

Изменение оптических свойств кристаллов CuI при отжиге в вакууме

© А.Н. Грузинцев, В.Н. Загороднев

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: gran@iptm.ru

(Поступила в Редакцию 14 июня 2011 г.)

На основе разработанной методики синтеза кристаллов иодида меди и их отжига в вакууме с последующей закалкой получены образцы с различным составом кристаллических дефектов. Проведен анализ спектров поглощения, возбуждения и фотолюминесценции кристаллов CuI, а также их электрического сопротивления. Обнаружено изменение оптических свойств, связанное с увеличением числа точечных дефектов и включений второй фазы в кристаллах после высокотемпературных отжигов (по сравнению с низкотемпературными). Данный эффект обусловлен отклонением состава материала от стехиометрии в процессе отжига в вакууме.

1. Введение

Иодид меди — соединение групп I–VII — имеет сильно ионную связь в кубической кристаллической решетке цинковой обманки, устойчивой при комнатной температуре. Эта кристаллическая фаза обозначается γ -CuI, материал имеет полупроводниковые свойства, ширину прямой запрещенной зоны 3.1 eV и постоянную решетки 0.541 nm [1–3]. Учитывая, что постоянная решетки для кубического Si (100) составляет 0.543 nm (при комнатной температуре), можно отметить малое рассогласование кристаллических решеток (менее 0.4%) данных полупроводников. Таким образом, подложки кремния можно применять для получения гетероэпитаксиальных структур из иодида меди и других галогенидов с малой плотностью структурных дефектов. Для технологии важна также небольшая температура плавления (606°C) и испарения CuI, позволяющая использовать простые методы синтеза кристаллов (из расплава) и нанесения пленок (термическим испарением). В свою очередь эпитаксиальные пленки высокого качества получаются при низких температурах подложки (около 170°C). Автор [4] подробно исследовал при температуре жидкого гелия спектры поглощения пленок CuI, полученных испарением из порошка на разогретые подложки кварца. В результате были обнаружены экситонные пики поглощения кубической и гексагональной фаз иодида меди, соотношение интенсивности которых зависело от температуры подложки в процессе испарения. Фактически, при комнатной температуре (297 K) подложки пленки получались поликристаллическими, а при несколько большей (400 K) — уже монокристаллическими.

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 интервале 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.

Наконец, свойства экситонов в галогенидах меди всегда привлекали большое внимание, так как энергии связи экситонов здесь (62 meV для CuI, 108 meV для CuBr и 210 meV для CuCl) [6] намного больше, чем у полупроводниковых соединений III–V и II–VI. В результате многие оптические свойства в краевой области спектра определяются процессами форомирования 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, AsGa, GaN и т.д.). Однако и в данном 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 настоящей работе из расплава получены кристаллы иодида меди, изучены их оптическое поглощение и люминесценция. Исследовано влияние температуры отжига в вакууме с последующим „закаливанием“ на оптические свойства соединения. Особое внимание уделено изучению спектров фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения в краевой области отожженных кристаллов

CuI в сравнении со спектрами исходных образцов. Цель работы — определение влияния собственных дефектов кристаллической решетки на оптические и люминесцентные характеристики кристаллических образцов CuI.

2. Эксперимент

Кристаллы CuI были получены из расплава посредством термического нагрева порошка соединения до 700°C с использованием медленного охлаждения кварцевой ампулы после синтеза. Последующий отжиг образцов в вакууме при различных температурах приводит к изменению состава собственных дефектов и их кристаллической структуры (отжиг образцов проводился в вакууме 10^{-3} Торг в течение часа при температурах 170, 350, 430 и 500°C). Сразу после отжига кварцевая ампула с образцом вынималась из печи и довольно быстро охлаждалась на воздухе для „замораживания“ точечных дефектов, характерных именно для температуры отжига. Спектры оптического поглощения и возбуждения люминесценции измерялись с помощью излучения галогенной лампы мощностью 100 W, пропущенного через монохроматор МДР-12. Регистрация спектров возбуждения и поглощения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-79, сопряженным с усилителем „Унипан-237“ и компьютером. Температура при этих измерениях была комнатной или азотной, а спектральное разрешение было не хуже 0.05 nm.

