

Спектры низкотемпературной фотолюминесценции тонких поликристаллических пленок CdTe

© Б.З. Полвонов, Н.Х. Юлдашев

Ферганский политехнический институт,
150107 Фергана, Узбекистан
E-mail: uzferfizika@mail.ru

(Получена 30 марта 2015 г. Принята к печати 19 ноября 2015 г.)

В спектрах низкотемпературной фотолюминесценции (при 4.2 К) мелкозернистых (размеры $d_{cr} \leq 1$ мкм) пленок CdTe обнаружены полоса собственного ($e-h$) излучения, обусловленная приповерхностными потенциальными барьерами кристаллических зерен, и красная дублетная полоса, возникающая как LO-фононные повторения полосы $e-h$. Легирование пленки примесью In приводит к тушению дублетной полосы, а термическая обработка — к активации собственной полосы, коротковолновое смещение красной границы ($\Delta E_r = 16-29$ мэВ) и модуляция полуширины ($\Delta A = 6-17$ мэВ) которой коррелируют с высотой микропотенциальных барьеров и температурой рекомбинирующих горячих фотоносителей.

1. Введение

В настоящее время подробно исследованы спектры низкотемпературной фотолюминесценции (НТФЛ) кристаллов CdTe, предложены методы прогнозирования и контролируемого изменения электрофизических свойств полупроводниковых структур на их основе. Так, с помощью изучения динамики изменения спектров фотолюминесценции авторы работ [1,2] предложили метод глубокой очистки образцов и получили поликристаллический CdTe стехиометрического состава, в спектре фотолюминесценции (ФЛ) которого полностью отсутствует примесное излучение и остается только экситонная часть. С применением анализа формы краевого излучения при лазерном возбуждении исследованы электронные спектры твердых растворов CdTe : In [3], CdTe : Fe [4]. В работах [5,6] методами микрофотолюминесцентного зондирования исследована роль межзеренных границ в формировании спектра ФЛ крупнозернистого теллурида кадмия и показано, что примесно-дефектный состав приграничных и внутренних областей монокристаллических зерен с размерами 1–2 мм довольно заметно различается. Однако до сих пор формирование спектра ФЛ тонких мелкозернистых (размер зерен $d_{cr} \leq 1$ мкм) полупроводниковых образцов, межзеренные границы в которых оказывают значительное влияние на их свойства, практически не рассматривались в зависимости от плотности структурных и точечных дефектов.

Целью настоящей работы является исследование механизмов формирования спектров собственной и красной НТФЛ пленок CdTe, CdTe : In в зависимости от структурных несовершенств. Ранее было сообщено [7,8], что легирование примесью In и последующая термическая обработка (ТО) существенно влияют на фотовольтаические параметры пленок CdTe. Здесь проанализированы спектры собственной и красной ФЛ этих пленок при $T = 4.2$ К. Оказалось, что в спектрах НТФЛ мелкозернистых поликристаллических пленок CdTe, CdTe : In, в отличие от монокристаллов и крупноблочных поликристаллов, не проявляются каналы излучения экситонов

и донорно-акцепторных пар (ДАП); причиной является процесс генерации фотоэда в приграничных областях кристаллических зерен, приводящий к стимулированию собственной ($e-h$) люминесценции и возгоранию ее продольных оптических (LO) фононных повторений в нелегированных образцах. Обнаружены существенное коротковолновое смещение красной границы $e-h$ -полосы ($\Delta E_r \approx 20$ мэВ) и модуляция ее полуширины (ширины на полувысоте) $\Delta A \approx 10$ мэВ в зависимости от точечных и структурных дефектов кристаллических зерен. Предложенный здесь метод анализа спектров НТФЛ совместно с фотоэлектрическими свойствами мелкозернистых поликристаллов CdTe может быть с успехом использован для изучения свойств и других полупроводниковых пленочных структур.

