

Влияние межзеренных границ раздела на свойства теллурида кадмия, полученного в неравновесных условиях

© В.В. Ушаков[¶], Ю.В. Клевков

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 13 февраля 2003 г. Принята к печати 17 февраля 2003 г.)

Методами микрофотолюминесцентного спектрального анализа и имиджинга исследовано влияние межзеренных границ на свойства текстур теллурида кадмия с размером монокристаллических зерен 1–2 мм, полученных неравновесными методами, включающими низкотемпературный синтез и очистку соединения в условиях конгруэнтной сублимации, движение пара в режиме газодинамических потоков и высокую скорость конденсации при низкой температуре. Согласно данным микролюминесцентного зондирования, большинство межзеренных границ было декорировано локальными центрами, излучавшими в полосе межпримесной рекомбинации 1.4 эВ с участием мелких доноров и акцепторов А-центров. Кроме того, приграничные области были в определенной мере вычищены от активных при комнатной температуре центров безызлучательной рекомбинации. Геттерирующая активность межзеренных границ прослеживалась до „глубины“ порядка 100 мкм, что отражало особенности условий неравновесной кристаллизации исследованного материала.

1. Введение

В предыдущей работе с помощью техники микрофотолюминесцентного спектрального анализа и имиджинга нами были исследованы особенности спектров люминесценции теллурида кадмия, полученного неравновесными методами в условиях конгруэнтной сублимации и движения пара в реакторе в режиме газодинамического потока [1]. Помимо идентификации излучательных переходов результатом этой работы явилось установление тенденции к образованию в полученном материале „конгломератов“ из остаточных примесей и точечных дефектов с высокой концентрацией некоторых примесей в областях размером порядка сотни микрометров. Существенным элементом структуры образцов, представлявших собой текстуры с размером монокристаллических зерен 1–2 мм, являлись межзеренные границы. Как известно, в поликристаллических материалах межзеренные границы нередко оказывают значительное (а подчас и определяющее) влияние на их свойства [2]. Вследствие высокой концентрации дефектов для межзеренных границ нередко наблюдаются высокие плотности эффективных ловушек, центров рекомбинации и рассеяния носителей заряда. Общеизвестен эффект границ и в сегрегации примесей, в результате чего вдоль границ зерен могут образовываться сильно легированные каналы, существенно влияющие на транспорт носителей заряда в экспериментальных (приборных) поликристаллических структурах. В данной работе методами микролюминесцентного зондирования исследована роль межзеренных границ в формировании свойств крупнозернистого теллурида кадмия, полученного в условиях неравновесной кристаллизации.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились на материале, полученном методами низкотемпературного синтеза и сублимационной очистки соединения с приведением его к составу минимального давления [3]. Для повышения эффективности очистки в данной работе были использованы неравновесные технологические процессы, протекающие в условиях конгруэнтной сублимации и движения пара в реакторе в режиме газодинамического потока [4]. В сочетании с глубокой предварительной очисткой исходных компонентов (5–6N) это позволило на конечной стадии методом свободного роста получать поликристаллические слитки CdTe диаметром до 70 мм с минимально возможным отклонением от стехиометрии и содержанием основных фоновых примесей не более 10^{15} см^{-3} . При этом скорость осаждения паров при температурах, близких к 600°C , на порядок превосходила обычные (близкие к равновесным) значения и составляла $\sim 500 \text{ мкм/ч}$. Экспериментальные образцы представляли собой [111] текстуры с размером монокристаллических зерен 1–2 мм. Исследования проводились на плоскостях, параллельных и перпендикулярных направлению роста, приготовленных последовательным проведением шлифовки, полировки и травления в растворе бромметанола. Для выявления межзеренных границ и дефектов кристаллической структуры внутри зерен проводилась обработка образцов селективным травителем E-Ag-1. Основными структурными дефектами, выявленными методами химического травления, были границы зерен, двойниковые границы и дислокации со средней плотностью менее 10^3 см^{-2} внутри монозерна. По данным холловских измерений, при комнатной температуре образцы имели *p*-тип проводимости и удельное сопротивление $10^3 - 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

[¶] E-mail: ushakov@mail1.lebedev.ru

После исследования исходного материала образцы подвергались отжигу в насыщенных парах Cd при 700°C в течение 70 ч.