Спектры ФЛ измерялись при возбуждении линией ртутной лампы с длиной волны 365 nm. ФЛ образца регистрировалась спектральной системой, описанной выше. При исследовании спектров люминесценции кристаллы иодида меди помещались в криостат, измерения проводились при низкой температуре для обнаружения тонкой структуры полос свечения. Измерения спектров ФЛ осуществлялись при температуре жидкого азота (80 K). Все спектральные кривые нормировались на чувствительность установки. Для электрических измерений проводимости на поверхность образцов наносились металлические контакты из серебряной пасты (Silver Grease). Размер контактных площадок составлял 2×2 mm, а расстояние между ними было 3 mm. Электрическое сопротивление образцов всегда измерялось в темноте при разной температуре. Тип проводимости определялся при измерении термоэдс, возникающей при нагревании одного из серебряных контактов. Сразу отметим, что при всех температурах отжига кристаллы имели дырочный тип проводимости, а вольт-амперные характеристики серебряных контактов были линейными. При этом электрическое сопротивление кристаллов имело следующие значения: 3.9 kΩ для исходных образцов № 1, 3.0 kΩ для образцов № 2 (отожженных при 170°C), 4.8 kΩ для образцов № 3 (отожженных при 350°C), 250 kΩ для образцов № 4 (отожженных при 430°C) и 1650 kΩ для образцов № 5 (отожженных при 500°C). Кристаллическость образцов CuI исследовалась методом рентгенофазового анализа.

3. Результаты и обсуждение

Представляет интерес исследование спектров оптического поглощения отожженных кристаллов иодида меди и сравнение их со спектрами исходных образцов (рис. 1). Для всех кристаллов характерно резкое увеличение поглощения при длинах волн менее 410 nm в области межзонного поглощения CuI. Кроме того, при малых температурах отжига (кривые 1, 2) в примесной видимой области спектра образцы поглощают слабо. Увеличение температуры отжига приводит к росту поглощения в видимом диапазоне (рис. 1, кривые 3–5), что свидетельствует об ухудшении дефектного состава материала. Как отмечалось выше, при нагревании иодида меди выше 390°C кристаллическая структура цинковой обманки переходит в кристаллические модификации со структурой вюрцита и каменной соли. При быстром охлаждении после отжига обратные фазовые переходы могут происходить не до конца, что обуславливает получение поликристаллического материала. У этих фаз ширина запрещенной зоны немного различается [4], и изучение тонкой структуры спектров поглощения в краевой области может дать информацию о фазовой структуре кристаллов. На рис. 2 видны по меньшей мере два максимума поглощения с длинами волн 420 и 407 nm в спектрах кристаллов после отжига при температурах 430 и 500°C (кривые 4 и 5). Это может быть при появлении узких экситонных пиков на фоне межзонных переходов, однако примесное поглощение (рис. 1) показало наличие большего числа дефектов в этих образцах. Вероятнее всего, присутствие одновременно кубической и гексагональной фаз с разной шириной запрещенной зоны обуславливает сложную структуру данных спектров. Рентгенофазовый анализ наших кристаллов CuI показал монокристаллический состав образцов № 1–3 и поликристаллический состав образцов № 4, 5.

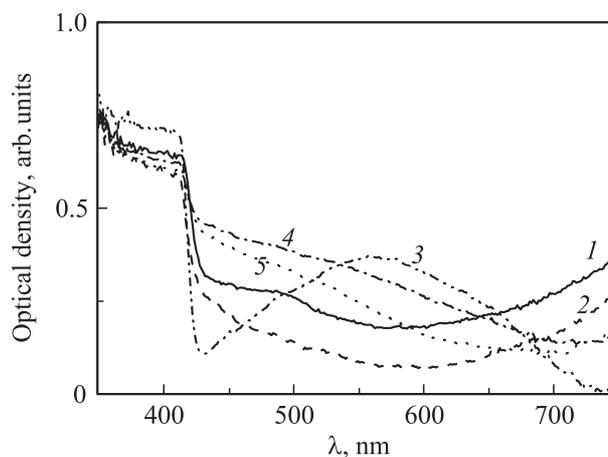


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов CuI до отжига (1) и после отжига в вакууме при температурах 170 (2), 350 (3), 430 (4) и 500°C (5). $T = 300$ K.