2. Результаты эксперимента

Для измерения спектров НТФЛ пленочные образцы Cd, CdTe : In с размерами 5×20 мм и толщиной ~ 1 мкм, изготовленные методом термовакуумного испарения на стеклянной подложке и обладающие мелкозернистой структурой с размерами кристаллических зерен кубической модификации $d_{cr} \leq 1$ мкм [7,8], непосредственно погружались в откачиваемый жидкий гелий при температуре 4.2 К. Спектры регистрировались на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-24, работающей в режиме счета фотонов при минимальной ширине щели 0.04 мэВ. Собственное возбуждение полупроводника осуществлялось на длине волны $\lambda = 476.6$ нм излучением непрерывного газоразрядного Ar⁺-лазера, сфокусированным на поверхности слоя CdTe в пятно размерами 0.4×4 мм при мощности светового потока ~ 7 мВт. Эксперимент проводился в геометрии нормального освещения и почти нормального излучения.

Спектр НТФЛ нелегированной пленки CdTe в окрестности фундаментальной полосы поглощения представлен на рис. 1, а. Для сравнения здесь же показан

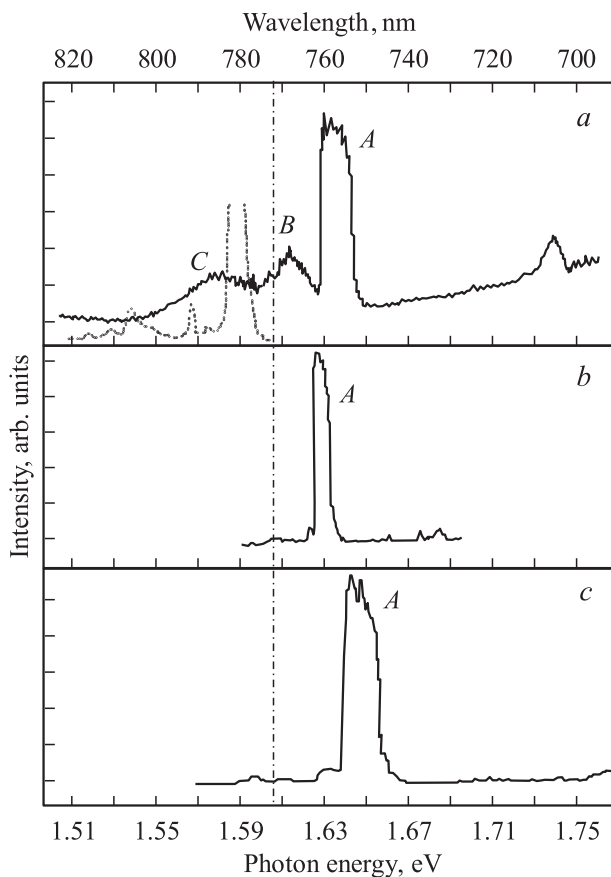


Рис. 1. Экспериментальные спектры ФЛ чистой пленки CdTe (a), легированной примесью In пленки CdTe до (b) и после (c) термической обработки. Штриховая линия — спектр ФЛ чистого монокристалла CdTe [6], штрихпунктирная вертикальная линия показывает энергию запрещенной зоны при $T = 4.2$ К.

спектр ФЛ чистого монокристаллического образца из работы [6], который простирается лишь в область энергии фотонов меньше ширины запрещенной зоны, $\hbar\omega < E_g$, и состоит из экситонной ($E_{ex} \approx 1.59$ эВ), донорно-акцепторной линии излучения ($E_{DA} \approx 1.54$ эВ) и их LO-фононных повторений. Как видно из рисунка, спектры НТФЛ поликристаллической пленки и монокристалла CdTe качественно различаются. Основным вклад в НТФЛ пленки дают излучательная рекомбинация $e-h$ свободных носителей (A-линия с полушириной (14.2 ± 0.1) мэВ) и красная люминесценция с относительно широкой дублетной структурой (B- и C-линии излучения с полуширинами (18.5 ± 0.1) и (32.2 ± 0.1) мэВ), а экситонный, ДАП-каналы излучения и их фононные повторения на фоне спектральных линий A, B, C незаметны или отсутствуют. В области частот $\hbar\omega > 1.65$ эВ наблюдается горячая фотолюминесценция, обусловленная излучательной рекомбинацией релаксирующих по энергии горячих электронно-дырочных пар (частота возбуждающего лазерного излучения $\hbar\omega = 2.60$ эВ). Резкая длинноволновая граница $\hbar\omega = 1.627$ эВ собственной полосы излучения говорит о