Измерения выполнялись на автоматизированном микрофотолюминесцентном сканере с возможностью проведения как спектрального анализа излучения в заданных точках поверхности, так и люминесцентного имиджинга на заданной длине волны. Образцы монтировались на хладопроводе криостата, позволявшего вести измерения при температурах 100–300 К. Для возбуждения люминесценции использовался He–Ne-лазер (длина волны 632.8 нм) с системой оптической фокусировки. Мощность возбуждения на поверхности образцов составляла 2.5–3.0 мВт при диаметре пятна 8–10 мкм (по уровню 0.1 от максимального значения интенсивности в пятне). Положение возбуждающего пятна на поверхности образца контролировалось визуально с помощью оптической микроскопической „системы наведения“. Спектральный анализ люминесценции в области длин волн до 1 мкм проводился светосильным дифракционным монохроматором МДР-12, а регистрация — охлаждаемым фотомножителем ФЭУ-83 с синхронным детектированием и компьютерной обработкой сигнала. Сканирование осуществлялось путем перемещения специального стола с криостатом в двух взаимно перпендикулярных направлениях относительно неподвижного лазерного луча по командам управляющего компьютера. Величина шага могла варьироваться в зависимости от характера задачи и в данной работе составляла 25 мкм. В процессе пространственного сканирования на заданной длине волны данные измерений выводились на дисплей с цветовой кодировкой интенсивности люминесценции.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Настоящие измерения были выполнены в области типичного монокристаллического зерна размером 1.0×0.8 мм, представленного на рис. 1. Помимо межзеренных границ методами химического травления в центре зерна было выявлено некоторое скопление протяженных структурных дефектов, вероятно, дислокаций.

Все представленные далее результаты были получены при температурах 100 и 300 К, т.е. в условиях, когда в люминесценции теллурида кадмия на первый план, помимо собственного излучения, выходят излучательные переходы на относительно глубоких примесно-дефектных центрах.

Репрезентативные спектры микрофотолюминесценции, зарегистрированные в некоторых точках исследованной кристаллической структуры (указанных на рис. 1), приведены на рис. 2. При 100 К в спектрах доминировали краевая (1.578 эВ) и „самоактивационная“ примесно-дефектная (1.48 эВ) полосы, представлявшие собой, согласно проведенной ранее идентификации [1], соответственно экситонное и межпримесное излучение

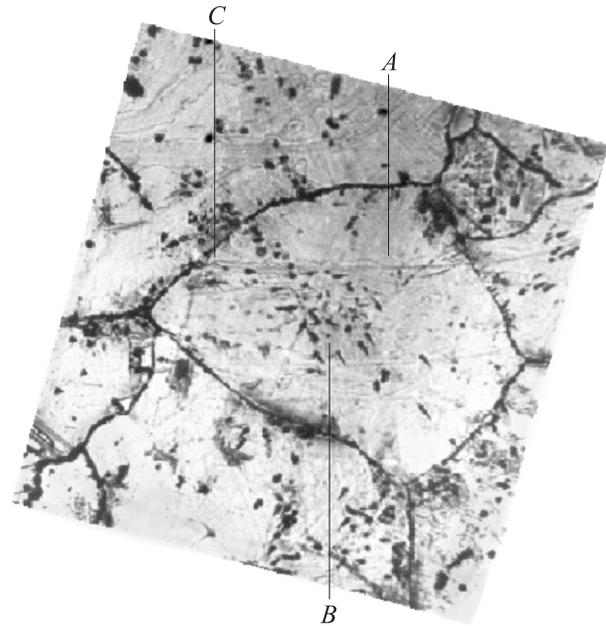


Рис. 1. Структура монокристаллического зерна размером 1.0×0.8 мм с обозначением точек, спектры люминесценции для которых приведены далее на рис. 2.

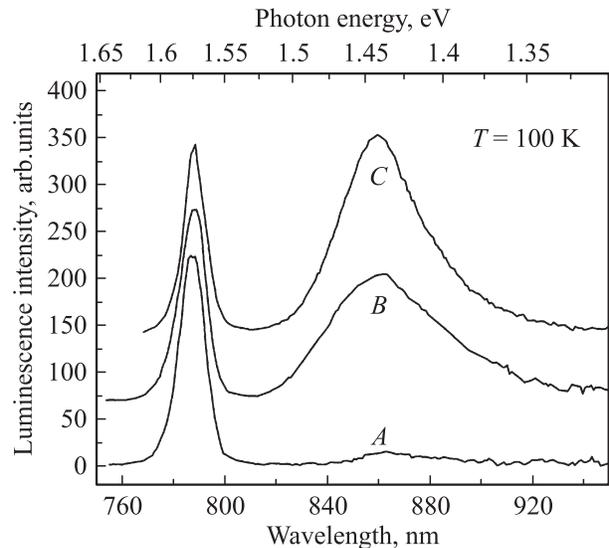


Рис. 2. Репрезентативные спектры микрофотолюминесценции исследованного материала в точках A, B, C монокристалла с рис. 1 при температуре 100 К.