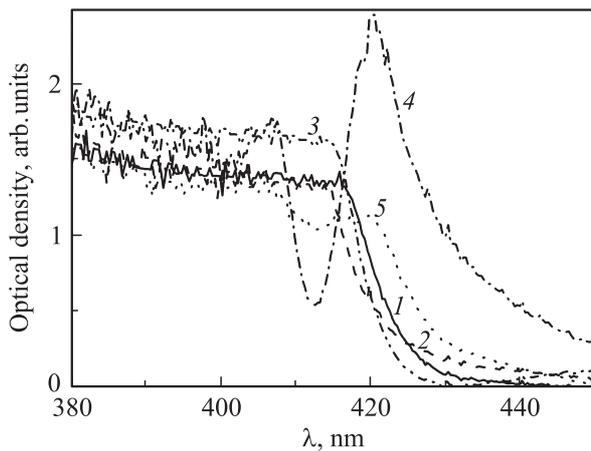


Рис. 2. Спектры поглощения в краевой области кристаллов CuI до отжига (1) и после отжига в вакууме при температурах 170 (2), 350 (3), 430 (4) и 500°C (5). $T = 300$ К.

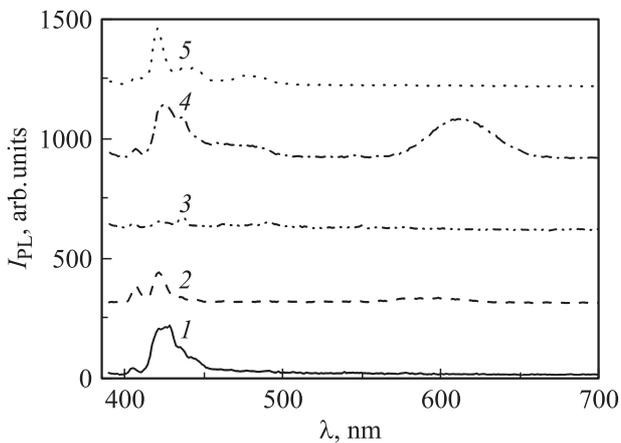


Рис. 3. Спектры ФЛ кристаллов CuI до отжига (1) и после отжига в вакууме при температурах 170 (2), 350 (3), 430 (4) и 500°C (5) при возбуждении 365 nm. $T = 80$ К.

Для регистрации всех полос свечения кристаллов иодида меди мы использовали возбуждение ультрафиолетовой линией ртутной лампы с длиной волны 365 nm при низкой температуре (рис. 3). Использование температуры жидкого азота при измерениях не только повышало интенсивность полос люминесценции, но и уменьшало их полуширину, что особенно важно для образцов с большим количеством дефектов и соответствующих полос ФЛ. Отметим наличие в спектрах ФЛ исходных кристаллов CuI (кривая 1) кроме характерной линии экситона с максимумом 409 nm нескольких довольно широких полос люминесценции в краевой синей (с максимумами от 422 до 445 nm) области спектра. Эти особенности немного сужаются для низких температур отжига 170 и 350°C, когда в спектрах люминесценции преобладают три полосы с максимумами 409, 422 и 438 nm (рис. 3, кривые 2 и 3). Повышение температуры отжига выше точки первого фазового перехода до 430°C

не только уширяет данные полосы свечения, но и дает дополнительные широкие полосы в видимой области с максимумами 480 и 615 nm (кривая 4). По разнообразию линий ФЛ эти кристаллы можно считать самыми дефектными, поскольку для максимальной температуры отжига 500°C красная полоса 615 nm пропадает, а полосы краевого свечения снова сужаются (рис. 3, кривая 5).

