

# Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te

© Л.А. Косяченко<sup>¶</sup>, В.М. Склярчук, О.В. Склярчук, О.Л. Маслянчук

Черновицкий национальный университет,  
58012 Черновцы, Украина

(Получена 15 марта 2011 г. Принята к печати 21 марта 2011 г.)

Оптическими методами определена ширина запрещенной зоны  $E_g$  кристаллов CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te, а также ее температурная зависимость. Это мотивировано значительной разноречивостью литературных данных, затрудняющих интерпретацию и расчет характеристик детекторов X- и  $\gamma$ -излучения на основе этих материалов ( $E_g = 1.39\text{--}1.54$  и  $1.51\text{--}1.6$  эВ для CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te соответственно). Используемая методика определения  $E_g$  проанализирована с точки зрения влияния факторов, приводящих к неточностям определения ее значения. Измерения проведены на хорошо очищенных и совершенных образцах. Полученные данные для CdTe ( $E_g = 1.47\text{--}1.48$  эВ) и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te ( $E_g = 1.52\text{--}1.53$  эВ) при комнатной температуре существенно сужают интервал точности определения значений  $E_g$ .

## 1. Введение

Еще в 1960-е годы была доказана возможность создания на основе CdTe детекторов рентгеновского и  $\gamma$ -излучения спектрометрического типа [1]. Благодаря большому по сравнению с кремнием атомному номеру (48/52 для CdTe и 14 для Si) спектральный диапазон детекторов на основе CdTe расширен в высокоэнергетическую область регистрируемых квантов, а более широкая запрещенная зона обеспечивает работу без криогенного охлаждения [1]. В начале 1990-х годов было показано, что кристаллы твердого раствора Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te, содержащего 5–10% ZnTe, структурно более совершенны, а удельное сопротивление на 1–2 порядка больше при 300 К по сравнению с CdTe [2]. В настоящее время CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te являются основными материалами для детекторов рентгеновского и  $\gamma$ -излучения, широко применяемых в науке, технике, медицине и других областях.

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  является ключевым параметром любого полупроводника, а в случае CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te параметром, в значительной степени определяющим важнейшие характеристики детекторов рентгеновского и  $\gamma$ -излучения, каковыми являются энергетическая разрешающая способность, средняя энергия ионизации, темновой ток и другие. При интерпретации характеристик CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te совершенно необходимо также знание температурного изменения  $E_g$ . Однако данные о величине  $E_g$  для этих материалов, полученные разными авторами, начиная с 1950-х годов до настоящего времени, значительно различаются.

Еще в 1955 г. Бьюбом из спектров фотопроводимости в интервале 90–400 К была определена температурная зависимость ширины запрещенной зоны кристаллов CdTe в виде  $E_g = 1.52 - 3.6 \cdot 10^{-4}T$  эВ/К, что соответствует  $E_g = 1.412$  эВ при 300 К [3]. Исходя из модели *непрямых* межзонных переходов в CdTe было получено меньшее значение  $E_g = 1.39$  эВ (290 К) [4]. В работе Кардоны приведено значение  $E_g = 1.49$  эВ

при 300 К [5]. Довольно часто для CdTe встречается величина  $E_g = 1.44$  эВ при 300 К [6–9], но и значения 1.46 эВ [10–12], 1.474 эВ [13,14], 1.49 [15], 1.51 эВ [16–18] и даже 1.54 эВ [19] также приводятся. Значение  $E_g$  для кристаллов Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te при 300 К находятся в основном в пределах от 1.51 до 1.58 эВ [6,8,10–19].

Авторы работы [20] со ссылкой на [21,22] предлагают при расчетах использовать обобщающую формулу, описывающую зависимость ширины запрещенной зоны Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te как от содержания Zn, так и от температуры  $T$ :

$$E_g(x, T) = E_0 + a_1x + a_2x^2 - \frac{a_3T^2}{a_4 + T}, \quad (1)$$

где  $a_1 = 0.38$  эВ,  $a_2 = 0.463$  эВ,  $a_3 = 4.5 \cdot 10^{-4}$  эВ/К.

Для CdTe ( $x = 0$ ) и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te при 300 К формула (1) дает значения  $E_g = 1.534$  эВ и 1.577 эВ соответственно. Как видно, эти значения соответствуют *верхним пределам* разброса величин  $E_g$  для CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te, приведенным в литературе. Вызывает сомнение отсутствие в формуле (1) зависимости температурного коэффициента запрещенной зоны от содержания цинка, поскольку, как известно, в твердых растворах на основе CdTe температурный коэффициент может сильно зависеть от  $x$  [23].

Как уже выше отмечалось, столь значительный разброс значений ширины запрещенной зоны CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te усложняет физическую интерпретацию результатов эксперимента, создает проблемы при проведении расчетов оптических, электрических, фотоэлектрических и других характеристик этих распространенных материалов.

Далее приведены результаты определения ширины запрещенной зоны кристаллов CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te и ее температурной зависимости, полученные из измерений оптического пропускания образцов, т.е. с использованием методики, всегда рассматриваемой как одной из основных в физике полупроводников. Описанию результатов измерений и их обработке предшествует анализ

<sup>¶</sup> E-mail: lakos@chv.ukrpost.net

возможных неточностей определения  $E_g$ , которые обусловлены особенностями энергетической структуры рассматриваемых полупроводников, наличием экситонных состояний, статистическим распределением электронов и дырок в зонах, приближениями теории возмущений при нахождении вероятности межзонного оптического перехода, участием как разрешенных, так и запрещенных прямых переходов.

