

Оптические и электрофизические свойства дефектов в высокочистом CdTe

© В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель

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

E-mail: krivobok@lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2009 г.)

С помощью фотолуминесценции, фотопроводимости, а также анализа температурной зависимости проводимости исследован электронный спектр дефектов, образующихся при низкотемпературном синтезе и росте высокочистого [111] CdTe из паровой фазы исходных компонентов. Помимо сравнительно мелких центров, включающих в основном доноры и акцепторы из состава остаточных примесей замещения, в кристаллах обнаружены глубокие акцепторные состояния с энергиями активации 0.25, 0.6 и 0.86 eV, различающиеся характером и величиной локализирующего потенциала. В то время как глубокие центры 0.6 и 0.86 eV характеризуются сильной локализацией электронных состояний, центр с энергией активации 0.25 eV связан с дефектами, для которых основная часть локализирующего потенциала равномерно распределена в пространстве на несколько элементарных ячеек. Предполагаемым источником таких центров являются протяженные дефекты, вызванные двойникованием.

1. Введение

К настоящему времени в литературе существуют достаточно противоречивые данные относительно природы ряда центров, участвующих в компенсации кристаллического теллурида кадмия (CdTe), теллурида цинка (ZnTe) и твердых растворов на их основе. Это касается прежде всего различных комплексных дефектов, самопроизвольно образующихся при легировании этих соединений донорными примесями, а также некоторых глубоких центров, возникающих непосредственно при росте нелегированных кристаллов и пленок известными методами. В то же время понимание природы и механизмов образования соответствующих дефектов является критическим для технологических процессов, так как эти дефекты не только осложняют управляемое легирование, но и могут радикальным образом влиять на времена жизни и подвижности носителей заряда в материалах [1].

Попытка систематизированного подхода к этой проблеме была предпринята в работах [2–5], в которых с помощью расчетов из первых принципов, основанных на приближении функционала плотности, исследовались различные дефекты решетки для ряда соединений группы II–VI. Одним из выводов этих работ применительно к CdTe и ZnTe является утверждение о том, что получение ZnTe *n*-типа осложняется нестабильностью в нем всех известных донорных примесей по отношению к переходам в *DX*-центры [6], в то время как в случае CdTe получение *n*-типа затрудняется из-за спонтанного образования компенсирующих собственных точечных дефектов при увеличении энергии Ферми [3]. Кроме того, дополнительным ограничением является низкая растворимость некоторых примесей донорного и акцепторного типа, приводящая к образованию побочных фаз и сегрегации примесей на структурных дефектах [7].

В связи с перечисленными выше аргументами при экспериментальном анализе электронного спектра кристаллов CdTe и ZnTe появление новых акцепторных состояний приписывается, как правило, различным комплексам с участием собственных точечных и протяженных дефектов, химических примесей и преципитатов [8]. В результате литературные данные, касающиеся интерпретации центров с близкими энергиями активации, оказываются достаточно противоречивыми.

Для устранения имеющихся противоречий и систематизации экспериментальных данных чрезвычайно важно исследовать материалы, в которых дефектообразование и их взаимодействие было бы ограничено. Это касается как точечных (собственных и примесных), так и протяженных дефектов. В случае объемных кристаллов методы получения таких материалов из паровой фазы основаны на пересублимации соединений (physical vapor transport). В открытых системах управляемыми параметрами процесса являются плотность потока, падающего на поверхность мишени, и температурный градиент. Эти параметры обеспечивают пересыщение на интерфейсе пар–твердое тело и скорость кристаллизации, соответственно создавая градиент температуры между конгруэнтно испаряющимся соединением и зоной конденсации. При этом скорость роста поликристаллических слитков можно изменять в диапазоне от 50 до 900 $\mu\text{m/h}$ и выше. Такие скорости характерны для реакторов диаметром до 100 mm при их непрерывной откачке во время кристаллизации.

