

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ CdTe<Se>

Золотарев С. В., Корбутяк Д. В., Кучма Н. И.,  
Литовченко В. Г., Никонюк Е. С.

Исследовано влияние изовалентной примеси селена на электрофизические и фотолюминесцентные характеристики кристаллов теллурида кадмия. Показано, что легирование селеном приводит к повышению подвижности дырок при низких температурах и улучшению термостабильности исследованных кристаллов. При высоких концентрациях селена происходит увеличение квантового выхода фотолюминесценции. Наблюдаемые эффекты объясняются геттерированным действием селена.

1. *Введение.* Интерес к изовалентному легированию полупроводников вызван многообразием воздействий изовалентных примесей (ИВП) на физические свойства кристаллов [1]. Так, на ИВП возможно связывание экситонов, что приводит к появлению новых линий люминесценции [2], возникновению локальных уровней в запрещенной зоне и квазилокальных уровней, попадающих в разрешенные зоны энергий [3, 4], и др. Существенным является также косвенное влияние изовалентных примесей на свойства кристаллов — изменение концентрации фоновых примесей, собственных структурных дефектов, различного типа комплексов [5-7].

Следует отметить, что большинство упомянутых исследований проведено на моноатомных полупроводниках (Ge, Si) и полупроводниковых соединениях  $A^{IV}B^V$ . В то же время полупроводники типа  $A^{IV}B^{VI}$ , в частности CdTe, изучены в значительно меньшей степени. Влияние ИВП на оптические свойства CdTe исследовано ранее в работах [8-11]. Однако в основном эти исследования проведены для единичных концентраций ИВП в отсутствие экспериментальных значений электрических параметров кристаллов.

В настоящей работе исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и электрофизические свойства теллурида кадмия в зависимости от концентрации ИВП Se. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии селена на состав точечных дефектов в кристаллах CdTe.

2. *Подготовка образцов и методика эксперимента.* Легирование кристаллов CdTe селеном проводилось в процессе выращивания методом Бриджмена путем добавления элементарного селена (класса ОСЧ) в ампулу с предварительно синтезированным материалом. Для синтеза использовались зонно-очищенные исходные компоненты. Концентрация селена в расплаве находилась в пределах  $2 \cdot 10^{17} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , тепловые режимы выращивания и посткристаллизационного охлаждения кристаллов поддерживались одинаковыми во всех технологических процессах. Кристаллы CdTe<Se> обладали  $p$ -типом проводимости с концентрацией дырок при комнатной температуре порядка  $5 \cdot 10^{15} - 2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $70 - 80 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . По этим параметрам кристаллы, легированные селеном, не отличались от нелегированных материалов, выращенных при тех же технологических режимах. Однако обращает на себя внимание сравнительно высокая однородность электрических характеристик по длине слитка. Концентрация дырок при комнатной температуре в образцах, вырезанных из начала слитка, всего в несколько раз отличается от концентрации дырок в образцах, вырезанных

из конца слитка. Значительная продольная неоднородность электрических параметров может быть связана с влиянием селена на коэффициенты распределения фоновых акцепторных и компенсирующих донорных примесей, так как селен в CdTe электрически не активен [12]. В литературе такие данные отсутствуют. Более того, для примеси селена имеется лишь оценка равновесного коэффициента распределения  $k_{Se} < 1$  [13].

Электрические измерения ( $\sigma$ ,  $R_H$ ) проводились на механически полированных образцах в форме параллелепипеда с размерами  $1.5 \times 2 \times 10$  мм. Омические кон-

