

Влияние отжига на люминесценцию кристаллов CuI *p*-типа проводимости

© А.Н. Грузинцев[¶], В.Н. Загороднев

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 15 июня 2011 г. Принята к печати 20 июня 2011 г.)

Исследование спектров фотолюминесценции образцов CuI с различным содержанием собственных дефектов были выполнены при температуре 80К с использованием непрерывного и импульсного оптического возбуждения. Обнаружены пики свечения связанных и свободных экситонов, а также рекомбинации электронов на мелкие и глубокие уровни кристаллических дефектов. Установлено наличие включений гексагональной фазы в кристаллах иодида меди после высокотемпературного отжига.

1. Введение

Иодид меди — широкозонный ($E_g = 3.1$ эВ) полупроводниковый материал, перспективный для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в фиолетовой области спектра. Большая энергия связи экситона (62 мэВ) позволяет получать интенсивное фиолетовое свечение в CuI благодаря излучательной рекомбинации экситонов при комнатной и выше (до 500 К) температурах [1]. При этом эффективность свечения столь высока, что удается получать лазерный эффект при интенсивной оптической накачке. В зависимости от кристаллического совершенства и состава точечных собственных дефектов нелегированного CuI в его спектре люминесценции при гелиевой температуре преобладает экситонное (с максимумом при 3.06 эВ), стимулированное (с максимумом при 3.02 эВ) или красное (с максимумом при 2.01 эВ) свечение [1,2]. Нелегированный иодид меди обладает *p*-типом проводимости благодаря преобладанию собственных дефектов-вакансий V_{Cu} акцепторного типа, связанных с избытком иода в кристаллической решетке. Легирование CuI акцепторной примесью кислорода позволяет существенно улучшить дырочный тип проводимости. В настоящее время проблемой является получение низкоомного *n*-типа проводимости при комнатной температуре на пленках или кристаллах иодида меди. Дальнейшее исследование внедрения разного типа донорных примесей (Zn, Mg, Ca, Cd) необходимо для создания эффективных приборов оптоэлектроники на основе этого полупроводникового материала. Свойства экситонов в галогенидах меди всегда привлекали большое внимание, так как энергии связи экситонов здесь (62 мэВ — для CuI, 210 мэВ — для CuCl и 108 мэВ — для CuBr) намного больше [3,4], чем у полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$. В результате многие оптические свойства в краевой области спектра определяются процессами формирования и рекомбинации экситонов не только при низких, но и при комнатной и более высоких температурах. Оптическое поглощение и люминесценция сильно возрастают в экситонной краевой области спектра иодида меди в

отличие от полупроводников с ковалентными связями Si, GaAs, GaN и т.д. Однако и в данной случае интенсивность экситонного свечения (несмотря на большую силу осциллятора) зачастую невелика из-за наличия большого числа кристаллических дефектов в материале. Это основная причина, ограничивающая применение галогенидов меди в коротковолновых источниках света. Поэтому вопрос изучения природы точечных и протяженных кристаллических дефектов в CuI актуален для увеличения интенсивности экситонного свечения при создании новых типов светодиодов и люминофоров.

В работе [5] довольно подробно изучены процессы аморфизации и кристаллизации иодидов различных металлов в зависимости от температуры отжига и скорости нагревания (охлаждения) материала. Дело в том, что CuI имеет несколько кристаллических фаз, устойчивых при разных температурах. Так, при температуре ниже 390°C устойчива кристаллическая структура цинковой обманки (γ -CuI), в диапазоне температур 390–440°C преобладает структура вюрцита (β -CuI), а выше 440°C — структура каменной соли (α -CuI). При этом возникает вопрос о возможном сосуществовании нескольких фаз одновременно при той или иной температуре. Такая возможность существует при быстрой кристаллизации аморфного материала, например, при лазерном отжиге. С другой стороны, при резистивном нагреве материала в печи идет процесс медленной кристаллизации, позволяющий получать совершенные монокристаллические образцы с преобладанием одной кристаллической фазы (γ -CuI). Кристаллическое качество пленок получается столь совершенным, что возможна лазерная генерация на свободных экситонах при комнатной температуре.