Остановимся более подробно на структуре полос краевой люминесценции кристаллов CuI (рис. 4), которые могут быть связаны с люминесценцией мелких дефектов материала. Исходные образцы содержат кроме экситонной полосы 409 nm несколько полос ФЛ с максимумами 422, 428, 438 и 445 nm (кривая 1). Отжиг при температуре 170°C приводит не только к росту экситонного свечения, но и к исчезновению полос с максимумами 428 и 445 nm (кривая 2). Следует 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), приводящие к росту дырочной проводимости материала. Вероятно, исчезающие при отжиге при 170°C полосы ФЛ могут быть связаны с междоузельными дефектами меди и вакансиями иода в кристаллической решетке. Увеличение температуры отжига до значения 430°C (выше температуры 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. 4, кривая 5) кроме экситон-

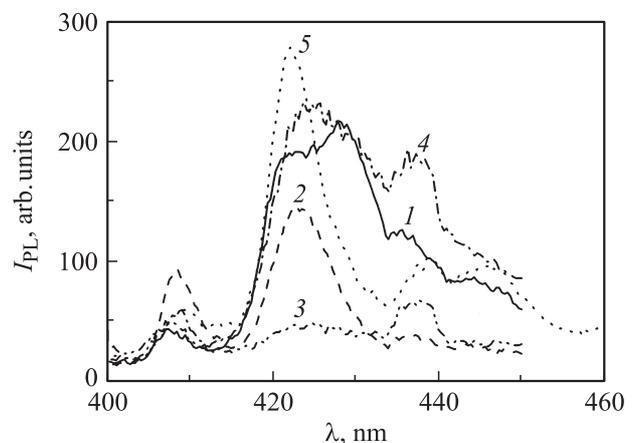


Рис. 4. Спектры ФЛ в краевой области кристаллов CuI до отжига (1) и после отжига в вакууме при температурах 170 (2), 350 (3), 430 (4) и 500°C (5) при возбуждении 365 nm. $T = 80$ К.

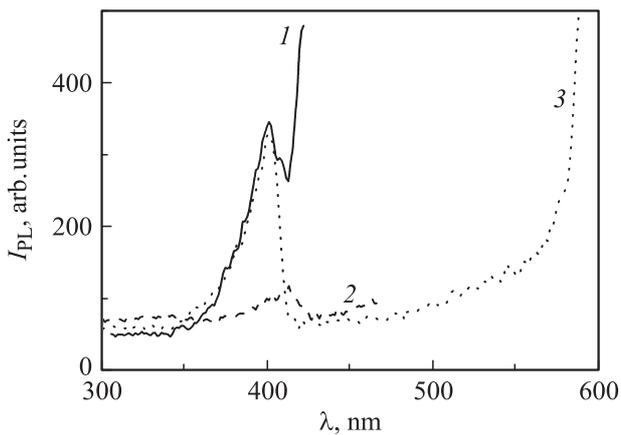


Рис. 5. Спектры возбуждения линий ФЛ с максимумом 438 (1), 480 (2) и 615 nm (3) образцов CuI, отожженных при 430°C. $T = 80$ K.

ного пика в краевой области имеются три максимума люминесценции 422, 438 и 445 nm. Следует отметить сдвиг экситонного пика образцов № 4, 5 на 3 nm в длинноволновую область по сравнению с экситонами образцов № 1–3. Это обусловлено присутствием в них включений гексагональной фазы.

Полосы краевого свечения CuI 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. Рис. 5 показывает спектры возбуждения линий люминесценции 438, 480 и 615 nm кристаллов иодида меди, отожженных при 430°C. Мы специально взяли 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 400 nm для полос ФЛ 438 и 615 nm и при 410 nm для полосы 480 nm. 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 400 nm возникают при межзонном поглощении падающего излучения галогенной лампы иодидом меди и приводят к переходам электронов из валентной зоны в зону проводимости. Сдвиг возбуждения в длинноволновую область для полосы ФЛ 480 nm (кривая 2) означает, что в данном случае происходят переходы из валентной зоны на мелкие донорные центры. Таким образом, полоса ФЛ 480 nm связана с переходами внутри ДАП. В формировании же полос ФЛ 438 и 615 nm участвуют, вероятнее всего, изолированные кристаллические дефекты. Согласно литературным данным [7–9], красная полоса свечения

может быть связана с глубоким донорным дефектом — вакансией иода V_I . Эти дефекты и полосы возникали в нашем случае на образцах после высокотемпературного отжига при 430°C.