Для данных исследований из высокоочищенных исходных компонентов синтезировался CdTe, который многократно пересублимировался при температуре кристаллизации 600–620°C со скоростью роста $\sim 250 \mu\text{m/h}$ [9]. Состав такого материала на стадии финишной очистки отвечал составу точки P_{min} (равновесие пар–твердое тело) при указанных температурах,

а содержание в нем основных фоновых примесей не превышало 10^{15} cm^{-3} . Для устранения дефектов, нестабильных при комнатной температуре, перед проведением измерений кристаллы были выдержаны в атмосфере в течение нескольких лет.

2. Методика эксперимента

Для исследования были отобраны образцы крупнозернистого p -CdTe, выдержанные в окружающей среде при комнатной температуре в течение нескольких лет. Поликристаллические образцы с размером монозерна 1–2 мм имели текстурированную структуру с направлением роста [111]. Плотность дислокаций в отдельном зерне не превышала 10^3 cm^{-2} . Основным дефектом, выявленным с помощью химического травления, были двойники со средним расстоянием между ними 10–100 μm .

Измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) проводились в парах гелия при температуре 5–70 К на свежих сколах CdTe. Источником оптического возбуждения служил непрерывный газоразрядный Ar^+ -лазер, работающий на длине волны 4880 \AA , излучение которого в зависимости от конкретного эксперимента фокусировалось в пятно 0.1–5 мм. Для записи обзорных спектров использовался монохроматор ИКС-31 с линейной дисперсией 32 $\text{\AA}/\text{mm}$. При этом в качестве детектора излучения применялся охлаждаемый германиевый приемник, работающий в режиме синхронного детектирования. Для анализа тонкой структуры спектров в краевой области использовался двойной монохроматор ДФС-24 с линейной дисперсией 6 $\text{\AA}/\text{mm}$, оснащенный фотоумножителем с InGaAs(Cs)-фотокатодом, работающим в режиме счета фотонов.

В работе также были проведены измерения температурной зависимости удельного сопротивления и стационарной фотопроводимости (ФП) при температурах 65 и 300 К. Для этой цели из текстуры перпендикулярно направлению роста были вырезаны пластины размером $5 \times 5 \times 1.5 \text{ mm}$. Перед измерениями образцы подвергались механической обработке (шлифовке и полировке) с последующим травлением в растворе бром-метанола. Контакты наносились вакуумным напылением золота на боковые грани $5 \times 5 \text{ mm}$. При такой геометрии контактов, толщине образцов и размере зерен ток через образец проходил в среднем через одно–два зерна, а его направление совпадало с направлением роста. Это позволило свести к минимуму влияние границ зерен на транспорт носителей.

3. Результаты эксперимента

3.1. Проводимость и фотопроводимость. На рис. 1 приведена зависимость удельного сопротивления исследуемого образца от температуры. Анализ

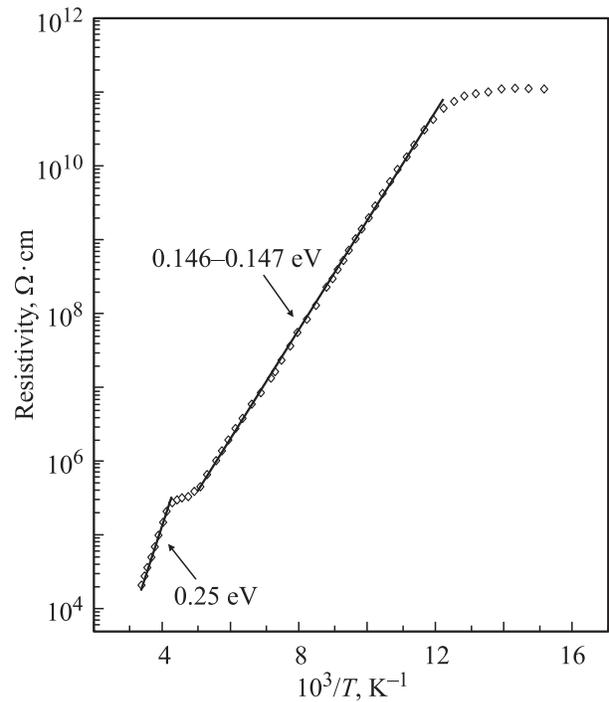


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления.