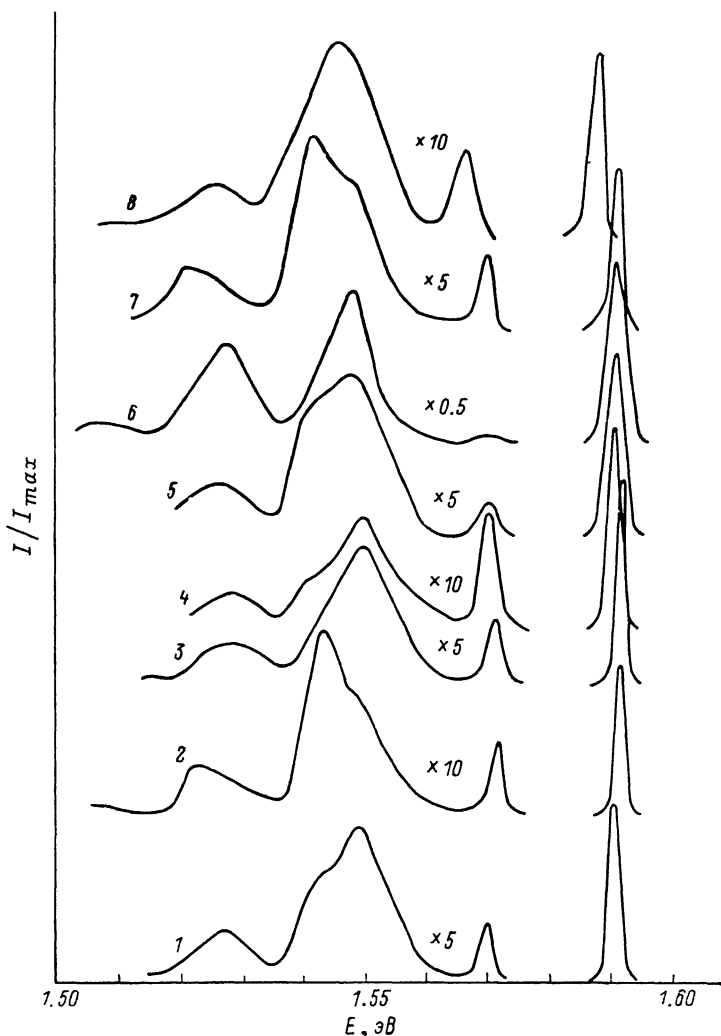


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции в близкраевой области кристаллов CdTe<Se> с различной концентрацией селена.

$N_{Se}$ ,  $см^{-3}$ : 1 - 0, 2 -  $2 \cdot 10^{17}$ , 3 -  $3 \cdot 10^{17}$ , 4 -  $10^{18}$ , 5 -  $3 \cdot 10^{18}$ , 6 -  $10^{19}$ , 7 -  $3 \cdot 10^{19}$ , 8 -  $10^{20}$ .

такты к образцам изготовлялись по улучшенному варианту методики, описанной в [14].

Люминесцентные исследования проводились на свежесколотой в жидком гелии поверхности образцов с исходными размерами  $5 \times 5 \times 3$  мм. Запись спектров ФЛ осуществлялась при температуре 4.2 К с использованием лазерных источников возбуждения (ЛГ-38,  $P=50$  мВт и ЛГН-502,  $P \leq 1$  Вт), монохроматора МДР-2 и фотоприемника ФЭУ-62.

3. Люминесцентные свойства CdTe<Se>. На рис. 1 представлены спектры ФЛ в близкраевой области CdTe для нелегированного кристалла и кристаллов, легированных Se в различной концентрации. Наиболее коротковолновая линия

ФЛ обусловлена излучательной аннигиляцией экситонов, связанных на нейтральном акцепторе ( $A^0, X$ ), с длинноволновой стороны проявляется ее фоновое повторение. Линии излучения свободных экситонов ( $E_{\max}=1.595$  эВ) и экситонов, связанных на нейтральном доноре ( $D^0, X$ ) с  $E_{\max}=1.593$  эВ, намного слабее и на рисунке не показаны. Далее следует широкая полоса, состоящая по крайней мере из двух полос, формируемых переходами зона проводимости—акцептор

