоподобных акцепторов в *CdTe*. Учитывая, что в спектрах НФЛ на рис. 4 проявляется только один акцептор с низкой энергией

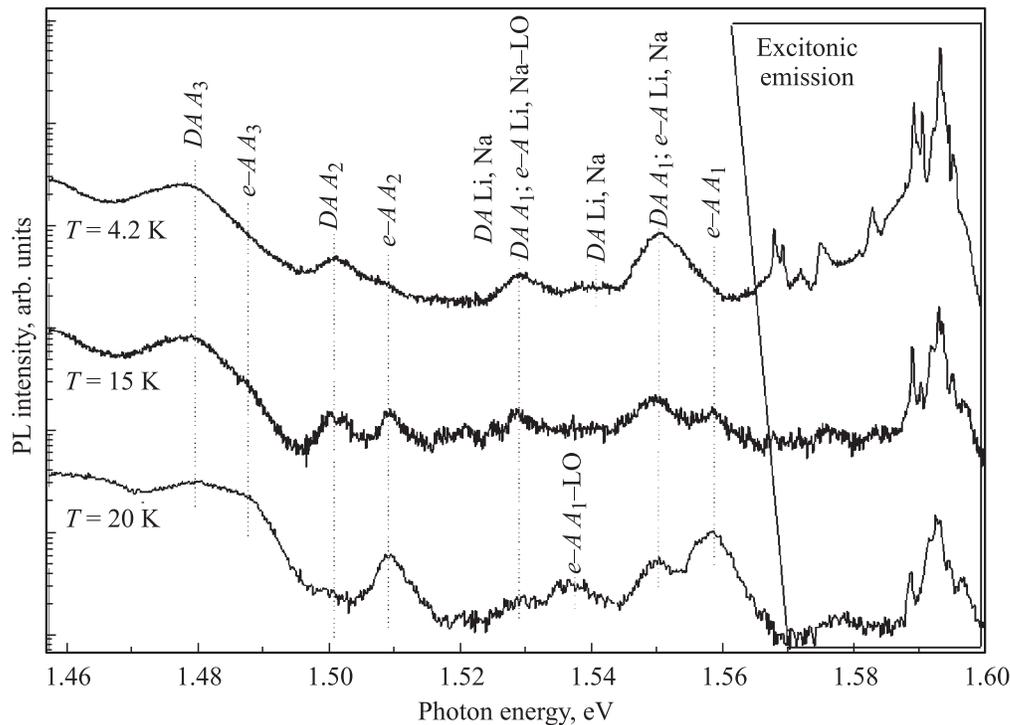


Рис. 5. Температурная зависимость спектров фотолуминесценции текстуры СТ1, демонстрирующая термическую ионизацию мелких донорных центров.

активации — A_1 , можно предположить, что линия СЭ в районе 1.5904 эВ определяется именно этим акцептором. К сожалению, n -тип проводимости текстур СТ1 и СТ2а не позволяет разрешить двухдырочные переходы, относящиеся к линиям СЭ в районе 1.5891 и 1.5904 эВ даже при селективном возбуждении, что затрудняет их надежную интерпретацию.

3.3. Акцепторные центры в текстурах n -типа

Применение достаточно низких накачек в сочетании с повышенными температурами позволяет подавить экситонные каналы рекомбинации и добиться термодинамического равновесия в системе экситонов и неравновесных носителей заряда. Данный факт в ряде случаев существенно облегчает интерпретацию спектроскопических данных, относящихся к простейшим оптическим переходам с участием доноров и акцепторов. Температурная зависимость спектров НФЛ текстуры СТ1 при низких плотностях возбуждения приведена на рис. 5. Как видно, при увеличении температуры наблюдается качественно схожая трансформация полос, относящихся к разным DA парам: с коротковолновой стороны каждой из DA полос возникает новая линия, максимум которой отстоит от ее красной границы на ~ 15 мэВ. Естественным объяснением такой трансформации спектров является температурная ионизация донорных примесей, приводящая к подавлению излучения DA пар и возгоранию линий, связанных с $e-A$ переходами. Из-за низкой концентрации фоновых примесей в исследуемых кри-

сталлах этот эффект наблюдается уже при сравнительно небольших термических энергиях, примерно на порядок меньших энергии активации (14 мэВ) водородоподобных доноров в CdTe.

Если распределение электронов по энергиям описывается эффективной температурой, форму линии $e-A$ перехода можно приближенно описать следующим выражением:

$$S(\hbar\omega) = (\hbar\omega - E_G + E_A)^{1/2} \exp[(E_G - E_A - \hbar\omega)/kT_e], \quad (1)$$

в котором T_e — эффективная температура электронов, k — постоянная Больцмана, E_A — энергия активации акцептора и E_G — ширина запрещенной зоны. Вследствие сравнительно небольшой энергии активации водородоподобных доноров в CdTe, на коротковолновый край $e-A$ перехода накладывается излучение близко расположенных DA пар ($R_{DA} < 10$ нм). Кроме того, при $\hbar\omega \sim E_G - E_A$ дополнительное искажение формы линии может быть вызвано вкладом от слабо локализованных электронов (более точная формула должна учитывать изменения трехмерной плотности состояний, вызванные флуктуациями потенциала). Из приведенных выше соображений следует, что наиболее реалистичная оценка E_A достигается с помощью аппроксимации коротковолновой части $e-A$ полос формулой (1).