этой зависимости с использованием классических формул статистики носителей в компенсированных полупроводниках [10] позволяет получить энергии уровней, определяющих проводимость (уровень Ферми), в диапазоне температур 65–300 К и оценить концентрации соответствующих центров.

Наиболее длинный прямой участок зависимости соответствует центру с энергией активации $147 \pm 4 \text{ meV}$, который встречается в CdTe довольно часто и представляет собой медь на кадмиевой подрешетке Cu_{Cd} . По нашим оценкам концентрация этого центра составляет $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. При сравнительно высоких (235–300 К) температурах проводимость образца определяется более глубоким уровнем с энергией $250 \pm 6 \text{ meV}$. Дефекты с близкой энергией активации наблюдались ранее [11], но детально не исследовались. Неожиданным результатом является их достаточно большая концентрация $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ для образцов с низким содержанием примесей и собственных точечных дефектов.

На рис. 2 в полулогарифмическом масштабе приведены спектры ФП, характерные для исследуемой текстуры, записанные при температурах 65 и 300 К. При 65 К отчетливо видны четыре ступеньки, соответствующие электронным переходам с энергиями кванта 1.54, 1.45, 0.86 и 0.6 eV. Эти ступеньки определяются электронными состояниями с энергиями активации 0.058, 0.146, 0.86 и 0.6 eV соответственно. Для первых двух уровней переход происходит между заряженными акцепторами и зоной проводимости, в то время как для более глубоких уровней при поглощении кванта света электрон возбуждается из валентной зоны.

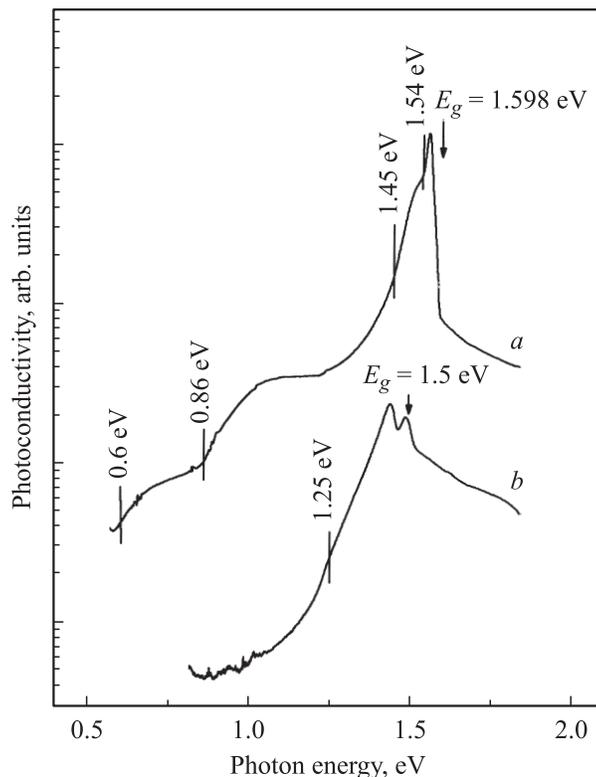


Рис. 2. Спектры фотопроводимости, записанные при температурах 65 (a) и 300 К (b).

Мелкие уровни с энергиями 0.058 и 0.146 eV относятся к простым акцепторам замещения Li_{Cd} и Cu_{Cd} соответственно, в то время как природа глубоких центров до сих пор не выяснена. Следует отметить, что на спектре ФП при температуре 65 К уровень 0.25 eV не проявляется, поскольку при этой температуре его заселенность мала; он появляется на спектре ФП, записанном при температуре 300 К (рис. 2). Энергии электронных состояний определялись по уровню 0.1 красной границы ступеньки в спектре.