## 2. Анализ используемой методики определения ширины запрещенной зоны

Ширина запрещенной зоны определялась из измерений оптического пропускания плоскопараллельных пластин CdTe и  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  с использованием дифракционного монохроматора с галогенной лампой накаливания в качестве источника излучения. Измерения пропускания проводились на участке энергии фотонов  $h\nu$ , близких к  $E_g$ , где коэффициент поглощения  $\alpha$  при увеличении  $h\nu$  быстро возрастает на несколько порядков (край поглощения). Важным достоинством используемой методики является то, что значение ширины запрещенной зоны определяется *участком кривой поглощения*, т.е. на множестве экспериментальных значений оптического пропускания, а не по положению максимума или какой-то особенности на кривой фотолюминесценции, отражения и т.п.

Анализ неточностей в определении  $E_g$  начнем с того, что для измерений использовались чистые, практически с собственной проводимостью кристаллы CdTe и  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ , используемые для изготовления детекторов рентгеновского и  $\gamma$ -излучения. Для таких материалов оптические переходы с участием энергетических уровней в запрещенной зоне (примесей и дефектов), как и внутризонные переходы, связанные с поглощением свободными носителями заряда, можно игнорировать, особенно с учетом того, что для нахождения  $E_g$  используется интервал  $\alpha > 250\text{--}350\text{ см}^{-1}$ .

Ход кривой поглощения  $\alpha(h\nu)$  в области длинноволнового края непосредственно связан со структурой энергетического спектра электрона вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Как известно, при оптических электронных переходах должен выполняться не только закон сохранения энергии, но и квазиимпульса, т.е. квазиимпульс конечного состояния системы „электрон-дырка“ должен равняться векторной сумме квазиимпульса начального состояния и импульса фотона. Имея в виду край поглощения, необходимо учитывать тот факт, что в принципе межзонные переходы могут совершать любые электроны, в том числе и обладающие квазиимпульсом (волновым вектором  $\mathbf{k}$ ), близким к нулю. Однако число электронов в окрестности  $\mathbf{k} = 0$  невелико, поскольку в этой области плотность состояний в зонах разрешенных энергий мала. Поэтому волновой вектор электрона, появившегося в зоне проводимости

при поглощении фотона, можно оценить, исходя из того, что основную роль в оптических переходах играют носители заряда, энергия которых близка к средней тепловой энергии, т.е. величину  $k$  можно найти из соотношения  $\hbar^2 k^2 / 2m_n = k_B T$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $m_n$  — эффективная масса электрона. Принимая для оценки эффективную массу  $m_n$  равной массе электрона в вакууме, при 300 К получаем  $k \approx 10^7\text{ см}^{-1}$ . Волновой вектор фотона  $2\pi/\lambda$  при  $\lambda = 1\text{ мкм}$  равен  $10^5\text{ см}^{-1}$ , т.е. *намного меньше* волнового вектора электрона (это справедливо для всей видимой и тем более для инфракрасной областей спектра). Мы приходим к известному положению, что при межзонном оптическом переходе импульсом фотона можно пренебречь, т.е. волновой вектор электрона практически не изменяется, другими словами, возможны только *прямые (вертикальные)* межзонные переходы.

Разумеется, это правило отбора касается только *прямозонных* полупроводников (подобных CdTe и  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ ), у которых максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены при одинаковом значении  $\mathbf{k}_0$  (в одной и той же точке зоны Бриллюэна). Если это не так (как, например, в Ge или Si), то в соответствии со сказанным выше поглощение фотонов с энергией, близкой к *минимальному* энергетическому расстоянию между зонами (ширине запрещенной зоны), становится невозможным. На самом деле такие *непрямые* переходы со значительным изменением волнового вектора происходят, а закон сохранения импульса выполняется благодаря участию „третьего“ тела (фонона, атома примеси), что, однако, значительно уменьшает вероятность процесса поглощения. Конечно, в прямозонном полупроводнике непрямые переходы тоже происходят, но в области  $h\nu \geq E_g$  они себя практически не обнаруживают вследствие значительно меньшей вероятности.

Квантово-механическое рассмотрение вероятности межзонного оптического перехода электрона основывается на теории возмущений, когда оператор энергии электрона в поле световой волны составляет небольшую добавку к гамильтониану электрона в кристалле при отсутствии возмущения. Это допущение вполне применимо при условиях измерения оптического пропускания с использованием лабораторных источников света со сплошным спектром (а не мощных лазеров), когда напряженность электрического поля световой волны очень мала по сравнению с напряженностью внутрикристаллического поля.

Отметим также, что обычно используемые приближения теории возмущений справедливы для не слишком широкого интервала энергии фотонов, что для края поглощения вполне применимо, где коэффициент поглощения стремительно возрастает от минимальных значений до максимально достижимого уровня в интервале энергии фотонов не шире 0.01–0.02 эВ. По этой же причине при выводе выражений для коэффициента поглощения можно принять параболический закон дисперсии в зоне проводимости и валентной зоне.