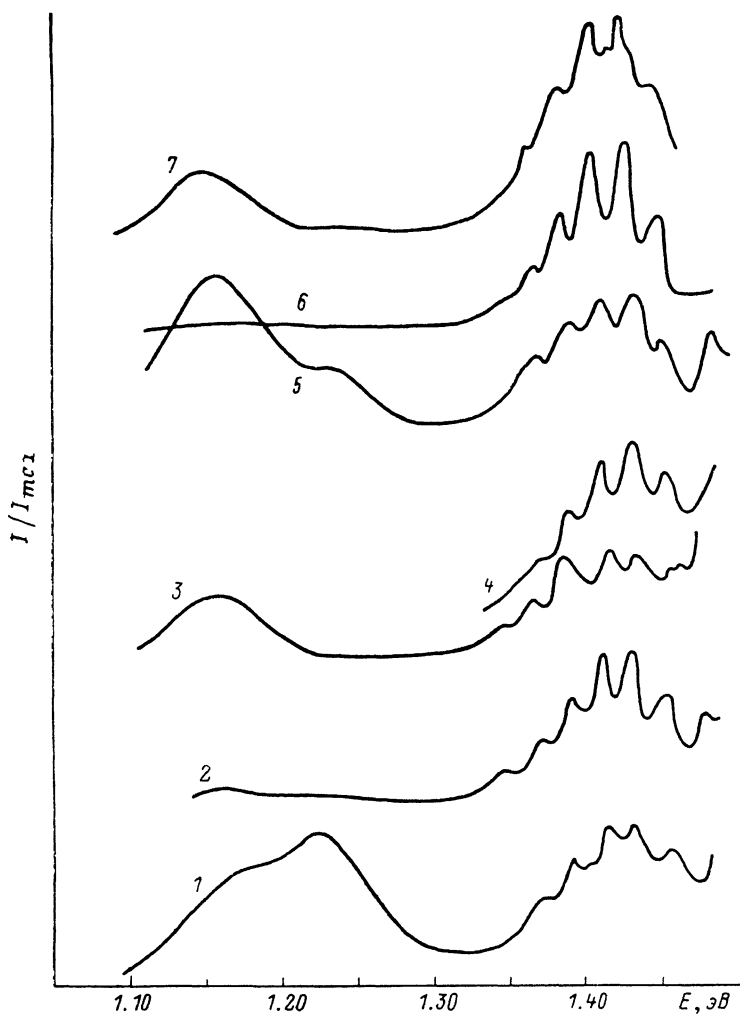


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции кристаллов  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$  для различных концентраций селена.

$N_{\text{Se}}, \text{см}^{-3}$ : 1 — 0, 2 —  $2 \cdot 10^{17}$ , 3 —  $3 \cdot 10^{17}$ , 4 —  $10^{18}$ , 5 —  $10^{19}$ , 6 —  $3 \cdot 10^{19}$ , 7 —  $10^{20}$ .

( $e, A^0$ ) ( $E_{\max}=1.547$  эВ) и донорно-акцепторными переходами ( $D, A$ ) ( $E_{\max}=1.538$  эВ) [15]. В области энергий  $1.51 \div 1.53$  эВ видны слабо разделяющиеся фоновые повторения указанных полос.<sup>1</sup>

На рис. 2 показано изменение спектров ФЛ в области энергий  $1.0 \div 1.5$  эВ в зависимости от концентрации селена. Структурная полоса в области  $E=1.35 \div 1.50$  эВ связана с двумя типами переходов — зона проводимости—акцептор, донор—акцептор и четко выделяющимися фоновыми повторениями. Важно отметить, что интенсивность линий фоновых повторений для каждой серии коррелирует с интенсивностью соответствующих переходов в близкраевой области спектра.

<sup>1</sup> В кристаллах  $\text{CdTe}$ , легированных изovalентной примесью  $\text{Se}$ , наблюдается также полоса с  $E_{\max} > E_g$ , обусловленная проявлением локальных уровней, попадающих в область разрешенных энергетических зон [18].