3.2. Фотолюминесценция. Обзорный спектр ФЛ исследуемого образца приведен на рис. 3. В спектре регистрируется краевое излучение, связанное со свободными (FE) и локализованными на примесях (A^0X) экситонами, переходы зона–примесь (e-A), излучение протяженных дефектов (Y) и неидентифицированных глубоких центров (Z, D). Для большинства линий люминесценции помимо бесфононных переходов наблюдаются переходы, сопровождающиеся испусканием продольных оптических (LO) фононов.

На рис. 4 приведен спектр ФЛ, демонстрирующий тонкую структуру излучения вблизи края собственного поглощения. В рамках используемого спектрального разрешения ($\sim 0.1 \text{ meV}$) наиболее яркая линия (1.589 eV) соответствует излучению экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах Li_{Cd} [12], но ввиду достаточно большой ($\sim 0.7 \text{ meV}$) полуширины этой линии ее аккуратный анализ затруднителен. Особенность в районе

$\sim 1.59 \text{ eV}$ близка по своему спектральному положению к излучению многоэкситонных комплексов, а слабые линии в диапазоне 1.592–1.5932 eV представляют собой излучение экситонов, локализованных на нейтральных и заряженных донорах [13].

Присутствие значительной концентрации мелких акцепторных примесей следует из рис. 5, на котором приведены фрагменты спектров ФЛ при температуре 13 К. На этих спектрах помимо излучения свободных экситонов и экситонно-примесных комплексов (ЭПК) хорошо видны две полосы с максимумами 1.548 и 1.554 eV. Относительный вклад этих полос в ФЛ по сравнению

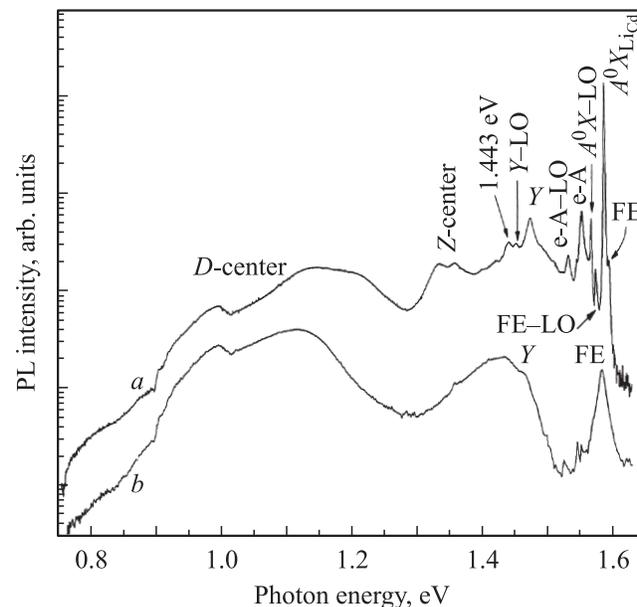


Рис. 3. Обзорный спектр ФЛ состаренного образца при температурах 4.2 (a) и 65 К (b).

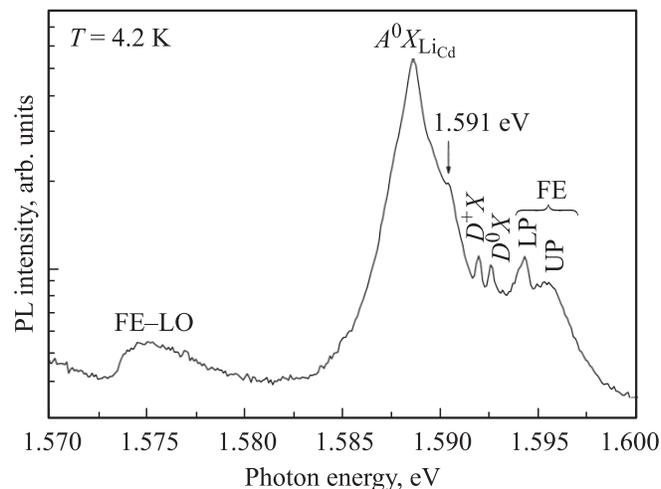


Рис. 4. Спектр ФЛ, записанный с большим разрешением при 4.2 К. Дублетная структура вблизи экситонного резонанса, вызванная поляритонными эффектами, формируется излучением из состояний верхней поляритонной ветви (UP) и области „бутылочного горла“ нижней поляритонной ветви (LP).