Квантово-механический расчет с оговоренными приближениями приводит к следующему выражению для зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона [24]:

$$\alpha(h\nu) = K \frac{m_r^{3/2} |p_{vc}|^2}{nh\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности,  $m_r = m_n m_p / (m_n + m_p)$  — приведенная эффективная масса электрона и дырки,  $n$  — показатель преломления,  $p_{vc}$  — матричный элемент межзонного перехода электрона ( $v \rightarrow c$  перехода)

$$p_{vc} = \int \psi_c^* e x_i \psi_v d^3x, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3)$$

который определяется свойствами волновых функций электрона в валентной зоне  $\psi_v$  и зоне проводимости  $\psi_c$ . Значение матричного элемента  $p_{vc}$  зависит от свойств симметрии волновых функций  $\psi_v$  и  $\psi_c$ . Если четность волновых функций в валентной зоне и зоне проводимости одна и та же, межзонные переходы называют *прямыми разрешенными*, а если разной — *прямыми запрещенными*.

Ввиду узости интервала энергии фотонов на участке края поглощения можно, не допуская заметной ошибки, игнорировать зависимость  $p_{vc}$  от  $h\nu$ , а также влияние  $h\nu$  в знаменателе выражения (2) на ход  $\alpha(h\nu)$ , и тогда зависимость  $\alpha$  от  $h\nu$  для прямых разрешенных переходов можно представить в виде

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $\alpha_0$  — коэффициент, который можно считать независимым от  $h\nu$ .

При прямых запрещенных переходах матричный элемент  $p_{vc}$ , рассчитанный с использованием формулы (3) в первом приближении, равен нулю, и для нахождения  $p_{vc}$  прибегают к следующему приближению теории возмущений, а именно в разложении  $p_{vc}$  по степеням  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ :

$$p_{vc}(\mathbf{k}) = p_{vc}(\mathbf{k}_0) + \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} p_{vc}(\mathbf{k}) \right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) + \dots \quad (5)$$

используют *второе* слагаемое (которым при разрешенных переходах пренебрегают). В этом случае зависимость  $\alpha$  от  $h\nu$  приобретает иной вид (по-прежнему для „стандартных“ параболических зон в отсутствие вырождения):

$$\alpha(h\nu) = \alpha'_0 (h\nu - E_g)^{3/2}, \quad (6)$$

где  $\alpha'_0$  — новый коэффициент, который также можно считать независимым от  $h\nu$ .

При вычислении коэффициента поглощения в общем случае необходимо учитывать принцип Паули и веро-

ятности заполнения начального и конечного состояний электрона. Формулы (4) и (6) получены при условии, что состояния в валентной зоне полностью заполнены, а в зоне проводимости — пусты. Такое упрощение вполне применимо к полуизолирующим кристаллам CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te, используемым в детекторах, так как концентрации электронов и дырок в зонах дозволённых энергий на много порядков ниже по сравнению с плотностями состояний в них (чего нельзя сказать о низкоомных, а тем более полупроводниках с вырожденным электронным газом).

Следует также иметь в виду, что при энергиях фотона, близких к  $E_g$ , электрон и дырка испытывают кулоновское взаимодействие, поэтому необходимо учитывать экситонные состояния (для возбуждения экситона требуется энергия, чуть меньшая  $E_g$ ), что также не рассматривалось при выводе формул (4) и (6). Однако, если  $h\nu - E_g$  превышает боровскую энергию в кристалле  $m_r e^4 / 2\epsilon^2 h^2$ , такое взаимодействие можно игнорировать [25]. Исключая узкозонные полупроводники, боровская энергия составляет тысячные доли электронвольта, т.е. учет кулоновского взаимодействия электрона и дырки вносит относительно слабое отклонение от формул (4) и (6).

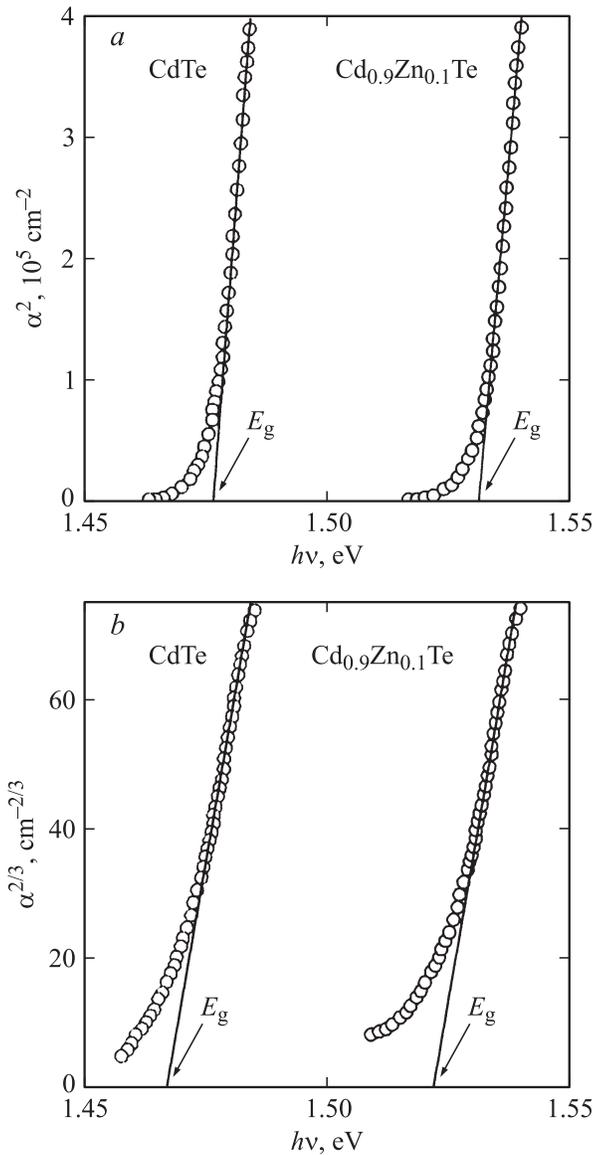
Таким образом, проведенный анализ показывает, что, не допуская заметных погрешностей, для определения ширины запрещенной зоны по краю поглощения исследуемых кристаллов CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te применимы формулы (4) и (6) для прямых разрешенных и запрещенных межзонных переходов, исключая участок энергии фотонов  $h\nu$  близких  $E_g$ , где коэффициент поглощения мал.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для измерений оптического пропускания использовались кристаллы CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te производства Acrorad Co., Ltd и выращенные в Materials Research Center at the Albert-Ludwig University of Freiburg. Содержание цинка в исследуемых образцах Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te соответствует значению  $x = 0.1$ . Удельное сопротивление CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te при комнатных температурах составляло  $(2-3) \cdot 10^9$  и  $(3-5) \cdot 10^{10}$  Ом·см соответственно.