Переходы ( $D, A$ ), формирующие полосу 1.44 эВ, происходят на акцептор с энергией ионизации, находящейся в пределах  $0.11 \pm 0.15$  эВ [13]. По-видимому, в нашем случае таковым является акцептор  $A_2$  [ $E_{A_2} = (0.11 \pm 0.13)$  эВ], обнаруживаемый электрическими измерениями. Полосы с  $E_{\max} = 1.16$  и  $1.22$  эВ, присутствующие в нелегированном материале, в образцах  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$  значительно ослаблены.

На рис. 3 представлены зависимости интенсивности и полуширины линии излучения связанного экситона ( $A^0, X$ ) от концентрации примеси Se. С увеличением  $N_{\text{Se}}$  интенсивность падает, достигая минимального значения при  $N_{\text{Se}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а затем возрастает. Падение интенсивности линии сопровождается увеличением ее полуширины. Однако при  $N_{\text{Se}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , хотя интенсивность линии связанного экситона высокая, полуширина ее не уменьшается, что свидетельствует о влиянии механизма неоднородного уширения, вызванного некоторым разупорядочением кристаллической решетки  $\text{CdTe}$  из-за наличия большого числа примесных атомов.

4. *Электрофизические свойства  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$ .* При низких температурах подвижность дырок  $\mu_p$  в кристаллах  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$  значительно выше, чем в нелегированных кристаллах, синтезированных из тех же исходных компонентов и выращенных в одинаковых условиях. Пара-

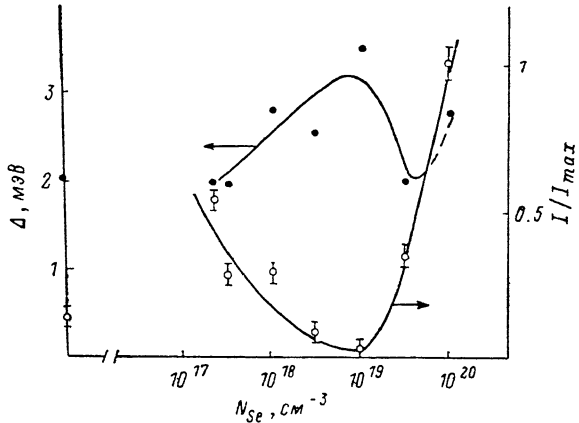


Рис. 3. Интенсивность и полуширина линии излучения связанного экситона в зависимости от концентрации селена.

метр  $m = \mu_p(80 \text{ K}) / \mu_p(300 \text{ K})$  в нелегированных образцах в большинстве случаев составляет  $m = 3 \div 5$ , а в  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$  находится в пределах  $6 \div 10$ .

На рис. 4 показаны температурные зависимости холловской подвижности дырок в образцах с различной концентрацией селена (кривые 1—3). Для сравнения приведена также температурная зависимость  $\mu_p$  для нелегированного кристалла с низким значением  $m$  (кривая 4). Видно, что максимальные значения подвижности дырок при 80 К имеют место в материалах с минимальной концентрацией селена ( $N_{\text{Se}} = 3 \cdot 10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

В исследованном температурном диапазоне подвижность дырок в теллуриде кадмия контролируется рассеянием на оптических колебаниях решетки и ионизированных центрах. Оказалось, что в кристаллах  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$  с концентрацией селена  $3 \cdot 10^{17} \div 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$   $\lg \mu_p = f(\lg T)$  хорошо описывается правилом Маттиссена

$$\mu_p^{-1} = \mu_0^{-1} + \mu_I^{-1}. \quad (1)$$

Для подвижности носителей  $\mu_0$ , ограниченной рассеянием на оптических фононах, использовали эмпирическую формулу [17]

$$\mu_0 = 57 \{ \exp(252/T) - 1 \} \text{ (см}^2/\text{В} \cdot \text{с)}, \quad (2)$$