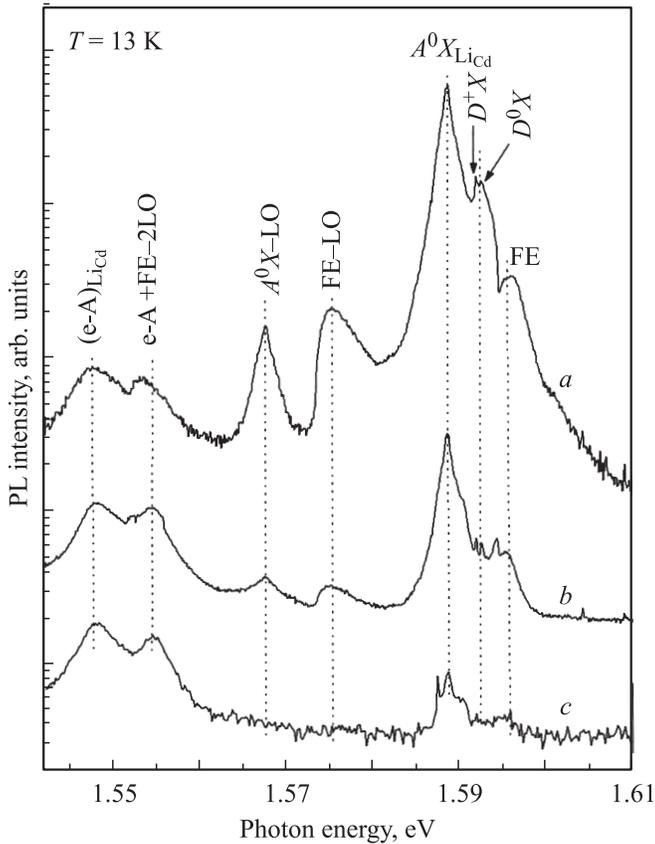


Рис. 5. Спектр ФЛ при $T = 13$ К и плотностях возбуждения 300 (a), 0.2 (b) и $0.025 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c).

с экситонным излучением резко возрастает с уменьшением накачки. При этом форма и положение полосы 1.548 eV практически не меняются в диапазоне плотностей возбуждения $300\text{--}0.025 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, что делает маловероятной ее связь с излучением разнесенных донорно-акцепторных пар. Можно предположить, что эта полоса представляет собой переход типа зона–примесь на центр с энергией связи 0.058 eV , что в пределах погрешности совпадает с энергией ионизации мелких водородоподобных акцепторов в CdTe, например Li_{Cd} . Аналогичные рассуждения применительно к полосе 1.554 eV позволяют предположить, что в кристалле присутствуют и более мелкие акцепторы с энергией связи $\sim 0.052 \text{ eV}$. Длинноволновый сдвиг полосы 1.554 eV с увеличением накачки связан с наложением второго фононного повторения свободного экситона, поэтому корректный анализ этой полосы осложнен.

В длинноволновой области спектра *a* на рис. 3 проявляются Y -линия (1.476 eV), линии 1.443 , 1.359 и 1.335 eV , а также слабые бесструктурные полосы в интервале $\sim 1.0\text{--}1.2 \text{ eV}$. Наиболее яркая из них — Y -линия, наблюдается, как правило, в кристаллах CdTe, подвергнутых пластической деформации [14], а также в гетероэпитаксиальных пленках [15] и связывается с дислокациями. Строгая идентификация линии 1.443 eV на данный момент затруднительна. Энергетическое положение этой

линии соответствует переходу зона–примесь на центр с энергией ионизации $\sim 0.16 \text{ eV}$. Полосы 1.335 и 1.359 eV близки по своему спектральному положению к так называемым Z -линиям, наблюдавшимся в работе [11]. Эти полосы были предварительно связаны с излучением донорно-акцепторных пар и переходами зона–примесь на неидентифицированном дефекте с энергией $\sim 0.25 \text{ eV}$.