Измерения проводились на тщательно полированных плоскопараллельных пластинах различной толщины, от 20 до 500 мкм. Как известно, механическая обработка поверхности может приводить к изменению оптических свойств кристалла [13]. Поэтому после полировки абразивом с размером зерен 0–0.1 мкм производилось химическое травление образцов с целью удаления поврежденного приповерхностного слоя (20–30 мкм).

На краю поглощения в области малых коэффициентов поглощения существенную роль могут играть многократные отражения внутри образца, поэтому для опти-



**Рис. 1.** Спектры поглощения CdTe и Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te вблизи  $h\nu = E_g$  при комнатной температуре, построенные в координатах, удобных для сопоставления с формулами (4) и (6) для разрешенных (a) и запрещенных (b) прямых межзонных переходов.

ческого пропускания  $T$  использовалась формула [26,27]:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (7)$$

где  $R$  — коэффициент от одной поверхности образца,  $d$  — толщина образца.

Решение (7) относительно  $\alpha$  имеет вид

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} \left[ 1 + \left[ 1 + \frac{4T^2 R^2}{(1-R)^4} \right]^{1/2} \right] \right\}. \quad (8)$$

На рис. 1, a и b приведены зависимости  $\alpha^2$  от  $h\nu$  и  $\alpha^{2/3}$  от  $h\nu$  в области края поглощения CdTe и Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te, найденные из экспериментальных спектров пропускания с использованием формулы (8) при комнатной температуре. Выбор координат обусловлен тем, что, исходя из предположения о разрешенных и запрещенных прямых переходах при  $h\nu \geq E_g$  это должно привести в соответствии с формулами (4) и (6) к линейным зависимостям. Как видно из рис. 1, a, при 300 К в предположении разрешенных переходов отсечки на оси энергии фотонов дают значение  $E_g = 1.478$  эВ для CdTe и 1.528 эВ для Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te. В предположении запрещенных переходов (рис. 1, b) линейная аппроксимация зависимостей  $\alpha^{2/3}$  от  $h\nu$  дает  $E_g = 1.467$  эВ для CdTe и 1.521 эВ для Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te. Найденные значения  $E_g$ , таким образом, при допущении запрещенных переходов примерно на 0.01 эВ меньше, чем для разрешенных переходов.

Как видно из рис. 1, a, на полученных зависимостях  $\alpha^2$  от  $h\nu$  имеются достаточно протяженные участки (исключая участки самых малых  $\alpha$ ), которые можно представить прямыми линиями как для CdTe, так и для Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te. Внимательное рассмотрение показывает, что экспериментальные зависимости  $\alpha^{2/3}$  от  $h\nu$  можно аппроксимировать прямыми линиями лишь приближенно (рис. 1, b). Фактически при увеличении  $h\nu$  на зависимостях  $\alpha^{2/3}$  от  $h\nu$  слабое сверхлинейное возрастание  $\alpha^{2/3}$  при малых  $h\nu$  сменяется слабым сублинейным возрастанием при повышенных  $h\nu$ . Сравнение результатов, приведенных на рис. 1, a и b, приводит к выводу, что край поглощения кристаллов CdTe и Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te формируется прямыми разрешенными, а не запрещенными межзонными электронными переходами. Это вывод подкрепляется сравнением абсолютных величин коэффициентов поглощения для двух типов рассматриваемых переходов.

Действительно, найденные из данных, приведенных на рис. 1, для CdTe параметры  $\alpha_0$  и  $\alpha'_0$ , фигурирующие в формулах (4) и (6), равны  $7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \text{ эВ}^{-1/2}$  и  $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \text{ эВ}^{-2/3}$  соответственно. Из этого следует, что при энергии фотонов на 0.02 эВ больше  $E_g$  (эти формулы справедливы при не слишком больших значениях разности  $h\nu - E_g$ ) коэффициент поглощения при прямых разрешенных переходах составляет  $990 \text{ см}^{-1}$ , а при запрещенных —  $850 \text{ см}^{-1}$ , т.е. коэффициенты поглощения для CdTe в этих двух случаях оказываются близкими по величине. Аналогичный результат получается и для Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te.