том, что отдельные зерна обладают совершенной кристаллической структурой. Хвосты плотности состояний, обусловленные сильными нарушениями кристаллической решетки, в спектрах НТФЛ не обнаруживаются. Заметим, что красная граница A-линии смещена в сторону коротких волн на энергию 0.021 эВ по сравнению с нижней границей зоны проводимости монокристалла CdTe (вертикальная штрихпунктирная линия на рис. 1, a) при $T = 4.2$ К ($E_g = 1.606$ эВ [9]). Это трудно объяснить, например, наличием внутренних механических напряжений растяжения в тонкой пленке CdTe из-за различия термических коэффициентов расширения или межатомных расстояний пленки и подложки, приводящих к увеличению ширины запрещенной зоны E_g .¹

Из рис. 1, a также видно, что положение максимумов линий излучения A, B, C, с учетом погрешности измерения различаются на энергию продольного оптического фонона $\hbar\omega_{LO} = 0.021$ эВ в CdTe [9]. Это позволяет утверждать, что симметричная линия B является LO-повторением, а линия C — 2LO-повторением собственной A-полосы излучения, которые так же, как и фундаментальная полоса, отсутствовали в спектре монокристалла и крупнооблочного поликристалла при заданной интенсивности лазерного возбуждения ~ 0.44 Вт·см². Более пологий максимум линии C-излучения отстает от A-линии на энергию чуть больше $2\hbar\omega_{LO}$ и имеет длинноволновый хвост. Это означает, что данная спектральная линия заведомо формируется в результате $e-h$ -рекомбинации с последующим излучением $2LO + nLA$ фононов ($n = 1, 2, 3, \dots$), т.е. в формировании линии C наряду с LO-фононами участвуют также и продольные акустические (LA) фононы.

На рис. 1, b показан спектр НТФЛ пленки CdTe : In без ТО. Видно, что процесс легирования пленки примесью индия, объемная концентрация которого оказалась не менее $10^{17} - 10^{18}$ см⁻³ [7,8], сильно деформирует спектр НТФЛ. Во-первых, существенно сужается полуширина A-линии (падает до 6 мэВ) у свежеприготовленной пленки CdTe : In по сравнению с нелегированной пленкой CdTe; во-вторых, полоса краевой люминесценции (линии B и C), так же как и канал горячей ФЛ, исчезает; в-третьих, резкая красная граница собственного излучения сдвигается в длинноволновую сторону на энергию $\sim (3-5)$ мэВ и отстает от верхней границы запрещенной зоны монокристалла на энергию 16–18 мэВ. Последнее также трудно объяснить уменьшением E_g в результате ослабления внутреннего механического напряжения в легированном образце. Заведомо донорные центры замещения In_{Cd} или внедрения In_i в CdTe : In создают мощный канал безызлучательной рекомбинации, тем самым сильно уменьшают роль LO- и LA-фононов. При этом красная граница A-линии излучения сдвигается в

¹ Для монокристалла CdTe линейный барический коэффициент изменения E_g при одноосной деформации $dE_g/dP = 1.46 \cdot 10^{-1}$ эВ/Па [10]. Тогда для получения изменения запрещенной зоны $\Delta E_g(P) = 0.021$ эВ придется полагать, что в пленке имеется внутреннее механическое напряжение $P \approx 1.4 \cdot 10^9$ Па, что вызывает сомнения.

длинноволновую область, уменьшается ее полуширина, а также увеличивается электропроводность пленки [7,8].