Лазерная генерация при оптической накачке была получена в работе [1] на поликристаллических эпитаксиальных пленках CuI, нанесенных методом термического вакуумного напыления на подложки каменной соли. Стимулированная люминесценция наблюдалась при низкой температуре 10 К в области излучательной рекомбинации экситонов 3.01–3.02 эВ. Пороговая мощность накачки импульсами азотного лазера была довольно высока, 5 МВт/см², из-за поликристаллического характера пленок. При увеличении интенсивности накачки максимум стимулированного излучения сдвиг-

[¶] E-mail: gran@iptm.ru

гался в длинноволновую область спектра, что говорило об участии столкновений свободных экситонов в излучательной рекомбинации [6]. Из-за существования кристаллического несоответствия материалов пленки и подложки экситонные пики расщеплялись на несколько линий в пленках CuI при низких температурах. Как следствие, не все кристаллические дефекты были отождествлены и люминесценция исследованных пленок была слаба. Поэтому не удалось детально определить спектральные особенности, обусловленные примесями в иодиде меди, и отделить их от особенностей кристаллических дефектов. Однако метод фотолюминесценции (ФЛ) является наиболее чувствительным и неразрушающим для анализа состава точечных дефектов в полупроводниках. Лишь отсутствие экспериментальных данных о линиях свечения, связанных с тем или иным дефектом, затрудняет его использование.

В данной работе мы рассмотрим влияние отжига в вакууме на краевое и примесное свечение кристаллов иодида меди, а также на возникновение экситонного излучения при оптическом импульсном возбуждении различной мощности. Будет определена природа возникновения некоторых дефектов в CuI и возможность изменения его состава в процессе отжига материала при различных температурах. Цель работы — определение влияния собственных дефектов кристаллической решетки на люминесцентные свойства кристаллических образцов CuI.

2. Эксперимент

В работе исследовались кристаллы иодида меди, полученные методом синтеза из расплава. Полученный из порошка расплав нагревался в вакууме до температуры 700°C и далее медленно охлаждался в течение 3 ч, что позволяло полностью произойти фазовым превращениям ниже критической температуры существования каждой из устойчивых кристаллических фаз данного соединения [5]. Далее кристаллы CuI были отождествлены в вакууме 10^{-3} Торр в течение 1 ч при различных температурах: 170, 350, 430 и 500°C (с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры за 1 мин). Исходный и отожженный образцы анализировались методами рентгеновской дифракции (кристаллическость и фазовый состав), оптического поглощения (зонная структура) и фотолюминесценции (дефектный состав).

Эксперименты по фотолюминесценции с мощной оптической накачкой были выполнены с использованием импульсного азотного лазера с длиной волны излучения 337.1 нм, длительностью импульса 9 нс и выходной пиковой мощностью 1.5 кВт. Лазерный луч фокусировался на образец в прямоугольное пятно размером 1×0.3 мм, что позволяло достигать плотности мощности накачки до 500 кВт/см². Однако ввиду малой длительности импульса и частоты следования импульсов разогрева или разрушения образцов при этом не происходило. При

измерении спектров люминесценции с малой интенсивностью накачки использовалось непрерывное возбуждение линией ртутной лампы с длиной волны 365 нм. Спектры ФЛ измерялись при температуре жидкого азота ~ 80 К. Регистрация спектров люминесценции и поглощения осуществлялась двойным монохроматором МДР-6, фотоумножителем ФЭУ-79, сопряженным с усилителем „Unipan-237“ и компьютером. Спектры оптического поглощения и возбуждения люминесценции измерялись с использованием излучения галогеновой лампы мощностью 100 Вт, пропущенного через монохроматор МДР-12. Температура при всех измерениях была комнатной или азотной, а спектральное разрешение было не хуже 0.1 нм.