Такую ситуацию нельзя объяснить, основываясь на физических соображениях, так как по самому смыслу вероятность запрещенных переходов должна быть намного меньше, чем разрешенных переходов. Теоретический расчет с вполне приемлемыми упрощениями приводит

к следующим выражениям для  $\alpha_0$  и  $\alpha'_0$  [28]:

$$\alpha_0 = \frac{q^2(2m_r)^{3/2}}{nch^2m_n}, \quad (9)$$

$$\alpha'_0 = \frac{4}{3} \frac{q^2m_r^{5/2}}{nch^2m_n m_p h v^2}, \quad (10)$$

где  $q$  — заряд электрона;  $n$  — как и раньше, показатель преломления материала;  $c$  — скорость света в вакууме;  $m_r$  — приведенная масса электрона и дырки.

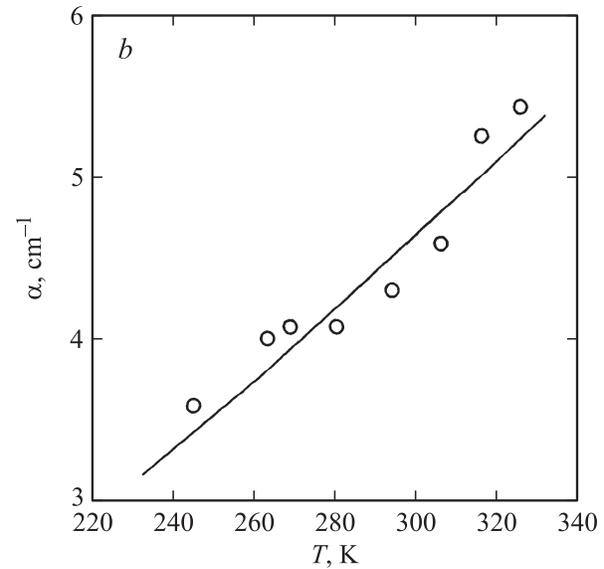
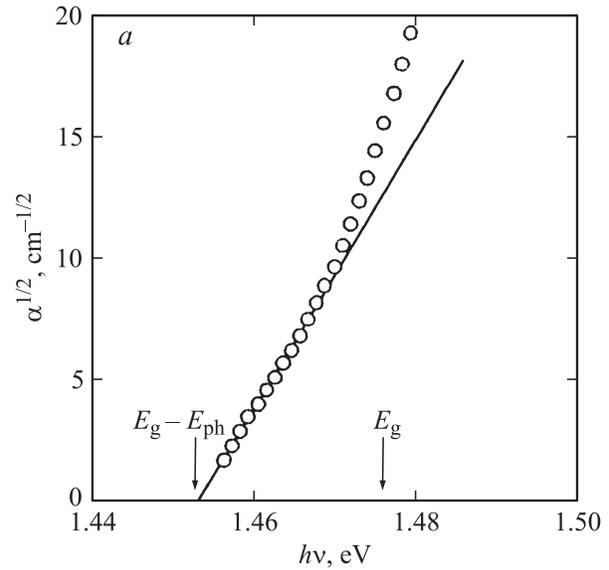
Принимая для CdTe  $n = 2.95$ ,  $m_n = 0.11m_0$ ,  $m_p = 0.35m_0$  ( $m_0$  — масса свободного электрона), из (9) и (10) получаем  $\alpha_0 = 4.6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ эВ}^{-1/2}$  и  $\alpha'_0 = 2.4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \text{ эВ}^{-2/3}$ . Соотношение между коэффициентами поглощения при запрещенных и разрешенных переходах найдем, разделив правые части выражений (6) и (4):

$$\xi = \left( \frac{\alpha'_0}{\alpha_0} \right) (h\nu - E_g). \quad (11)$$

Величина  $\xi$ , как следует из (11), значительно меньше единицы, но возрастает при увеличении  $h\nu$ . При  $h\nu$  на 0.02 эВ больше  $E_g$ , т.е. в пределах края поглощения, значение  $\xi$  составляет  $\sim 10^{-3}$ . В соответствии с изложенным значение коэффициента поглощения, на 3 порядка меньше при запрещенных переходах по сравнению с разрешенными переходами, объясняется намного меньшей вероятностью поглощения фотона в первом случае. Ведь при расчете разрешенных переходов используется первое слагаемое в разложении матричного элемента  $p_{vc}$  в формуле (5), а при расчете запрещенных переходов — второе слагаемое.

Таким образом, проведенный анализ полученных экспериментальных данных приводит к выводу о том, что край поглощения кристаллов CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te, исключая участок малых  $\alpha$ , формируется прямыми разрешенными межзонными переходами при совершенно незначительном участии запрещенных переходов (не более 0.1% при превышении  $h\nu$  над  $E_g$  на 0.02 эВ).