Как видно из рис. 1, *c*, после оптимальной ТО пленки CdTe : In спектр НТФЛ качественно не претерпевает сильного изменения. Однако сразу же заметим, что ТО приводит к уширению линии *A* почти в 3 раза (полуширина достигает значения ~ 17 мэВ) и к смещению ее красной границы на ~ 11 мэВ в коротковолновую сторону по сравнению с неотожженной пленкой CdTe : In, что также является на первый взгляд трудно объяснимыми фактами. По-видимому, процесс ТО в результате самокомпенсации донорных и акцепторных пар [11], как в объеме, так и на поверхности зерен, стимулирует собственную полосу НТФЛ легированной пленки.

3. Обсуждение результатов

Попытаемся качественно проанализировать механизм формирования спектральной линии *A* и интерпретировать основные ее параметры в зависимости от технологических факторов. Строго говоря, ФЛ поликристаллической пленки формируется из разных глубин и микрообластей на основе различных механизмов излучательных переходов. Точный аналитический расчет спектра ФЛ рассматриваемых мелкозернистых пленок представляет значительные трудности. Однако предварительный количественный спектральный анализ *A*-линии излучения показывает, что в первом приближении интенсивность излучения можно описать следующей формулой:

$$L(\omega) = A_0 \sqrt{\hbar\omega - (E_g + \Delta E_r)} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - (E_g + \Delta E_r)}{kT_{eh}}\right), \quad (1)$$

где A_0 — постоянная, зависящая от типа пленки и условий ее фотовозбуждения, E_g — ширина запрещенной зоны монокристалла CdTe, k — постоянная Больцмана, T_{eh} — средняя характерная температура фотоносителей, сильно отличающаяся от температуры решетки T , $\Delta E_r = \hbar\omega_r - E_g$ — разность между красной границей *A*-линии и E_g . Естественно, второй и третий множители в правой части (1) обусловлены плотностями состояний в простых зонах и квазиравновесными функциями распределений фотоносителей.

На рис. 2 представлено сравнение теоретических и экспериментальных спектров фундаментальной полосы НТФЛ мелкозернистых пленок CdTe, CdTe : In. Значения параметров $\Delta E_r \approx kT_{eh}$ выбраны по коротковолновым смещениям красной границы *A*-линии из экспериментальных спектров рис. 1, *a, b, c*: $\Delta E_r = 21$ мэВ (кривая 1, нелегированная пленка CdTe), 17 мэВ (кривая 2, CdTe : In без ТО), 29 мэВ (кривая 3, CdTe : In после ТО). Видно, что грубо рассчитанные спектральные кривые 1–3 неплохо согласуются с результатами эксперимента. Однако по коротковолновому краю спектров имеются существенные расхождения. Эксперимент показывает более сильную термализацию горячих фотоносителей с характерной температурой $T_{eh} < \Delta E_r/k$,

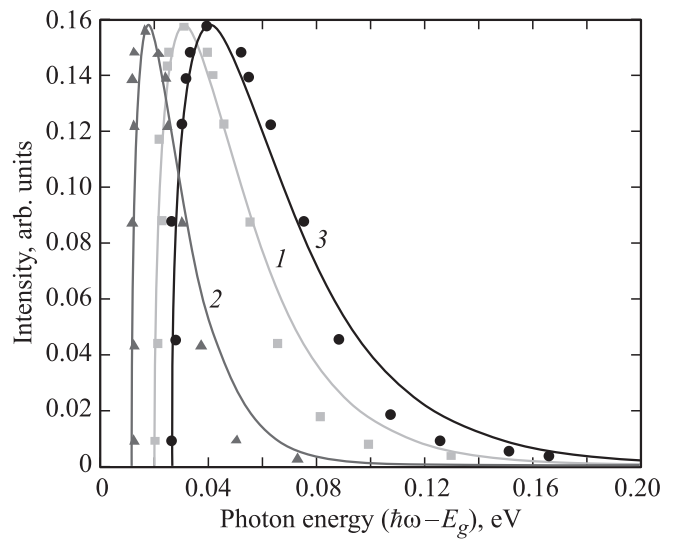


Рис. 2. Сравнение теоретических (сплошные кривые) и экспериментальных (точки) спектров фундаментальной полосы НТФЛ мелкозернистых пленок: 1 — CdTe, 2 — CdTe : In до ТО, 3 — CdTe : In после ТО. $T = 4.2$ К.