Для электрических измерений проводимости на поверхность образцов наносились металлические контакты из серебряной пасты (Silver Grease). Размер контактных площадок составлял 2×2 мм², а расстояние между ними 3 мм. Электрическое сопротивление образцов всегда измерялось в темноте. Тип проводимости определялся при измерении термоэлектродвижущей силы (термоэдс), возникающей при нагревании одного из серебряных контактов. Сразу отметим, что при всех температурах отжига кристаллы меди имели дырочный тип проводимости, а вольт-амперные характеристики для серебряных контактов имели линейный вид. При этом электрическое сопротивление кристаллов было: 3.9 кОм — для исходных образцов 1, 3.0 кОм — для образцов 2 (отожженных при 170°C), 4.8 кОм — для образцов 3 (отожженных при 350°C), 250 кОм — для образцов 4 (отожженных при 430°C) и 1650 кОм — для образцов 5 (отожженных при 500°C).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФЛ исходных и отожженных образцов CuI, измеренных при температуре жидкого азота и малой интенсивности возбуждения линией ртутной лампы 365 нм. При малых интенсивностях возбуждения проявляются в основном полосы свечения кристаллических дефектов, а экситонные линии с максимумами 3.01 и 3.04 эВ имеют малую интенсивность. Отметим наличие на спектрах ФЛ исходных кристаллов CuI (кривая 1), кроме характерной линии экситона с максимумом 3.04 эВ, несколько довольно широких полос люминесценции в краевой синей (с максимумами от 2.78 до 2.94 эВ) области спектра. Эти особенности несколько сужаются для низких температур отжига 170 и 350°C, когда в спектрах люминесценции преобладают три полосы с максимумами 2.83, 2.94 и 3.04 эВ (рис. 1, кривые 2 и 3). При этом интенсивность свечения линий дефектов самая малая для кристаллов, отожженных при температуре 350°C. Повышение температуры отжига выше первого фазового перехода до 430°C не только уширяет данные полосы свечения, но и дает дополнительные широкие полосы в видимой области с максимумами 2.01 и 2.58 эВ (кривая 4). По разнообразию и

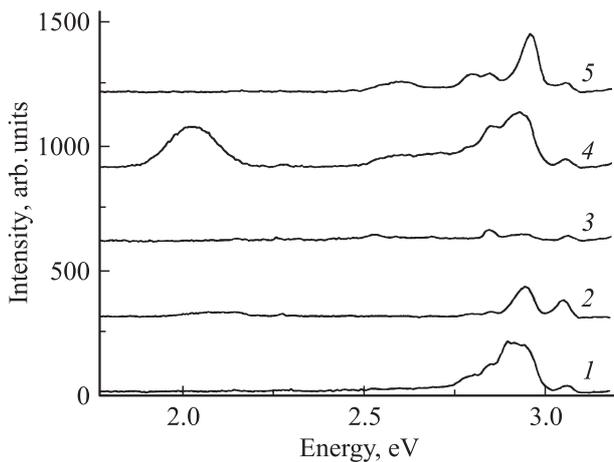


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов CuI: 1 — до отжига и после отжига в вакууме при температуре, °С: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500 при возбуждении 365 нм. Температура измерений $T = 80$ К.

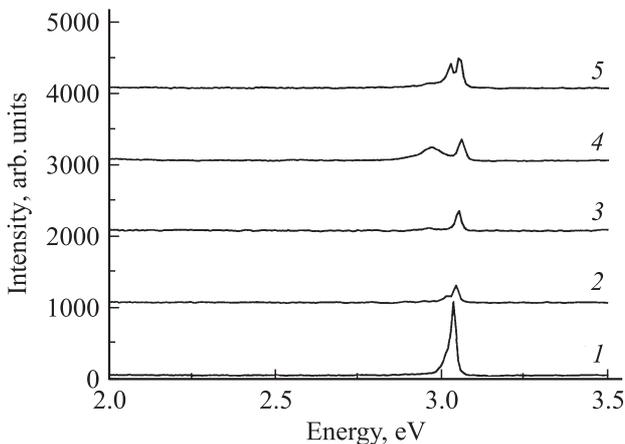


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов CuI: 1 — до отжига и после отжига в вакууме при температуре, °С: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500 при возбуждении 337.1 нм. Температура измерений $T = 80$ К.

интенсивности линий ФЛ эти кристаллы можно считать самыми дефектными. Для максимальной температуры отжига 500°C красная полоса 2.01 эВ пропадает, а полосы краевого свечения снова сужаются (рис. 1, кривая 5). Если увеличивать мощность оптического возбуждения, используя импульсную накачку азотным лазером, то относительный вклад экситонного свечения возрастает (рис. 2). Это связано с тем, что число дефектов в материале ограничено и происходит насыщение обусловленных ими каналов рекомбинации.

