

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ РЕКОМБИНАЦИИ НА КОМПЛЕКСНЫХ ДЕФЕКТАХ В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ

Бабенцов В. Н., Булах В. М., Горбань С. И.,
Рашковецкий Л. В., Сальков Е. А.

Обнаружена тонкая структура фотолюминесцентного (ФЛ) излучения теллурида кадмия в области 820—840 нм, возникающего вследствие рекомбинации носителей заряда на комплексных дефектах. Рассмотрена зависимость спектра (ФЛ) от плотности дефектов, температуры отжига кристалла и температуры, при которой исследуется ФЛ. Предложен возможный механизм образования дефектов.

В работах [1-3] мы сообщали о том, что в спектре излучения теллурида кадмия, подвергнутого обработкам, приводящим к нарушению кристаллической структуры, возникают новые полосы фотолюминесценции (ФЛ). Эти полосы появляются в области длин волн 820—840 нм независимо от способа воздействия на монокристалл (одноосного сжатия, абразива при шлифовке, мощного лазерного излучения). При этом обнаруживается связь интенсивности полос ФЛ с плотностью дислокационных ямок травления (N_D). При $N_D = 10^7 - 10^8 \text{ см}^{-2}$ интенсивность полос ФЛ исходного кристалла сильно уменьшается, а доминирует в спектре ФЛ полоса $\lambda_m = 840 \text{ нм}$ [1]. Эта же полоса ФЛ имеется и в спектре излучения эпитаксиальных пленок теллурида кадмия, полученных на неоптимально обработанных подложках [4, 5].

Необычны свойства полосы ФЛ: аномально малая величина электрон-фононного взаимодействия с LO-фононом (S) и относительно большая полуширина ($H = 6 - 8 \text{ мэВ}$). В работе [4] первое свойство объяснено особенностью рекомбинации зарядов на комплексных дефектах, ассоциатах дефектов точечного типа, занимающих несколько узлов решетки кристалла. В таких центрах (в расчете на один узел) происходит уменьшение энергии упругой релаксации при изменении заряда вследствие рекомбинации, что проявляется как уменьшение электрон-фононной связи. Для объяснения второго свойства (большой полуширины) предполагалось образование нескольких форм комплексных дефектов — ассоциатов с разным числом точечных компонент или различной пространственной конфигурацией. Это приводит к появлению в запрещенной зоне нескольких близко расположенных по энергии уровней, образующих полосу ФЛ с $\lambda_m = 840 \text{ нм}$, состоящую из перекрывающихся линий излучения.

Такая тонкая структура полосы 840 нм обнаружена нами в спектре монокристаллов теллурида кадмия.

Цель настоящей работы состоит в исследовании зависимости тонкой структуры излучения в области 820—840 нм CdTe от степени деформирования кристалла, температуры отжига образцов и температуры регистрации сигнала ФЛ.

Полученные данные позволили обосновать комплексную природу центров рекомбинации и предложить механизм их образования.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследование низкотемпературной ФЛ теллурида кадмия проводилось на установке КСВУ-23 при возбуждении образца с поверхности (111) А излучением гелий-неонового ($P = 0.1 \text{ Вт/см}^2$, $\lambda = 632.8 \text{ нм}$) и аргонового ($P = 100 \text{ Вт/см}^2$, $\lambda = 488.0 \text{ нм}$) лазеров.]

Образцы CdTe были получены методом синтеза из паров исходных компонентов [6] и отличались малой плотностью ростовых дислокаций ($N_D \approx 10^3 \text{ см}^{-2}$).

Структурные дефекты вводились в материал механической шлифовкой при комнатной температуре. Этот способ обработки приводит к образованию нарушенного слоя толщиной 5–10 мкм, в котором спектр ФЛ отличается от спектра исходного кристалла тем, что имеет полосы излучения в области 820–840 нм [1]. Полученный образец стравливался «на клин», измерение ФЛ производилось в нескольких точках, различающихся степенью нарушения кристаллической решетки, что контролировалось по плотности введенных дислокаций.