что говорит о дополнительных каналах рассеяния высокоэнергетических неравновесных свободных носителей.

Физический смысл величины ΔE_r можно объяснить следующим образом. Поскольку лазерное возбуждение полупроводника осуществляется на достаточно большой частоте, $\hbar\omega = 2.60$ эВ, по сравнению с $E_g = 1.606$ эВ при $T = 4.2$ К, то высокоэнергетичные фотоэлектроны и фотодырки, релаксируя по энергии, приближаются к соответствующим границам зон с некоторой остаточной температурой, T_e и T_h , полностью не охладившись до температуры кристаллической решетки. Этому также способствуют внутренние электростатические поля области объемных зарядов (ООЗ) вблизи границы кристаллических зерен, пространственно разделяющие генерируемые электронно-дырочные пары и ускоряющие фотоносители. В последнем случае электроны и дырки дополнительно нагреваются, приобретая энергию, по порядку величины равную высоте приповерхностного потенциального барьера φ_i .² Тогда, считая, что энергия горячих электронов относительно дна зоны проводимости равна $\Delta E_e \approx \varphi_i + kT_e$, а для дырок $\Delta E_h \approx \varphi_i + kT_h$, получим

$$\Delta E_r = \Delta E_e + \Delta E_h \approx 2\varphi_i + kT_{eh}, \quad (2)$$

где $T_{eh} = T_e + T_h$. Значит, величина ΔE_r , согласно (2), определяется кинетической энергией горячих фотоносителей и модулированной высотой приповерхностного потенциального барьера φ_i под действием света. Здесь мы имеем дело с эффектом смещения края собственной

² Естественно, что в поликристаллических полупроводниковых образцах с размерами зерен $d_{cr} \leq L_D$, где L_D — дебаевская длина экранирования, ФЛ и фотоэлектрические явления сопровождаются друг друга.

НТФЛ при интенсивном лазерном возбуждении горячих носителей в мелкозернистых поликристаллах прямозонных полупроводников в зависимости от структурных дефектов, определяющих параметры приграничных потенциальных барьеров монокристаллических зерен.

Из формулы (1) формально можно определить спектральную полуширину A -линии. Введем безразмерную величину $x = [\hbar\omega - (E_g + \Delta E_r)]/kT_{eh}$. Тогда (1) принимает следующий функциональный вид:

$$L(x) = A' \sqrt{x} \exp(-x)$$

с максимумом $L_{\max} = A'/\sqrt{2e}$ при $x = 1/2$, где $e = 2.718$ — основание натурального логарифма. Полуширину A -линии определим как разность двух решений трансцендентного уравнения $x \exp(-2x) = (8e)^{-1}$, т.е. как

$$\Delta_A = kT_{eh}(x_2 - x_1) \approx 0.67kT_{eh}. \quad (3)$$

Отсюда сделаем вывод, что спектральная полуширина A -линии Δ_A прямо пропорциональна температуре фотоносителей, обуславливающей коротковолновое смещение ее красной границы ΔE_r . Это качественно соответствует изменениям спектральных характеристик A -линии на рис. 1, $a-c$. Действительно, легирование пленки CdTe примесью In приводит к уменьшению φ_i и kT_{eh} , отсюда мы видим на рис. 1, b уменьшение ΔE_r на 3–5 мэВ, а Δ_A — почти в 3 раза (до 6 мэВ). При этом пленка переходит в более низкоомное состояние. Последующая оптимальная ТО в результате процессов самокомпенсации [11] переводит пленку в высокоомное состояние из-за увеличения φ_i и расширения области объемного заряда. Из рис. 1, c соответственно получим, что Δ_A увеличивается до 17 мэВ, а ΔE_r — до 29 мэВ, т.е. формула оценки (1) выполняется с относительной ошибкой 8%, если считать справедливым условие $\Delta E_r \approx kT_{eh}$.