На основании результатов измерений поглощения и ФЛ можно отметить, 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°C, присутствует вторая фаза (рис. 2). При этом количество второй фазы больше в случае отжига при 430°C, чем в случае отжига при 500°C (кривые 4 и 5 соответственно). Здесь следует вспомнить, что мы использовали быстрое охлаждение после отжига с характерным временем около минуты. При температуре 430°C образцы имели гексагональную модификацию со структурой вюрцита (β -CuI), а при 500°C — 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°C в кристаллах иодида меди меньше, чем после отжига при 430°C.

Сдвиг и расщепление экситонных линий в поглощении или люминесценции являются стандартным методом определения неоднородности фазового состава иодида меди. Авторы [10] исследовали пленки CuI разной толщины (от 10 до 3000 nm), выращенные на подложках из Al_2O_3 , кварца и NaCl. Было определено, что все пленки являются поликристаллическими с преимущественной ориентацией кристаллической оси (111) перпендикулярно поверхности подложки. В спектрах поглощения была обнаружена дублетная структура в области энергий, соответствующей экситонному поглощению. Данная особенность была обусловлена тонкой структурой расщепления экситонов с участием легких и тяжелых дырок в пленке, имеющей упругую деформацию за счет взаимодействия с подложкой. Величина энергии расщепления становилась меньше с увеличением температуры измерений, что указывало на природу упругой деформации — различие коэффициентов термического расширения иодида меди и материалов подложки. Исследования пленок различной толщины показали уменьшение расщепления энергии экситонов с увеличением толщины пленки начиная с толщин 500 nm. Расщепление полностью исчезает для толщин CuI более 3000 nm. Таким образом, было доказано, что из-за взаимодействия с подложкой тонкие пленки являются сильнодефектными и поликристаллическими. Наши измерения на кристаллах показывают, что для улучшения кристаллическости полупроводникового материала необходимо использовать медленное охлаждение после роста или отжига, чтобы фазовые переходы в устойчивую для данной температуры модификацию происходили полностью.

4. Заключение

Методом синтеза из расплава получены кристаллы иодида меди, последующий отжиг которых в вакууме с закалкой дал различное содержание кристаллических дефектов в полупроводниковом материале. Проведен анализ спектров поглощения, возбуждения и ФЛ кристаллов, а также их электрического сопротивления. Обнаружено изменение спектров люминесценции и поглощения отожженных кристаллов по сравнению с исходными образцами, приготовленными при медленном охлаждении после роста. Основной вклад в изменение оптического поглощения материала при отжиге вносит образование собственных точечных дефектов и включений второй фазы. Кроме того, наличие данных дефектов вызывает уменьшение дырочной проводимости почти на два порядка величины для высоких температур отжига.

Показано, что дефекты кристаллической структуры CuI, формирующиеся при отжиге, существенно изменяют излучательные характеристики последнего. 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 иода в полупроводниковом соединении. Следовательно, использование отжига с закалкой дает возможность получать полупроводники CuI с регулируемым составом собственных дефектов за счет целенаправленного отклонения от стехиометрии.

Список литературы

- [1] B. Bounhaf, Y. Heirache, W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier. *Phys. Lett. A* **240**, 257 (1998).
- [2] A. Yanase, Y. Segawa. *Surf. Sci.* **367**, L1 (1996).
- [3] C. Schwab, A. Goltzene. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **5**, 233 (1982).
- [4] M. Cardona. *Phys. Rev.* **129**, 69 (1963).
- [5] S. Kondo, H. Ohsawa, H. Asada, T. Saito. *J. Appl. Phys.* **107**, 103 526 (2010).
- [6] M. Nakayama, Y. Ichida, H. Nishimura. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 7653 (1999).
- [7] А.Н. Грузинцев, В.Н. Загороднев. *ФТП* **46**, 1, 000 (2012).
- [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).
- [10] D. Kim, M. Nakayama, O. Kojima, I. Tanaka, H. Ichida, T. Nakanishi, H. Nishimura. *Phys. Rev. B* **60**, 13 879 (1999).