а для подвижности  $\mu_I$ , ограниченной рассеянием на ионизированных центрах с концентрацией  $N_I$ , использовали формулу Брукса—Херринга

$$\mu_I = \frac{0.83 \cdot 10^{18} T^{3/2}}{N_I} \frac{(\ln b + 3.0)}{(\ln b + 3.4)^2} \text{ (см}^2/\text{В} \cdot \text{с)}. \quad (3)$$

В последнем выражении  $b = (T^2/p') \cdot 10^{13}$ , где  $p'$  — суммарный экранирующий заряд, оцениваемый как концентрация носителей в области полной ионизации акцепторов. В кристаллах с концентрацией селена  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  необходимо учитывать дополнительный механизм рассеяния, который понижает подвижность дырок при комнатной температуре. Концентрация ионизированных центров

в нелегированном образце, определенная из уравнения (4) с учетом равенств (2) и (3), равна  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Столь высокая концентрация рассеивающих центров обуславливает максимум на зависимости  $\lg \mu_p = f(\lg T)$  при  $T > 80 \text{ K}$ . В кристаллах  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$   $N_T = 4 \cdot 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

В таблице приведены электрофизические параметры серии кристаллов  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$  и нелегированного образца  $\text{CdTe}$  с низким значением параметра  $m$ . В кристаллах  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$  с концентрацией селена  $3 \cdot 10^{17} \div 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  рабочим является мелкий акцептор  $A_1$  с энергией уровня  $E_{A_1} = E_p + 0.05 \text{ эВ}$ . При концентрации Se, превышающей  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ , акцептор  $A_1$  полностью компенсирован и свободные носители в валентную зону поставляются более глубоким акцептором

$A_2$  с энергией залегания  $E_{A_2} = E_p + (0.11 \div 0.13) \text{ эВ}$ . В нелегированных кристаллах проводимость разных образцов контролируется или  $A_1$ , или  $A_2$ . Корреляция между величиной параметра  $m$  и электрической активностью уровней  $A_1$  или  $A_2$  в нелегированных кристаллах отсутствует.

5. *Обсуждение результатов.* Высокие значения подвижности дырок при

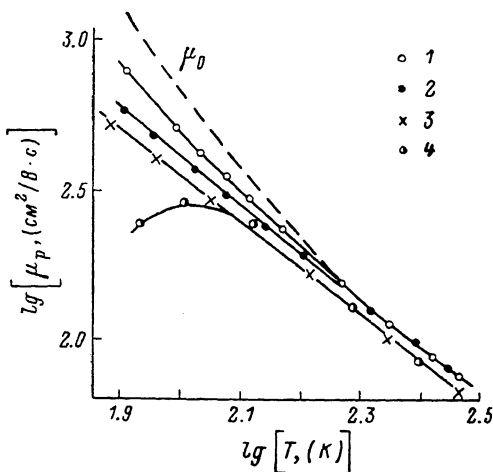


Рис. 4. Температурные зависимости подвижности дырок в кристаллах  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$  с различной концентрацией селена.

$N_{\text{Se}}, \text{ см}^{-3}$ : 1 —  $3 \cdot 10^{17} \div 10^{18}$ , 2 —  $10^{18} \div 3 \cdot 10^{18}$ , 3 —  $10^{20}$ ; 4 — нелегированный образец;  $\mu_0$  — подвижность, ограниченная рассеянием на оптических фононах.