Для сравнения на рис. 3 приведен обзорный спектр ФЛ исследуемого образца при температуре 65 K (спектр *b*). Наиболее коротковолновая полоса с максимумом $\sim 1.585 \text{ eV}$ представляет собой излучение свободных экситонов. Наблюдавшиеся при гелиевой температуре линии Y и Z в этом спектре практически отсутствуют; в этом диапазоне регистрируется широкая, слабоструктурированная полоса 1.437 eV , которая может соответствовать переходам с участием акцепторов Cu_{Cd} и Ag_{Cd} и, возможно, А-центров [16].

Длинноволновая часть спектра изменяется с увеличением температуры меньше. Основное изменение состоит в сдвиге максимума полосы 1.15 eV в сторону меньших энергий на 0.03 eV и исчезновении ее коротковолнового плеча. Отметим, что такое изменение не может быть объяснено только лишь температурным сдвигом запрещенной зоны в CdTe, так как последний составляет $\sim 0.01 \text{ eV}$ для диапазона температур $5\text{--}65 \text{ K}$. По-видимому, данная полоса состоит из двух близкорасположенных неоднородно уширенных линий с максимумами 1.12 и 1.2 eV , причем последняя гаснет с повышением температуры.

4. Обсуждение результатов

Проведенные оптические и электрофизические измерения дают возможность проанализировать ряд электронных состояний, образующихся в нелегированном CdTe, полученном с помощью пересублимации соединений из паровой фазы исходных компонентов после длительного старения при комнатной температуре. Основные акцепторные состояния систематизированы в таблице.

В целом, все наблюдаемые состояния можно разделить на три типа. Первый тип связан с типичными для CdTe фоновыми примесями, включающими водородоподобные доноры с характерной для них энергией связи $\sim 15 \text{ meV}$ и акцепторы (Li , Cu). По-видимому, к акцепторам относится также центр с нетипичной для CdTe энергией активации $\sim 52 \text{ meV}$, наблюдаемый в спектрах ФЛ (рис. 5).

Несмотря на то что интенсивность ФЛ, обусловленной ЭПК на мелких донорах, существенно меньше интенсивности линии A^0X , степень компенсации всех исследованных образцов, определенная на основе анализа температурной зависимости проводимости, была близка к единице. Данный факт может быть связан как с наличием более глубоких донорных состояний, так и с различными сложными дефектами решетки, которые чувствительны к положению уровня Ферми [3].

Акцепторные состояния и их вклад в спектры ФЛ, температурной зависимости проводимости и ФП при различных температурах

Энергия активации, eV	$\rho(T)$	ФП		ФЛ	Концентрация, cm^{-3}	Интерпретация
		300 К	65 К			
0.052	?	?	?	+	$< 10^{14}$	Акцептор
0.058	?	+	+	+	$< 10^{14}$	Акцептор, Li_{Cd}
0.148	+	+	+	?	$\sim 10^{14}$	Акцептор, Cu_{Cd}
0.250	+	–	+	+	$< 10^{16}$	Акцептор, Z
0.6	–	+	+	+	?	Акцептор
0.86	–	+	+	–	?	»

Примечание. Знаки + (–) символизируют наличие (отсутствие) акцепторного состояния, ? — нет однозначного ответа для данной методики.