Из изложенного следует, что ширину запрещенной зоны  $E_g$  нужно определять, сопоставляя кривую поглощения с формулой (4), т.е. экстраполируя прямолинейный участок при повышенных значениях коэффициента поглощения до пересечения с осью энергии фотонов, как это показано на рис. 1, а. При энергиях фотонов, несколько превышающих  $E_g$  ( $h\nu - E_g < 0.003$  эВ), экспериментальные точки, как видно из рис. 1, а, отклоняются от зависимости (4). Более того, поглощение возможно и при  $h\nu$ , несколько меньших  $E_g$  (на 0.01–0.02 эВ). Подобное отклонение, как известно, наблюдается для многих полупроводников и объясняется участием в поглощении процессов различного характера. Среди них — проявление так называемых „хвостов“ состояний, обусловленных наличием примесей и дефектов, возбуждение экситонов, не прямых межзонных переходов с участием фононов и т.п.



**Рис. 2.** Сопоставление кривой поглощения CdTe со спектральной зависимостью  $\alpha(h\nu)$  для не прямых переходов в области малых значений  $\alpha$  (а) и температурная зависимость  $\alpha$  при  $h\nu = E_g - 0.015$  эВ в сопоставлении с формулой (13) (б).

В достаточно чистом и кристаллически совершенном полупроводнике поглощение при  $h\nu < E_g$ , как и влияние экситонов при не очень низких температурах, ослабляется и поэтому становится возможным наблюдение не прямых переходов, которые, конечно, при  $h\nu > E_g$  маскируются намного более вероятными прямыми переходами [4,15].

На рис. 2, а приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения в области его низких значений, измеренная при 300 К для кристалла производства AcroRad Co., Ltd. Кривая поглощения построена в координатах  $\alpha^{1/2}$  от  $h\nu$ , исходя из допущения, что в случае не прямых переходов коэффициент поглощения фотона с поглощением фонона, как хорошо известно,

пропорционален  $(h\nu - E_g + E_{ph})^2$ , где  $E_{ph}$  — энергия фонона.

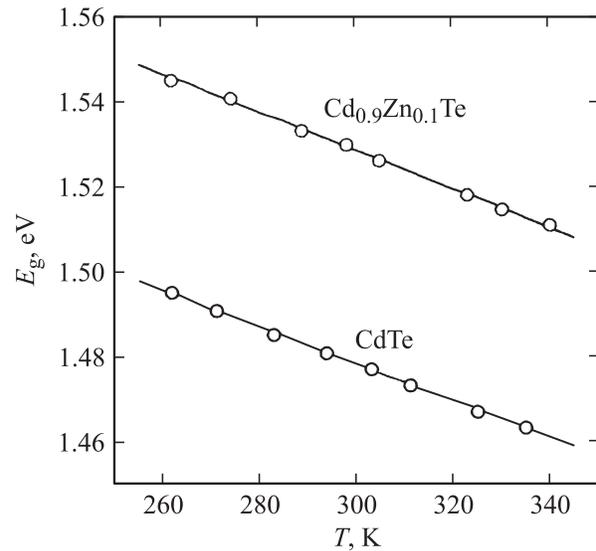
Как видно из рис. 2, *a*, при малых  $\alpha$  ( $< 50-70 \text{ см}^{-1}$ ) имеется отчетливо выраженный прямолинейный участок, а при  $h\nu > 1.47 \text{ эВ}$  экспериментальные точки отклоняются от прямой вверх, поскольку вступают в игру прямые переходы. Это, очевидно, подтверждает сделанное предположение о возможности не прямых переходов в CdTe (как прямозонном полупроводнике) в области края поглощения при  $h\nu$ , несколько меньших  $E_g$ . В соответствии с зависимостью  $\alpha \propto (h\nu - E_g + E_{ph})^2$  для таких переходов при поглощении фонона с энергией  $E_{ph}$  экстраполяция прямолинейного участка к точке  $\alpha^{1/2} = 0$  дает значение  $E_g - E_{ph}$ , которое в данном случае равно 1.453 эВ. Принимая  $E_g = 1.478 \text{ эВ}$ , получаем  $E_{ph} = 0.025 \text{ эВ}$ , что весьма близко к величине энергии оптических фононов в CdTe (21–22 мэВ).

Возможность не прямых переходов при  $h\nu < E_g$  подтверждается также показанной на рис. 2, *b* температурной зависимостью коэффициентов поглощения в CdTe на участке  $h\nu = 1.455-1.47 \text{ эВ}$  при 300 К, где не прямые переходы доминируют, а прямые переходы невозможны. По вертикальной оси отложен коэффициент поглощения (кружки), измеренный при энергии фотонов на 0.015 эВ меньше  $E_g(T)$ , т.е. достаточно удаленной от энергии, выше которой становятся возможными прямые переходы. Так же сплошной линией показана величина, пропорциональная числу фононов  $N_{ph}$  с энергией  $E_{ph} = 0.022 \text{ эВ}$ , которая, согласно распределению Бозе–Эйнштейна, для частиц с энергией  $E_{ph}$  описывается выражением

$$N_{ph} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{ph}}{kT}\right) - 1}. \quad (12)$$

Подбором коэффициента пропорциональности к  $N_{ph}$  (поскольку  $\alpha$  пропорционален  $N_{ph}$ ) удастся получить неплохое согласие теории с экспериментом для зависимости  $\alpha$  от температуры, как показано на рис. 2, *b*.