Лишние электроны и дырки связываются в экситоны и доля соответствующих полос люминесценции возрастает. В результате при возбуждении азотным лазером в спектрах свечения всех кристаллов CuI преобладают узкие экситонные линии. Кривые экситонного свечения состоят из нескольких элементарных полос с максимумами: 3.04 эВ (EX-рекомбинация свободных эксито-

нов), 3.01 эВ (AX-рекомбинация связанных на дефектах экситонов) и 2.95 эВ (EA-рекомбинация электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень или рекомбинация экситонов в другой кристаллической фазе) [1]. В этом диапазоне мощностей накачки самым интенсивным пиком свободных экситонов обладают неотожженные кристаллы (кривая 1, рис. 2), что свидетельствует о минимальном числе кристаллических дефектов. На кристаллах с максимальными температурами отжига, 430 и 500°C, довольно значителен вклад длинноволнового экситонного пика 2.95 эВ (кривые 4, 5). В этой спектральной области находится краевое свечение кубической фазы цинковой обманки (γ -CuI), но здесь же расположено экситонное свечение структуры вюрцита (β -CuI) [7].

Поэтому рассмотрим подробнее тонкую структуру краевого свечения исследуемых кристаллов (рис. 3, 4). Остановимся сначала на структуре полос краевой люми-

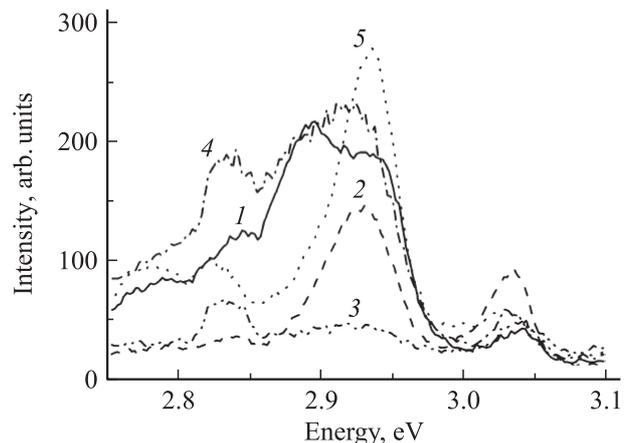


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции в краевой области кристаллов CuI: 1 — до отжига и после отжига в вакууме при температуре, °С: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500 при возбуждении 365 нм. Температура измерений $T = 80$ К.

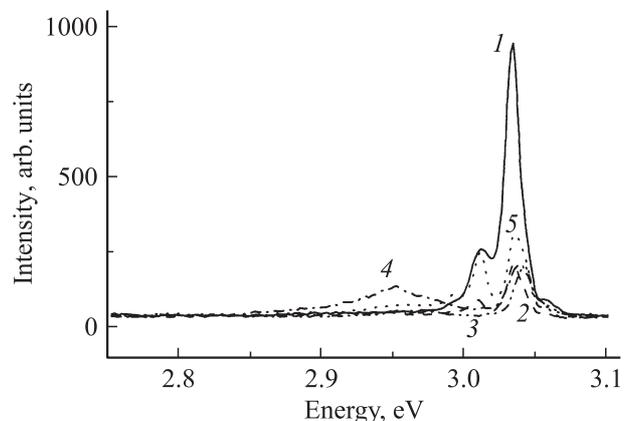


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции в краевой области кристаллов CuI: 1 — до отжига и после отжига в вакууме при температуре, °С: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500 при возбуждении 337.1 нм. Температура измерений $T = 80$ К.