Другими типами дефектов, обнаруженными в исследуемом кристалле, являются центры, ответственные за полосы 1.476, 1.443, 1.359 и 1.335 eV. Общим для этих полос является чрезвычайно низкая величина константы фрелиховского взаимодействия S (отношение интенсивности первого LO-фононного повторения к интенсивности бесфононной линии), а также быстрое их гашение с температурой. Такое поведение не характерно для электронных состояний, образованных точечными дефектами. По-видимому, все эти центры относятся к протяженным дефектам, для которых основная часть локализирующего в пространстве потенциала равномерно распределена на несколько элементарных ячеек. Известно, что если число таких ячеек N возрастает, то константа фрелиховского взаимодействия S для соответствующего состояния будет падать как $1/N$ [15]. Тем не менее конкретный механизм образования подобных центров к настоящему моменту неясен.

Наиболее интересным результатом, касающимся обнаруженных электронных состояний, является достаточно большая концентрация $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ акцепторного центра с энергией активации 0.25 eV, предположительно ответственного за излучение в области ~ 1.36 eV. Возможной причиной такой концентрации электрически активных центров в крупнозернистой текстуре с низкой плотностью отдельных дислокаций являются протяженные дефекты, вызванные двойникованием. Ввиду наличия различных типов двойников и связанных с ними протяженных дефектов в структуре сфалерита [17] выяснение точной природы центра с энергией активации 0.25 eV требует дальнейших исследований.

По-видимому, двойникование и связанные с ним протяженные дефекты являются основной причиной крупномасштабных неоднородностей, которые приводят к уширению линии A^0X и возникновению „красных хвостов“ у e-A-переходов на мелких акцепторах (подобные эффекты, вызванные межпримесным взаимодействием, наблюдаются обычно в легированных кристаллах при концентрациях примесей $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и более). Механизм образования таких неоднородностей может быть связан с электрическими и/или деформационными полями в окрестности протяженных дефектов или сегрегацией примесей вблизи них.

Третьим типом дефектов, которые присутствуют в исследуемой текстуре, являются глубокие центры, ответственные за широкие бесструктурные полосы в длинноволновой части спектров ФЛ (~ 1.0 и 1.2 eV) и ФП (~ 0.86 и 0.6 eV). Все эти полосы обсуждались в литературе [18] и были предварительно связаны с точечными дефектами. В рамках такой интерпретации их большая полуширина (~ 0.1 – 0.2 eV) объясняется увеличением электрон-фононного взаимодействия для сильно локализованных глубоких состояний. Известно [19], что наличие даже незначительного неоднородного уширения на фоне сильного электрон-фононного взаимодействия может приводить к появлению достаточно широких бесструктурных полос в спектрах излучения и пропускания. При этом положение бесфононного перехода находится вблизи синей границы таких полос для спектров ФЛ и вблизи красной границы для спектров ФП.

Линия ~ 1.0 eV с учетом ширины запрещенной зоны соответствует центру $E_V + 0.6$ eV на спектре ФП. Ее форма и положение практически не меняется с увеличением температуры. Обычно такое поведение наблюдается для линий излучения, соответствующих внутрицентровым переходам. Тем не менее так как центр с энергией $E_C - 1.0$ eV активен в ФП, в исследуемом случае такая интерпретация является маловероятной. Для исследуемого кристалла дефекты третьего типа могут быть связаны как с изолированными центрами, так и с сильно локализованными состояниями на протяженных дефектах (например, областями вблизи отдельных оборванных связей).

5. Заключение

Таким образом, на основе анализа спектров ФЛ и ФП, а также температурной зависимости проводимости можно заключить, что при старении в течение нескольких лет в образцах CdTe, выращенных из паровой фазы, регистрируются три вида дефектов, различающихся характером и величиной локализирующего потенциала.

К первому типу относятся сравнительно мелкие центры, включающие остаточные примеси замещения Li_{Cd} , Cu_{Cd} , водородоподобные доноры и неидентифицированные акцепторы с энергией активации 52 meV.