Таким образом, механизм не прямых переходов с поглощением оптического фотона в CdTe на участке  $h\nu < E_g$  ( $\alpha < 50-60 \text{ см}^{-1}$ ) подтверждается как зависимостью  $\alpha \propto (h\nu - E_g + E_{ph})^2$ , так и температурной зависимостью  $\alpha$ . Заметим, что при толщине CdTe, равной 1 мм, пропускание при  $\alpha = 50-60 \text{ см}^{-1}$  составляет всего 0.2–0.6%, т.е. используя при измерениях образцы такой толщины или более толстые, можно получить значения  $\alpha$  в основном в пределах участка  $h\nu < E_g$ . Согласно рис. 2, *a*, отсечка на оси энергии фотонов дает значение  $E_g - E_{ph}$ , т.е. „ширину запрещенной зоны для не прямых переходов“, которая на 0.02–0.03 эВ меньше минимального энергетического расстояния между валентной зоной и зоной проводимости. Как уже отмечалось, при определении истинного значения  $E_g$  возможны и другие „мешающие“ факторы на участке малых значений  $\alpha$ . Среди них и дефектность кристалла, которая, по мнению многих авторов, свойственна Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te



**Рис. 3.** Температурные зависимости ширины запрещенной зоны CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te, найденные из измеренных при разных температурах спектров оптического пропускания.

в значительно большей степени, чем CdTe. Этим, по-видимому, объясняется значительно слабее выраженный прямолинейный участок на зависимости  $\alpha(h\nu)$ , построенный в координатах  $\alpha^{1/2}$  от  $h\nu$  для исследуемых нами кристаллов Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te.

На рис. 3 приведены другие важные характеристики кристаллов CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te — температурные зависимости ширины запрещенной зоны, найденные описанным выше способом, т.е. на участке  $\alpha > 250-350 \text{ см}^{-1}$ .

Из полученных экспериментальных данных следует, что зависимость  $E_g$  от температуры  $T$  для CdTe и Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te можно представить линейной аппроксимацией:

$$E_g(T) = 1.608 - 4.52 \cdot 10^{-4} T \text{ эВ для CdTe}, \quad (13)$$

$$E_g(T) = 1.664 - 4.32 \cdot 10^{-4} T \text{ эВ для Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}. \quad (14)$$

Из (13) и (14) следует, что для CdTe ширина запрещенной зоны при  $T = 0$  и ее температурный коэффициент равны 1.608 эВ и  $4.52 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$ , а для Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te — 1.664 эВ и  $4.32 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$  соответственно. Обратим внимание на то, что  $E_g = 1.608 \text{ эВ}$  при  $T = 0$  для CdTe очень близко к значению  $E_g = 1.606 \text{ эВ}$ , чаще всего приводимом в литературе.

Заметим, что погрешность измерений пропускания приводит к погрешности в определении ширины запрещенной зоны, не превышающей несколько миллизэлектронвольт. Для CdTe округленное до сотых долей электронвольт значение  $E_g = 1.48 \text{ эВ}$  при комнатной температуре практически совпадает с данными, представленными в работах [5,13,14,27], но отличается в большую или меньшую сторону на 0.03–0.05 эВ от приведенных в других работах, например, [6,7,9–20]. Для Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te округленное до сотых долей электронвольт значение

$E_g = 1.53$  эВ при 300 К очень близко к величине, найденной по данным работы [11,28], и намного меньше значения, часто приводимого в работах [6,16–20].

#### 4. Заключение

В связи с разноречивыми данными относительно ширины запрещенной зоны  $E_g$  кристаллов CdTe и Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te проанализированы возможные неточности определения  $E_g$ , которые могут быть обусловлены особенностями энергетической структуры зон разрешенных энергий, наличием уровней примесей, дефектов и экситонов, статистическим распределением электронов и дырок в зонах, участием не прямых переходов с участием фононов или примесных атомов, приближениями теории возмущений при квантово-механическом рассмотрении вероятности прямых межзонных оптических переходов как разрешенных, так и запрещенных. Показано, что эти эффекты не приводят к существенным отклонениям от формулы (6) для прямых разрешенных электронных переходов, за исключением участка, непосредственно примыкающего к пороговой энергии  $h\nu = E_g$ .

Проведенные экспериментальные результаты и их анализ приводят к выводу о доминирующей роли прямых разрешенных переходов в формировании края поглощения исследуемых кристаллов, т.е. значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  определяется отсечкой на оси энергии фотонов, которую дает линейная аппроксимация кривой поглощения на участке  $\alpha > 250\text{--}350\text{ см}^{-1}$ , построенная в координатах  $\alpha^2$  от  $h\nu$ .

Измерения, проведенные на предназначенных для изготовления детекторов X- и  $\gamma$ -излучения совершенных кристаллах CdTe и Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te с электропроводностью, близкой к собственной, показали, что при комнатных температурах  $E_g = 1.48$  эВ для CdTe и 1.53 эВ для Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te. Найдены также температурные зависимости  $E_g$  для обоих материалов:  $E_g(T) = 1.608 - 4.52 \cdot 10^{-4} T$  эВ и  $E_g(T) = 1.664 - 4.32 \cdot 10^{-4} T$  эВ соответственно.