несценции кристаллов CuI (рис. 3), которые могут быть связаны с люминесценцией мелких дефектов материала. Исходные образцы содержат, кроме экситонной полосы 3.03 эВ, несколько полос ФЛ с максимумами 2.78, 2.83, 2.89 и 2.94 эВ (кривая 1). Отжиг при температуре 170°C приводит не только к росту экситонного свечения, но и к исчезновению полос с максимумами 2.78 и 2.89 эВ (кривая 2). Нужно отметить, что при низкой температуре отжига подвижными являются в первую очередь ионы меди и именно они могут улетучиваться из полупроводника. Следствием этого является уменьшение концентрации собственных дефектов донорного типа (Cu_i и V_i), приводящее к росту дырочной проводимости материала. Вероятно, исчезающие при отжиге 170°C полосы ФЛ могут быть связаны с межузельными дефектами меди и вакансиями иода в кристаллической решетке. Увеличение температуры отжига до значения 430°C выше первого фазового перехода в соединении CuI дает, как мы уже отмечали выше, резкий рост концентрации дефектов (кривая 4). В результате интенсивность экситонного свечения уменьшается, а интенсивность других полос краевой ФЛ возрастает. Возрастает и электрическое сопротивление полупроводника. При высоких температурах отжига увеличивается подвижность ионов иода в кристаллической решетке и его улетучивание из материала начинает преобладать над выходом меди. Поэтому испарение расплава CuI дает на дне ампулы осадок металлической меди. Для кристаллов CuI после отжига при 500°C (рис. 3, кривая 5), кроме экситонного пика, в краевой области имеется три максимума люминесценции: 2.78, 2.83 и 2.94 эВ. Следует отметить сдвиг экситонного пика образцов 4, 5 на 0.01 эВ в длинноволновую область по сравнению с экситонами образцов 1–3. Это обусловлено присутствием в этих кристаллах CuI большего числа кристаллических дефектов и связанных с ними экситонов. Выше мы отмечали, что при импульсном возбуждении азотным лазером экситонное свечение возрастало и возникла возможность детектирования тонкой структуры экситонных линий люминесценции (рис. 4).

На исходных кристаллах при температуре жидкого азота и импульсном возбуждении превалирует полоса люминесценции свободных экситонов с максимумом 3.04 эВ (рис. 4, кривая 1). Вместе с тем присутствует полоса 3.01 эВ рекомбинации связанных экситонов на акцепторных дефектах — вакансиях меди. Любой из отжигов с последующей закалкой приводит к уменьшению интенсивности линии свободных экситонов. Высокие температуры отжига 430 и 500°C вызывают появление широкой длинноволновой полосы с максимумом 2.95 эВ, которая связана с рекомбинацией экситонов во включениях гексагональной фазы, присутствующих в этих образцах (см. далее результаты по оптическому поглощению). Автор [7] подробно исследовал при температуре жидкого гелия спектры поглощения пленок CuI, полученных испарением из расплава на разогретые подложки кварца. В результате были обнаружены

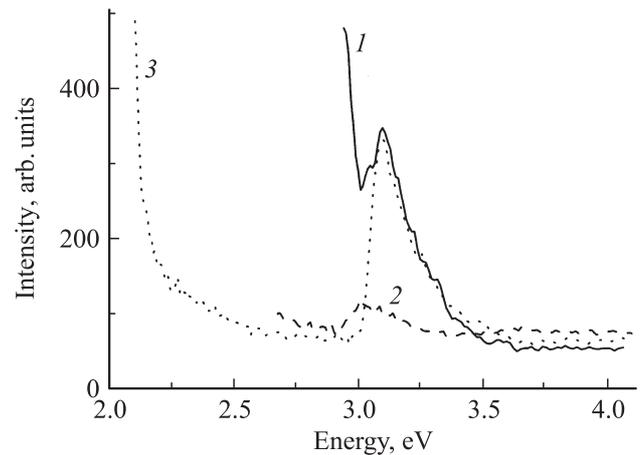


Рис. 5. Спектры возбуждения полос фотолуминесценции с максимумом, эВ: 1 — 2.83, 2 — 2.58, 3 — 2.01 кристаллов CuI после отжига при 430°C. Температура измерений $T = 80$ К.