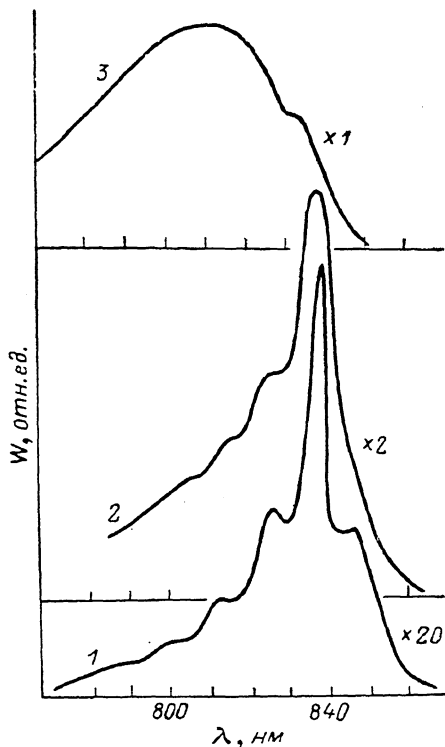
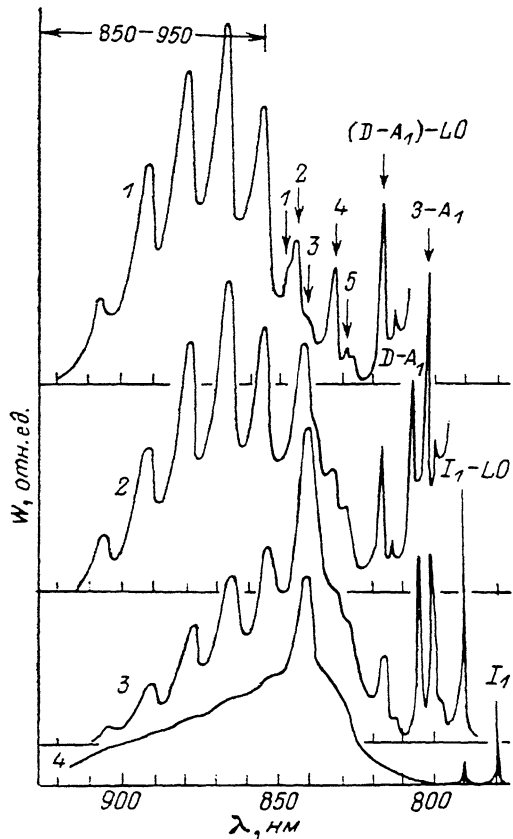


Рис. 1. Спектр ФЛ CdTe в зависимости от разупорядоченности материала.

$N_D, \text{ см}^{-2}$: 1 — $\approx 10^3$, 2–4 — 10^6 .

Рис. 2. Зависимость спектра ФЛ CdTe от температуры.

$T, \text{ К}$: 1 — 4,2, 2 — 20, 3 — 60.

На рис. 1 показан спектр ФЛ теллурида кадмия *p*-типа. Он содержит линии излучения связанного экситона ($I_1 - 780 \text{ нм}$), краевые полосы ($D-A_1$) и ($3-A_1$), обусловленные рекомбинацией в $D-A$ -парах и рекомбинацией зона проводимости—акцептор (A_1-Li, Na) [7], а также известную примесно-дефектную полосу с $\lambda_m = 850 \text{ нм}$ с ее LO -фононными повторениями в области 860–950 нм [8].

1. При небольшом нарушении кристалла ($N_D \approx 10^5 \text{ см}^{-2}$) в области 820–840 нм появляется тонкая структура ФЛ: узкие линии полушириной $H = 1-2 \text{ мэВ}$ с малой величиной $S = 0.2$, обозначенные на рис. 1 цифрами 1–5. Интенсивность каждой из линий зависит от условий деформирования образцов (температуры, способа воздействия) и исходного состояния структуры кристалла. При спектральном перекрытии линий (1 — 847, 2 — 845, 3 — 841, 4 — 832, 5 — 829 нм) образуются полосы ФЛ с $\lambda_m = 830, 840 \text{ нм}$ [2].

Указанные линии ФЛ порознь наблюдаются и в спектре ФЛ отдельных образцов, не подвергавшихся обработке.

Такие свойства, как величина электрон-фононного взаимодействия, полуширина, зависимость интенсивности от температуры, практически одинаковы для всех линий.

С увеличением степени деформирования материала ($N_D > 10^6 \text{ см}^{-2}$) отдельные линии сливаются в широкую бесструктурную полосу с $\lambda_m = 840 \text{ нм}$ (рис. 1, кривые 2—4). Хранение обработанного образца неограниченно долгое время при комнатной температуре не ведет к заметным изменениям в спектре этой ФЛ.

Отжиг образцов в течение 3 ч при относительно низких температурах ($T_{\text{отж}} = 400\text{—}600 \text{ }^\circ\text{C}$) полностью восстанавливает все полосы ФЛ исходного кристалла, причем полоса $\lambda_m = 840 \text{ нм}$ исчезает из спектра.

Это является свидетельством того, что в результате отжига сильно понижается концентрация центров, обуславливающих свечение в области 820—840 нм.

Существенно, что в спектре ФЛ после кратковременного отжига (0.5—1 ч) появляется та же тонкая структура излучения, которая наблюдается и при небольшом деформировании кристалла (рис. 1, кривая 1). Отметим, что при повышении $T_{\text{отж}}$ первыми исчезают более коротковолновые линии 4, 5 в области 820—840 нм, затем — линии 1—4.

Совокупность вышеприведенных фактов хорошо объясняется предложенной в [4] моделью ассоциативного центра, имеющего несколько форм, которые преобразуются в более простые или распадаются под действием температуры на точечные дефекты.

2. Результатом отжига образцов является также существенное (до 10 раз) повышение в спектре ФЛ интенсивности краевой полосы с $\lambda_m = 800.5 \text{ нм}$.