Проведенный в разд. 3 анализ показывает, что имеющийся в литературе значительный разброс величины  $E_g$  может быть обусловлен, по-видимому, использованием недостаточно совершенных и чистых кристаллов CdTe и Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te (разупорядочение кристаллической структуры, хвосты состояний, уровни мелких доноров и акцепторов), использованием участка края поглощения с относительно малой величиной  $\alpha < \text{см}^{-1}$  (участие не прямых переходов при повышенных температурах и экситонов — при низких), а также отличием содержания цинка от  $x = 0.1$  в случае Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te и т.п.

Авторы выражают благодарность Т. Аоки (Т. Aoki) и М. Фидерле (М. Fiederle) за предоставленные кристаллы CdTe и Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской комиссии (грант COCAE № 218000 Седьмой рамочной программы).

#### Список литературы

- [1] Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев, С.М. Рывкин, Ю.В. Рудь. ЖТФ, **36**, 1146 (1996).
- [2] J.F. Butler, C.L. Lingren, F.P. Doty. IEEE Trans. Nucl. Sci., **39**, 605 (1992).
- [3] R.H. Bube. Phys. Rev., **98**, 431 (1955).
- [4] C. Konak. Phys. Status Solidi, **3**, 1274 (1963).
- [5] M. Cardona, K. Shaklee, F. Pollak. Phys. Rev., **154**, 697 (1967).
- [6] S. Del Soldo, L. Abbene, E. Caroli, A. Mancini, A. Zappettini, P. Ubertini. Sensors, **9** (5), 3491 (2009).
- [7] *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, ed. by S. Kasap, P. Capper (Springer Science, N.Y., 2006).
- [8] A. Owens, A. Peacock. Nucl. Instr. Meth., **A531**, 18 (2004).
- [9] T. Takahashi, S. Watanabe. IEEE Trans. Nucl. Sci., **48**, 950 (2001).
- [10] J. Franc, P. Hlíděk, P. Moravec, E. Belas, P. Höschl, L. Turjanská, R. Varghov'a. Semicond. Sci. Technol., **15**, 561 (2000).
- [11] S.M. Johnson, S. Sen, W.H. Konkel, M.H. Kalisher. J. Vac. Sci. Technol. B, **9** (3), 1897 (1991).
- [12] A.J. Syllaios, P.K. Liao, B.J. Greene, H.F. Schaake, H.Y. Liu, G. Westphal. J. Electron. Mater., **26**, 567 (1997).
- [13] D.T.F. Marple. Phys. Rev., **150**, 728 (1966).
- [14] J. Singh. *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures* (McGraw-Hill, N.Y., 1993).
- [15] П.С. Киреев, Л.В. Волкова, В.В. Волков, Ю.В. Платонов. ФТП, **6** (1), 135 (1971).
- [16] D.J. Olego, J.P. Faurie, S. Sivananthan, P.M. Raccach. Appl. Phys. Lett., **47**, 1172 (1985).
- [17] P. Fougeres, P. Siffert, M. Hageali, J.M. Koebel, R. Regal. Nucl. Instr. Meth., **A428**, 38 (1999).
- [18] K.D. Glinchuk, N.M. Litovchenko, O.N. Strilchuk. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **6** (2), 121 (2003).
- [19] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, J. Piqueras. J. Appl. Phys., **83** (4), 2121 (1998).
- [20] M. Prokesch, C. Szeles. J. Appl. Phys., **100**, 014503 (2006).
- [21] J.L. Reno, E.D. Jones. Phys. Rev. B, **45**, 1440 (1992).
- [22] E. López-Cruz, J. González-Hernández, D. Dallred, W.P. Allred. J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 1934 (1990).
- [23] N. Bottka, J. Stankiewicz, W. Giriat. J. Appl. Phys., **52** (6), 41 (1981).
- [24] H. Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy: An Introduction* (Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg-N.Y., 1998).
- [25] E.J. Johnson. In: *Semiconductors and Semimetals* ed. by R.K. Willardson, A.C. Beer (Academic Press, N.Y., 1967) v. 3, p. 153.
- [26] J.I. Pankove. *Optical processes in semiconductors* (Prentice-Hall, N.J., 1971).
- [27] M. Fox. *Optical properties of Solids* (Oxford University Press, N.Y., 2001).
- [28] T. Toshifumi, S. Adachi, H. Nakanishi, K. Ohtsuka. Jpn. Appl. Phys., **32**, 3496 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

## Band gap of CdTe and Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te crystals

*L.A. Kosyachenko, V.M. Sklyarchuk, O.V. Sklyarchuk, O.L. Maslyanchuk*

Chernivtsi National University,  
58012 Chernivtsi, Ukraine

**Abstract** The band gap  $E_g$  of CdTe and Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te crystals as well as its temperature dependence has been determined by optical methods. The investigations is motivated by a large contradictory data in the literature ( $E_g = 1.39\text{--}1.54$  and  $1.51\text{--}1.6$  eV for CdTe and Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te, respectively), which hinders the interpretation and calculation of the characteristics of the X- and  $\gamma$ -radiation detectors based of these materials. Factors that lead to inaccuracies in determining the  $E_g$  value are discussed. Measurements were made on pure and high-quality crystals. The data of  $E_g$  obtained for CdTe ( $E_g = 1.47\text{--}1.48$  eV) and Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te ( $1.52\text{--}1.53$  eV) at room temperature significantly narrow range of  $E_g$  values.