Аппроксимация экспериментальных данных формулой (1) приведена на рис. 6. Наблюдаемое сохранение наклона коротковолнового крыла для различных линий подтверждает связь каждой из них с $e-A$ переходами.

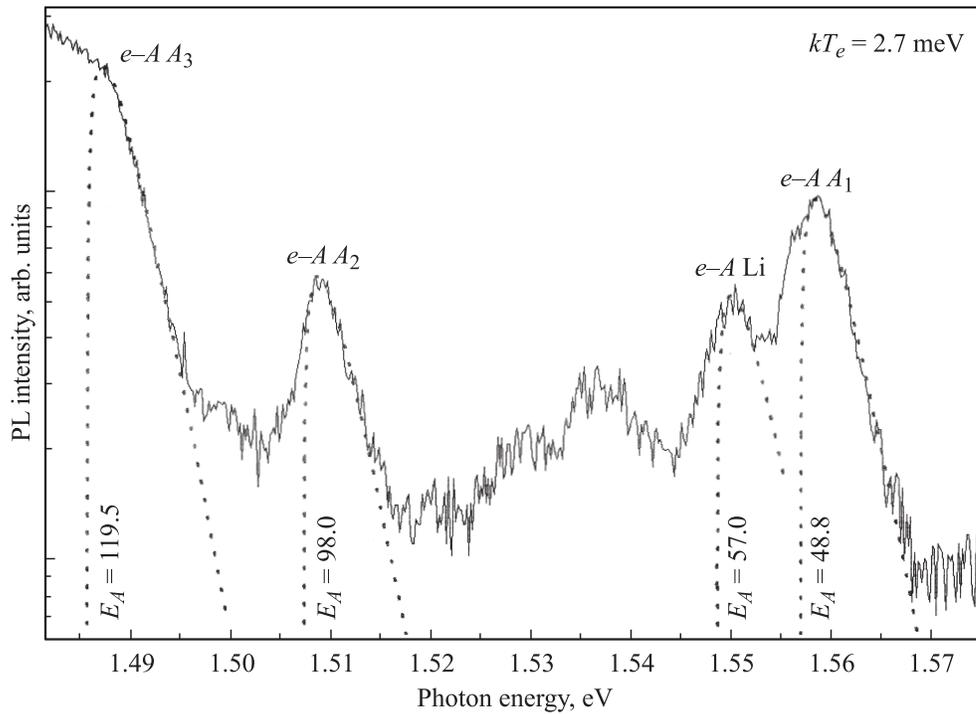


Рис. 6. Аппроксимация $e-A$ переходов, наблюдаемых при температуре 20 К, формулой (1). Температура электронной подсистемы 2.7 мэВ.

Энергии активации акцепторов, оцененные на основе приведенной аппроксимации, составляют 48.5 (A_1), 57.0 (Li, Na), 98.0 (A_2) и 119.5 (A_3) соответственно при эффективной температуре электронов $kT_e \sim 2.7$ мэВ. Погрешность при вычислении энергии активации определяется, по-видимому, степенью отклонения распределения электронов от равновесного и связанного с ним сдвига максимума $e-A$ переходов. Эта величина может быть оценена как $(kT_e - kT)/2 \sim 0.5$ мэВ, где $T = 20$ К — температура решетки. Погрешность для водородоподобных акцепторов несколько выше из-за наложения на соответствующий $e-A$ переход более интенсивной коротковолновой линии. Отметим, что доминирующий в спектрах на рис. 6 акцептор A_3 близок по энергии активации к так называемому А-центру, который в литературе приписывается комплексу с участием донора и вакансии [21,22]. Тем не менее в исследуемом случае такая интерпретация носит предварительный характер.

4. Заключение

Реализован рост крупнозернистого CdTe из паровой фазы исходных компонентов в существенно неравновесных условиях. Несмотря на сравнительно большую скорость роста (~ 1 мкм/с), основные параметры, характеризующие решетку и зонную структуру зерен, близки к литературным значениям для монокристаллического CdTe.

Показано, что в зависимости от конкретных условий роста зёрна могут иметь как p -, так и n -тип проводи-

мости. Сравнение и анализ спектров НФЛ полученных текстур позволяют заключить, что наблюдаемые изменения проводимости связаны в первую очередь с разным составом мелких примесных центров. Для материала p -типа краевое излучение определяется водородоподобным акцептором с энергией активации 58.0 ± 1.0 мэВ. В спектрах НФЛ кристаллов n -типа доминирует излучение экситонов, связанных на нейтральных донорах. Все наблюдаемые доноры представляют собой примеси замещения кадмиевой или теллуровой подрешеток.