близкие по энергии к нашим экситонные пики поглощения кубической и гексагональной фаз иодида меди, соотношение интенсивности которых зависело от температуры подложки в процессе испарения. Фактически при малых температурах (297 К) подложки пленки получались поликристаллическими, а при несколько больших (400 К) — уже монокристаллическими. Полосы краевого свечения CuI (рис. 3) могут быть связаны как с переходами (мелкий уровень)–(зона разрешенных состояний), так и с переходами между мелкими донорами и акцепторами в донорно-акцепторных парах (ДАП). При этом переходы первого типа дают коротковолновую часть краевого свечения, а второго типа — его длинноволновую часть. Исследования спектров возбуждения разных полос краевого и примесного свечения могут дать информацию о типе излучательного перехода. На рис. 5 показаны спектры возбуждения линий люминесценции 2.01, 2.58 и 2.83 эВ кристаллов иодида меди, отожженных при 430°C. Мы взяли именно образец с интенсивной длинноволновой ФЛ, в формировании которой могут участвовать ДАП. Можно видеть, что спектры возбуждения всех линий в основном имеют один максимум. Положение этого максимума находится при 3.10 эВ для полос ФЛ 2.83 и 2.01 эВ и при 3.02 эВ — для полосы 2.58 эВ. Возрастание сигнала возбуждения на длинноволновом краю кривых соответствует как резонансному возбуждению центров свечения, так и увеличению вклада возбуждающего света в сигнал ФЛ. Максимумы возбуждения при 3.10 эВ возникают при межзонном поглощении падающего излучения галогеновой лампы иодидом меди и приводят к переходам электронов из валентной зоны в зону проводимости. Сдвиг возбуждения в длинноволновую область для полосы ФЛ 2.58 эВ (кривая 2) означает, что в данном случае происходят переходы из валентной зоны на мелкие донорные центры. Таким образом, полоса ФЛ 2.58 эВ связана с переходами внутри донорно-акцепторных пар.

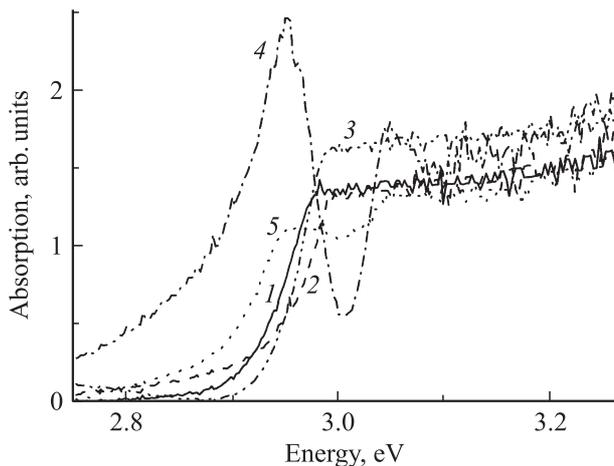


Рис. 6. Спектры поглощения в краевой области кристаллов CuI: 1 — до отжига и после отжига в вакууме при температуре, °С: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500. Температура измерений $T = 300$ К.

В формировании же полос ФЛ 2.83 и 2.01 эВ участвуют, скорее всего, изолированные кристаллические дефекты. Согласно литературным данным [8,9], красная полоса свечения может быть связана с глубоким донорным дефектом — вакансией йода V_I . Эти дефекты и полосы возникали в нашем случае с большей вероятностью на образцах после высокотемпературного отжига при 430°С.

Как мы отмечали, при нагревании иодида меди выше 390°С кристаллическая структура цинковой обманки (γ -CuI) переходит в другие кристаллические модификации (в диапазоне температур 390–440°С преобладает структура вюрцита β -CuI, а выше 440°С — структура каменной соли α -CuI). При быстром охлаждении после отжига обратные фазовые переходы могут происходить не до конца и получается поликристаллический материал. У этих фаз ширина запрещенной зоны немного отличается [7] и изучение тонкой структуры спектров поглощения в краевой области может дать информацию о фазовой структуре кристаллов. На рис. 6 видно по меньшей мере два максимума поглощения с длинами волн 3.04 и 2.95 эВ на спектрах кристаллов после отжига при температурах 430 и 500°С (кривые 4 и 5). Присутствие одновременно кубической и гексагональной фаз с разной шириной запрещенной зоны обуславливает сложную структуру данных спектров. Рентгеновский анализ наших кристаллов CuI показал монокристаллический характер образцов 1–3 и поликристаллический состав образцов 4, 5.