80 K в кристаллах  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$  по сравнению с нелегированными, выращенными из тех же исходных материалов, указывают на уменьшение концентрации ионизированных центров  $N_T$ . Поскольку величина  $N_T$ , определяемая по  $\mu_p$  (80 K), приблизительно равняется удвоенной концентрации ионизированных доноров ( $N_T \approx 2N_D^+$ ), то можно сделать вывод об «очистке» кристаллов от компенсирующих доноров. Очистка максимальна в образцах с концентрацией селена  $N_{\text{Se}} = 3 \cdot 10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (рис. 4, см. таблицу). Такой же вывод следует из анализа полосы ФЛ 1.538 эВ (рис. 1), обусловленной донорно-акцепторными переходами. В кристаллах с  $N_{\text{Se}} = 3 \cdot 10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$  наблюдается резкое тушение этой полосы. В этих же образцах отсутствует линия экситона, связанного на нейтральном доноре ( $D^0, X$ ) с  $E_{\text{max}} = 1.593 \text{ эВ}$ , которая проявляется в кристаллах с отчетливой полосой 1.538 эВ. Энергия ионизации донора  $E_D$ , оцененная по правилу Хейнса [18, 19], составляет величину  $E_D \approx 10 \text{ мэВ}$ . Мелкий акцептор  $A_1$  с термической энергией ионизации  $E_{A_1}^* = 0.05 \text{ эВ}$ , по-видимому, обуславливает линию 1.589 эВ и формирует полосу ( $e, A^0$ ) с  $E_{\text{max}} = 1.547 \text{ эВ}$ . Оценка энергии ионизации акцептора  $A_1$  по линии связанного экситона 1.589 эВ, согласно [18], дает значение  $E_{A_1} \approx 60 \text{ мэВ}$ , а по максимуму полосы ( $e, A^0$ ) —  $E_{A_1} \approx 59 \text{ мэВ}$ . Эти величины близки к значениям энергий ионизации примесей Na ( $E_{N_{\text{a}}} \approx 58.8 \text{ мэВ}$ ) и Li ( $E_{\text{Li}} = 57.8 \text{ мэВ}$ ), являющихся распространенными остаточными примесями в  $\text{CdTe}$  [20].

Электрофизические параметры кристаллов  $\text{CdTe}\langle\text{Se}\rangle$

№ образца	$N_{\text{Se}}, \text{ см}^{-3}$	$p \cdot 10^{-15}$ (300 K), $\text{ см}^{-3}$	$p$ (80 K), $\text{ см}^{-3}$	$E_{A_1}, \text{ эВ}$	$m$	$N_T \cdot 10^{-16}, \text{ см}^{-3}$
1	0	9.8	$1.1 \cdot 10^{14}$	0.05	3.3	40
2	$3 \cdot 10^{17}$	6.6	$1.8 \cdot 10^{14}$	0.05	9.7	4
3	$10^{18}$	6.9	$2.0 \cdot 10^{14}$	0.05	9.7	4
4	$3 \cdot 10^{18}$	8.2	$2.5 \cdot 10^{14}$	0.05	8.3	6
5	$10^{19}$	6.0	$2.2 \cdot 10^{11}$	0.11	8.0	7
6	$3 \cdot 10^{19}$	7.4	$1.0 \cdot 10^{11}$	0.11	8.0	8
7	$10^{20}$	5.8	$5.9 \cdot 10^{11}$	0.13	6.6	10

Уменьшение интенсивности линии связанного экситона ( $A^0$ ,  $X$ ) позволяет заключить, что легирование селеном влияет и на концентрацию мелких акцепторов  $A_1$ . В диапазоне  $N_{Se}=10^{18} \div 10^{19}$  см $^{-3}$  концентрация акцепторов  $A_1$  заметно понижается.

Наблюдаемые эффекты объясняются внутренним геттерированием дефектов примесью селена. Взаимодействие между фоновыми примесями и селеном может происходить в жидкой фазе с образованием электрически не активных комплексов или через поле упругих деформаций, связанных с вхождением атомов ИВП в матрицу теллурида кадмия.

Следует заметить, что при больших концентрациях селена ( $N_{Se}=3 \cdot 10^{19} \div 10^{20}$  см $^{-3}$ ) наблюдается значительное возрастание интенсивности всех полос ФЛ. Это может быть результатом увеличения безызлучательного времени жизни неравновесных носителей, например, из-за геттерирования примесными включениями безызлучательных центров рекомбинации.