Неожиданным результатом проведенных исследований является нестандартный набор акцепторных центров, проявляющихся в текстурах n -типа. Помимо водородоподобных акцепторов во всех исследуемых текстурах n -типа проявляются по крайней мере три акцептора с энергиями активации 48.5 ± 0.5 , 98.0 ± 0.5 и 119.5 ± 0.5 мэВ. Полученные величины не характерны для стандартных акцепторных состояний, образованных с участием примесей замещения.

Для всех текстур удастся зарегистрировать два типа глубоких электронных состояний, ответственных за появление в спектрах люминесценции полос в районе 1.20–1.27 и 0.85–1.19 эВ. Первый тип относится к протяженным дефектам, предположительно связанным с двойникованием. Второй тип может быть приписан сильно локализованным состояниям, образованным с участием собственных точечных дефектов. Интенсивность люминесценции, связанной с этими состояниями, возрастает для текстур, полученных в избытке теллура. Отклонение стехиометрии в сторону избытка теллура

приводит также к увеличению концентрации изоэлектронных центров с пониженной симметрией (ниже C_{3V}). Подавление диффузионных процессов в условиях быстрой кристаллизации при низких температурах исключает участие двух и более примесей при образовании всех перечисленных выше дефектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 08-02-01019а, 09-02-01425-а), ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (Г.К. № П419) и грантом президента РФ для поддержки молодых ученых кандидатов наук РФ МК-64564.2010.2.

Список литературы

- [1] Su-Huai Wei, S.B. Zhang. Phys. Rev. B, **66**, 155 211 (2002).
- [2] Su-Huai Wei, S.B. Zhang. Phys. Status Solidi B, **229** (1), 305 (2002).
- [3] C.B. Davis, D.D. Allred. Phys. Rev. B, **47**, 13 363 (1993).
- [4] W. Ossau, T.A. Kuhn, R.N. Bicknell-Tassius. J. Cryst. Growth, **101**, 135 (1990).
- [5] J.M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, J.P. Gaillard, A. Million, C. Fontaine. J. Cryst. Growth, **72**, 220 (1985).
- [6] L. Worschech, W. Ossau, G. Landwehr. Phys. Rev. B, **52**, 19, 13 965 (1995).
- [7] S.A. Medvedev, Yu.V. Klevkov. Brevet (France) № 2782932, 24.11.2000.
- [8] V. Bagaev, V. Krivobok, Yu. Klevkov, A. Shepel, E. Onishchenko, V. Martovitsky. Phys. Status Solidi C, **7**(6), 1470 (2010).
- [9] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель. ФТТ, **53** (2011).
- [10] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель. ФТТ, **52**, 37 (2011).
- [11] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, **42**, 536 (2008).
- [12] Ю.В. Клевков, В.П. Мартовицкий, В.С. Багаев, В.С. Кривобок. ФТП, **40**, 153 (2006).
- [13] E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, N. Magnea. Phys. Rev. B, **30** (6), 3344 (1984).
- [14] J.C. Merle, R. Sooryakumar, M. Cardona. Phys. Rev. B, **30**, 3261 (1984).
- [15] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Springer, 1999) v. **41B**, p. 376.
- [16] M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat. Phys. Rev. B, **41** (17), 12 035 (1990).
- [17] S. Seto, K. Suzuki, M. Adachi, K. Inabe. Physica B, **302–303**, 307 (2001).
- [18] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, В.П. Мартовицкий, В.В. Зайцев, С.Г. Черноок, Е.Е. Онищенко. ФТТ, **50**, 774 (2008).
- [19] B. Monemar, E. Molva. Phys. Rev. B, **32**, 6554 (1985).
- [20] S.H. Song, J. Wang, Y. Ishikawa, S. Seto, M. Isshiki. J. Cryst. Growth, **237–239**, 1726 (2002).
- [21] A.Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, J. Piqueras. Appl. Phys. Lett., **69**, 3510 (1996).
- [22] W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer. Phys. Rev. B, **51** (16), 10 619 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

Photoluminescence of crystalline CdTe grown under the strong deviation from thermodynamic equilibrium

V.S. Bagaev, Yu.V. Klevkov, S.A. Kolosov,
V.S. Krivobok, E.E. Onishchenko, A.A. Shepel

Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract Undoped polycrystalline cadmium telluride synthesized by rapid crystallization from the vapor phase at temperatures 420–600°C has been studied using low-temperature photoluminescence and electro-physical measurements. Despite a relatively high growth rate (up to 1 μm/s) the main parameters characterizing the lattice and band diagram are very close to those published in the literature for monocrystalline CdTe. At the same time conductivity type of the crystals are mainly determined by hydrogen-like donors and acceptors related to background impurities. Compensating acceptor with unusual activation energies 48.5 ± 0.5, 98.0 ± 0.5 and 119.5 ± 0.5 meV have been revealed in *n*-type polycrystalline material. It is shown that for the crystals being studied the low growth temperature in combination with tellurium excess result in the sharp enhancement of emission related to the deep levels and low-symmetry isoelectronic defect complexes.