Ко второму типу дефектов относятся центры, ответственные за излучение в диапазоне 1.47–1.33 eV, характеризующееся низкой величиной константы фре-лиховского взаимодействия. По-видимому, все эти центры связаны с протяженными дефектами, для которых основная часть локализирующего потенциала равномерно распределена на несколько элементарных ячеек. К ним относится акцептор с энергией активации 0.25 eV, определяющий проводимость при комнатной температуре. Наиболее вероятным источником таких центров в крупнозернистой текстуре с низкой плотностью отдельных дислокаций являются протяженные дефекты, вызванные двойникованием.

К третьему типу дефектов относятся глубокие центры (0.4–0.8 eV), характеризующиеся сильной локализацией электронных состояний; они могут представлять собой как изолированные точечные дефекты, так и сильно локализованные состояния в окрестности протяженных дефектов. Для систематизации этих центров необходимы исследования связанного с ними колебательного спектра, которые могут быть осуществлены методами резонансной спектроскопии.

За исключением водородоподобных доноров, все обнаруженные дефекты являются акцепторами и могут препятствовать достижению проводимости *n*-типа при легировании CdTe донорами.

Список литературы

- [1] S. Itoch, K. Nakato, A. Ishbashi. *J. Cryst. Growth* **214/215**, 212 (2000).
- [2] D.J. Chadi. *Pjys. Rev. Lett.* **72**, 4, 534 (1994).
- [3] Su-Huai Wei, S.B. Zhang. *Phys. Rev. B* **66**, 155 211 (2002).
- [4] M.J. Hagmann. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1 (2003).
- [5] Su-Huai Wei, S.B. Zhang. *Phys. Rev. B* **62**, 6944 (2000).
- [6] C.H. Park, D.J. Chadi. *Phys. Rev. B* **52**, 11 884 (1995).
- [7] R. Grill, P. Fochuk, J. Franc, B. Nahlovskyy, P. Hoschl, P. Moravec, Z. Zakharuk, Ye. Nykonyuk, O. Panchu. *Phys. Status Solidi B* **243**, 4, 787 (2006); S.B. Zhang, S.-H. Wei, Yanfa Yan. *Physica B* **302–303**, 135 (2001).
- [8] V. Consonni, G. Feuillet, S. Renet. *J. Appl. Phys.* **99**, 053 502 (2006); I.S. Virt, M. Bester, M. Kuzma, V.D. Popovych. *Thin Solid Films* **451–452**, 184 (2004); K. Suzuki, S. Seto, A. Tanaka, M. Kawashima. *J. Cryst. Growth* **101**, 859 (1990).
- [9] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков. Патент РФ № 243014 от 20.12.1999.
- [10] Дж. Блекмор. Статистика электронов в полупроводниках Мир, М. (1964). С. 140.
- [11] A.V. Kvit, Y.V. Klevkov, S.R. Oktyabrsky, A.V. Tsikunov, B.G. Zhurkin. *Mater. Sci. Eng. B* **26**, 1, 1 (1994).
- [12] J.A. Wolk, T.W. Steiner, V.A. Karasyuk, M.L.W. Thewalt. *Phys. Rev. B* **50**, 18 030 (1994).
- [13] J.M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat. *Phys. Rev. B* **41**, 17 (1990).
- [14] Н.И. Тарбаев, Р.А. Шепельский. *ФТП* **40**, 10, 1175 (2006).
- [15] P.J. Dean, G.M. Williams, G. Blackmore. *J. Phys. D* **17**, 2291 (1984).
- [16] C.B. Davis, D.D. Allred, A. Reyes-Mena. *Phys. Rev. B* **47**, 13 363 (1993).

- [17] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, В.П. Мартовицкий, В.В. Зайцев, С.Г. Черноок, Е.Е. Онищенко. *ФТТ* **50**, 5 (2008).
- [18] W. Statler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer. *Phys. Rev. B* **51**, 16 (1995).
- [19] M.J. Seong, H. Alawadhi, I. Miotkowski, A.K. Ramdas, S. Miotkowska. *Phys. Rev. B* **62**, 1866 (2000).