4. Заключение

На основе анализа спектров НТФЛ мелкозернистых поликристаллических пленок CdTe, CdTe : In можно сделать следующие выводы.

– В спектре НТФЛ нелегированной пленки CdTe наблюдается связанная с $e-h$ -рекомбинацией горячих фотоносителей, разделенных электрическим полем приграничной области объемного заряда кристаллических зерен, фундаментальная полоса излучения со спектральной полушириной $\Delta_A \approx 10$ мэВ, а также ее LO- и 2LO-фононные повторения.

– Обнаружен эффект коротковолнового смещения красной границы A -линии ($\Delta E_r = 16-29$ мэВ) и модуляции ее полуширины $\Delta_A = 6-17$ мэВ в зависимости от структурных дефектов пленки. Коррелированные значения ΔE_r и Δ_A зависят от высоты микропотенциальных барьеров и определяются характерной температурой kT_{eh} рекомбинирующих горячих фотоносителей.

– В спектрах НТФЛ пленок CdTe, CdTe : In, в отличие от монокристаллов и крупноблочных поликристаллов

CdTe, не проявляются экситонный и донор-акцепторный каналы излучения; причиной этого являются мелкозернистая структура пленки и процесс генерации фотоэда в приграничных областях кристаллических зерен, приводящий к стимулированию собственной люминесценции и возгоранию ее LO-фононных повторений в чистых образцах.

Авторы глубоко признательны А.В. Селькину за помощь при снятии спектров НТФЛ пленочных образцов CdTe, CdTe : In на установке в лаборатории „Оптика твердого тела“ ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург).

Список литературы

- [1] А.В. Квит, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, В.С. Багаев, А. Пересторонин, А.Ф. Плотников. ФТП, **34** (1), 19 (2000).
- [2] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель. ФТТ, **52** (1), 37 (2010).
- [3] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, **37** (9), 1067 (2003).
- [4] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, **37** (11), 1298 (2003).
- [5] В.П. Велещук, А. Байдуллаева, А.И. Власенко, В.А. Гнатюк, Б.К. Даулетмуратов, С.Н. Левицкий, О.В. Лященко, Т. Аокі. ФТТ, **52** (3), 439 (2010).
- [6] С.А. Пермогоров, Т.П. Суркова, А.Н. Тенишев. ФТТ, **40** (5), 897 (1998).
- [7] М.А. Каримов, Н.Х. Юлдашев. Изв. РАН. Сер. физ., **71** (8), 1186 (2007).
- [8] М.А. Каримов, Н.Х. Юлдашев. Физ. инж. поверх., **2** (5), 42 (2006).
- [9] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник* (Киев, Наук. думка, 1987) гл. 3, сс. 410, 414.
- [10] А.Н. Георгобидани, М.К. Шейнкман. В сб.: *Физика соединений A^{II}-B^{VI}* (М., Наука, 1986) Приложение, с. 292.
- [11] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. ФТП, **32** (2), 159 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Spectra of low-temperature photoluminescence of thin polycrystalline CdTe films

B.Z. Polvonov, N.Kh. Yuldashev

Ferghana Polytechnical Institute,
150107 Ferghana, Uzbekistan

Abstract In the spectra of low temperature (4.2 K) photoluminescence of the fine-grain (size of $d_{gr} \leq 1 \mu\text{m}$) thin CdTe films a band of the intrinsic ($e-h$) emission, specified by the subsurface potential barriers on crystalline grains and marginal double-band, appearing as LO-phonon repetitions of the $e-h$ band were discovered. Doping of the film by impurity In leads to quenching double band, but its further thermal processing to activation of the intrinsic band, short-wave shift of the red border ($\Delta E_r = 16-29$ meV) and modulation of the full width on half maximum ($\Delta_A = 6-17$ meV) which is correlated with the height of the micro potential barriers and the temperature of hot photocarriers.