6. *Заключение.* Таким образом, в результате проведенных фотолюминесцентных и электрофизических исследований показано, что легирование изовалентной примесью селена существенно влияет на состав точечных дефектов в CdTe. Наибольшее снижение концентрации мелкого донора  $D$  с энергией ионизации  $E_D \approx 10$  мэВ имеет место в образцах с  $N_{Se}=3 \cdot 10^{17} \div 10^{18}$  см $^{-3}$ , а при  $N_{Se}=10^{18} \div 10^{19}$  см $^{-3}$  заметно уменьшается концентрация мелкого акцептора  $A_1$  с энергией ионизации  $E_{A_1} \approx 59$  мэВ. Снижение концентрации ионизированных центров обуславливает высокие значения подвижности дырок при низких температурах.

«Очистка» кристалла от фоновых примесей уменьшает интенсивность превращений в системе дефектов при повышении температуры и обуславливает значительную термостабильность материала.

При больших концентрациях селена ( $N_{Se}=3 \cdot 10^{19} \div 10^{20}$  см $^{-3}$ ) уменьшаются безызлучательные потери, что приводит к возрастанию интенсивности всех полос люминесценции.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Баженов В. К., Фистуль В. И. — ФТП, 1984, т. 18, в. 8, с. 1345—1362.
- [2] Гросс Е. Ф., Недзевецкий Д. С. — ДАН СССР, 1963, т. 152, в. 2, с. 309—312.
- [3] Dean P. J. — Phys. Rev. B, 1971, в. 4, N 4, p. 2596—2612.
- [4] Баженов В. К., Дойчо И. К., Петухов А. Г. — ФТП, 1980, т. 14, в. 1, с. 7—12.
- [5] Stringfellow G. V., Hall T. H., Burmeister G. P. — J. Appl. Phys., 1975, v. 46, N 7, p. 3006—3011.
- [6] Гавина Н. В., Уфимцев В. Б., Фистуль В. И. — Письма ЖТФ, 1982, т. 8, в. 10, с. 620—623.
- [7] Фистуль В. И. — ФТП, 1983, т. 17, в. 6, с. 1107—1110.
- [8] Beserman R., Balkansky M. — J. Phys. Chem. Sol., 1970, v. 31, N 2, p. 355—361.
- [9] Курик М. В., Малинко В. М., Новоселицкий Н. Е., Никонюк Е. С. — УФЖ, 1972, т. 17, в. 1, с. 156—160.
- [10] Захарчук А. П., Малинко В. М., Новоселицкий Н. Е. и др. — УФЖ, 1974, т. 19, в. 3, с. 513—517.
- [11] Бродин М. С., Гнатенко Ю. П., Курик М. В., Матлак В. В. — ФТП, 1969, т. 3, в. 7, с. 991—995.
- [12] Заячківський В. П., Кучма Н. И., Орленко В. Ф., Троцюк Н. И. — В кн.: Тез. докл. II Всес. конф. «Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников». Черновцы, 1986, ч. 1, с. 236.
- [13] Zanio K. R. Semiconductors and Semimetals, v. 13. Cadmium Telluride. N. Y.—San-Francisco—London, 1978. 235 p.
- [14] Заячківський В. П., Ковалец М. А., Кучма Н. И. и др. — ПТЭ, 1984, № 5, с. 211—212.
- [15] Espinosa J. E., Gracia J. M., Navarro H. et al. — J. Luminesc., 1983, v. 28, N 2, p. 163—176.
- [16] Золотарев С. В., Корбутяк Д. В., Кучма Н. И., Никонюк Е. С. — Письма ЖЭТФ, 1987, т. 46, в. 7, с. 281—284.
- [17] Yamada S. — J. Phys. Soc. Japan, 1960, v. 15, N 11, p. 1940—1944.
- [18] Dean P. J. — Prog. Cryst. Growth Charact., 1982, v. 5, N 1/2, p. 89—174.
- [19] Физика и химия соединений  $A^{IV}B^{VI}$  / Пер. с англ. под ред. С. А. Медведева. М., 1970. 624 с.
- [20] Molva E., Chamonal J. P., Pautrat J. L. — Phys. St. Sol. (b), 1982, v. 109, N 2, p. 635—644.