В обработанных образцах, спектр ФЛ которых содержит полосу с $\lambda_m = 840 \text{ нм}$, такие изменения наступают при невысоких температурах отжига ($600 \text{ }^\circ\text{C}$). В исходных же образцах (не подвергавшихся шлифовке) рост интенсивности краевой полосы происходит только при высокотемпературном отжиге ($900 \text{ }^\circ\text{C}$). Во многих работах эту полосу связывают с точечными центрами рекомбинации, включающими в себя вакансию кадмия (см., например, [9]). Возникновение полосы $\lambda_m = 800.5 \text{ нм}$ после низкотемпературного отжига может служить аргументом в пользу того, что ассоциативные дефекты, ответственные за излучение в области 820—840 нм, включают в свой состав вакансии кадмия.

Дополнительным подтверждением этого является то, что полоса 800.5 нм не появлялась в спектре отожженных при низкой температуре образцов, в которых ее не было исходно.

Важно отметить, что в тех образцах CdTe, избыточная концентрация V_{Cd} в которых получалась в результате высокотемпературного отжига в вакууме или атмосфере паров теллурида, также наблюдали одновременно полосы с $\lambda_m = 840$ и 800.5 нм [8]. Это, видимо, является следствием ассоциирования V_{Cd} при их избытке над равновесной концентрацией (образования при охлаждении образца пересыщенного раствора V_{Cd} и «выпадения» их ассоциатов). Появление этих же дефектов в результате механической шлифовки образца возможно вследствие пересыщения вакансиями кадмия локальных областей кристалла вблизи дислокационных линий за счет рождения вакансий при прохождении дислокаций. Этот механизм образования ассоциатов вакансий получил обоснование для щелочно-галогидных кристаллов в работе [10].

3. С повышением температуры измерения спектров ФЛ от 4.2 до 60 К полоса 840 нм уширяется, ее интенсивность сильно падает, а с длинноволновой стороны от нее остается широкая ($H = 80 \text{ мэВ}$) бесструктурная полоса с $\lambda_m = 870 \text{ нм}$ (рис. 2). Подобные же преобразования спектра ФЛ наблюдаются и при 4.2 К вследствие сильного деформирования кристалла. Энергия термического гашения полос ФЛ с $\lambda_m = 830\text{—}840 \text{ нм}$ составляет 25—30 мэВ. Эта величина намного меньше глубины залегания уровня рекомбинации (ΔE), определенного как $E_g - h\nu_{\text{max}} (840 \text{ нм}) = 131 \text{ мэВ}$ при $E_g = 1.606 \text{ эВ}$.

Электронной моделью, объясняющей энергетическое положение линий ФЛ, их температурную зависимость и полуширину, может быть модель экситона, локализованного на глубоком акцепторе. Захват дырки на уровень такого акцептора приводит к появлению водородоподобных состояний для электрона, расположенных ниже зоны свободных экситонов. Температурная зависимость

интенсивности излучения при рекомбинации на таком центре определяется энергией термической делокализации экситонов. При большой плотности дислокаций в образце делокализация экситонов может происходить и за счет действия электрических полей дислокаций, что дает эффект, аналогичный повышению температуры: интенсивность полосы 840 нм падает, в спектре остается только полоса с $\lambda_m = 870$ нм.

Детальное выяснение пространственной и электронной структуры комплексных центров возможно после проведения дополнительных исследований.

Список литературы

- [1] Бабенцов В. Н., Бекетов Г. В., Горбань С. И., Сальков Е. А. // УФЖ. 1988. Т. 33. В. 3. С. 347—351.
- [2] Бабенцов В. Н., Горбань С. И., Сальков Е. А., Тарбаев Н. И. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 9. С. 1724—1727.
- [3] Бабенцов В. Н., Байдуллаева А., Булах Б. М., Горбань С. И., Мозоль П. Е. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 12. С. 144—147.
- [4] Dian P. J., Williams G. M., Blackmore G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1984. V. 17. N 11. P. 2291—2300.
- [5] Бабенцов В. Н., Горбань С. И., Гринь В. Ф., Матвиевская Г. И. // Тез. докл. II Всес. конф. «Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих соединений». Черновцы, 1986. Т. 1. С. 95.
- [6] Булах Б. М., Красикова С. М. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1973. Т. 9. В. 7. С. 1112—1114.
- [7] Агринская Н. В., Шашкова В. В. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 9. С. 1248—1252.
- [8] Вавилов В. С., Гиппиус А. А., Павосян Ж. Р. // Теллурид кадмия. М., 1968. С. 103—109.
- [9] Figueroa I. M., Sinencio F. S., Mendoza-Alvares J. G. et al. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 1. P. 452—453.
- [10] Геткин А. В., Красовицкая И. М., Серебрянный В. Я., Ширан Н. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 4. С. 964—969.

Институт полупроводников
АН УССР
Киев

Получена 29.03.1989
Принята к печати 13.04.1989