4. Заключение

Таким образом, по результатам измерений фотолюминесценции и поглощения можно сказать, что высокотемпературный отжиг приводит к увеличению числа дефектов кристаллической решетки иодида меди с

мелкими и глубокими уровнями энергии. Более того, в кристаллах CuI, отожженных при температурах 430 и 500°С, присутствует вторая фаза (рис. 4 и 6). При этом количество второй фазы больше при отжиге 430°С, чем при 500°С (кривые 4 и 5 соответственно). Здесь следует вспомнить, что мы использовали быстрое охлаждение после отжига с характерным временем около минуты. При температуре 430°С образцы имели гексагональную модификацию со структурой вюрцита (β -CuI), а при 500°С — кубическую со структурой каменной соли (α -CuI). Вероятно, переход из кубической фазы в низкотемпературную фазу цинковой обманки, устойчивую при комнатной температуре, более простой и быстрый, чем из гексагональной. Поэтому разнообразие и количество кристаллических дефектов после отжига при 500°С в кристаллах иодида меди меньше, чем после отжига при 430°С.

Показано, что дефекты кристаллической структуры CuI, формирующиеся при отжиге кристаллов, сильно изменяют их излучательные характеристики. Эти дефекты приводят к появлению целого ряда новых полос свечения в краевой и примесной областях спектра. Полосы связаны как с изолированными точечными дефектами, так и с донорно-акцепторными парами. Можно отметить, что при низких температурах отжига образуются центры свечения, обусловленные уменьшением содержания меди в кристаллической решетке. В то же время увеличение температуры отжига в вакууме приводит к недостатку йода в полупроводниковом соединении. Следовательно, использование отжига с закалкой дает возможность получать полупроводники CuI с регулируемым составом собственных дефектов за счет целенаправленного отклонения от стехиометрии. Ранее [6] мы наблюдали стимулированную люминесценцию слабо кристаллических пленок ZnO, обусловленную прямой рекомбинацией электронов и дырок в электронно-дырочной плазме сильно возбужденного (более 32 МВт/см²) оксида цинка. Плохая кристалличность материала мешала в том случае получению большой концентрации экситонов, необходимой для возникновения лазерного эффекта при комнатной температуре. Следовательно, хорошая кристаллическая структура материала существенна для наблюдения экситонной стимулированной люминесценции при азотной и комнатной температурах. Уменьшение числа кристаллических дефектов образцов CuI возможно лишь в процессе медленного охлаждения после высокотемпературного отжига, что позволило бы полностью происходить фазовым переходам между различными устойчивыми фазами.

Список литературы

- [1] I. Tanaka, M. Nakayama. J. Appl. Phys., **92**, 3511 (2002).
- [2] B. Bounhaf, Y. Heirache, W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier. Phys. Lett. A **240**, 257 (1998).
- [3] A. Yanase, Y. Segawa. Surf. Sci., **367**, L 1 (1996).
- [4] C. Schwab, A. Goltzene. Prog. Cryst. Growth Charact., **5**, 233 (1982).

- [5] S. Kondo, H. Ohsawa, H. Asada, T. Saito. J. Appl. Phys., **107**, 103 526 (2010).
- [6] A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, C. Barthou, P. Benallou, J.M. Frigerio. Thin Sol. Films, **459**, 262 (2004).
- [7] M. Cardona. Phys. Rev., **129**, 69 (1963).
- [8] В.А. Никитенко, С.Г. Стоюхин. Опт. и спектр., **54**, 111 (1983).
- [9] T. Goto, T. Takahashi, M. Ueta. J. Phys. Soc. Jpn., **24**, 314 (1968).

Редактор Т.А. Полянская

The annealing influence on the luminescence of CuI *p*-type crystals

A.N. Gruzintsev, W.N. Zagorodnev

Institute of Microelectronics Technology Problems,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

Abstract The investigations of the photoluminescence spectra of the CuI samples with the different native defects concentration were carried out at temperature 80 K by contiguous and pulse optical excitation. The emission peaks, related to the recombination both of the bound and free excitons, and of the electrons on a shallow and deep levels of crystal defects, have been detected. The presence of the hexagonal phase inclusions in the copper iodide crystals has been determined under the high annealing temperature.