донорно-акцепторных пар с участием мелких доноров и акцепторов A-центров ($V_{\text{Cd}}D$) [5–12]. Как было показано в [1], приведенное необычно высокое значение (1.48 эВ) для максимума „самоактивационной“ полосы связано с очень высоким уровнем возбуждения (10^{22} кв./см²·с) и локальностью люминесцентного анализа в областях кристалла с заметно повышенным содержанием рекомбинационных центров.

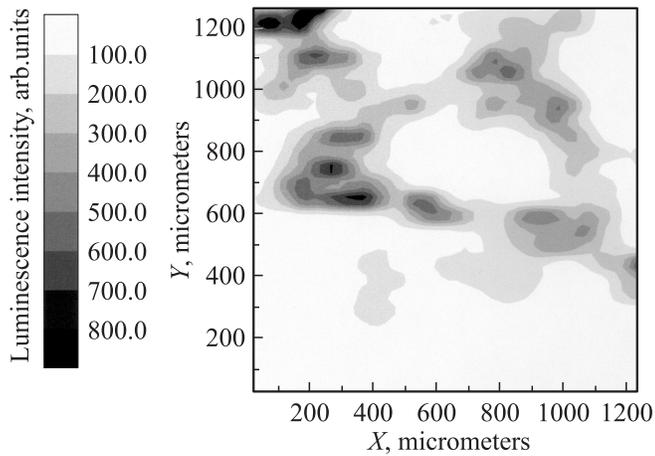


Рис. 3. Микрофотолюминесцентная картограмма области исходного (до отжига) образца размером 1.25×1.25 мм (включая монозерно рис. 1) на длине волны примесно-дефектного излучения 840 нм (температура образца 100 К).

Согласно данным выборочного зондирования рис. 2, интенсивность экситонной полосы была примерно одинакова для различных точек монозерна. Напротив, примесно-дефектное излучение в области 1.4 эВ достигало значительной интенсивности лишь в некоторых областях исследованной структуры. Это заключение подтверждается результатами детального монохроматического люминесцентного картирования области 1.25×1.25 мм (включающей монозерно рис. 1) с шагом 25 мкм. На рис. 3 представлен люминесцентный (100 К) образ исходного (до отжига) образца на длине волны 840 нм. Как видно из рисунка, примесно-дефектное излучение 1.4 эВ было интенсивно лишь в областях, примыкавших к межзеренной границе, и в области скопления дефектов в центральной части зерна, причем интенсивность была неоднородно распределена вдоль границы зерна, а часть границы (нижняя на рис. 3) в этом „свете“ была почти не видна. Поскольку при 100 К интенсивность собственной (экситонной) люминесценции была относительно равномерно распределена по сканированной поверхности (контраст, т. е. отношение максимального значения интенсивности к минимальному по площади сканирования, составлял ~ 2), вариация времени жизни неравновесных носителей по всей площади зерна (включая области границ раздела) при этой температуре была невелика (по крайней мере при сильном возбуждении в условиях данного эксперимента). В этом случае заметные изменения интенсивности люминесценции примесно-дефектных центров, излучавших в „самоактивационной“ полосе 1.48 эВ, можно с достаточной определенностью связать с изменением их локальной концентрации. Тогда, согласно приведенным данным, в области 50–100 мкм вблизи межзеренных границ имело место заметное увеличение концентрации примесно-дефектных центров „1.4 эВ“ (контраст люминесцентного образа рис. 3 составлял 37). Декорирование

межзеренных границ связано, очевидно, с гетерированием остаточных примесей и дефектов границами зерен и диффузией примесей вдоль межзеренных границ в процессе роста ($\sim 600^\circ\text{C}$, 40–45 ч) и охлаждения материала до комнатной температуры.

Как и в [1], локализацию некоторых „ярких“ точек размером до 100 мкм на люминесцентной картограмме рис. 3 нельзя было связать с какими-либо особенностями кристаллической структуры, выделенными методами химического травления. Детальный механизм их образования остался неясным. Согласно полученным ранее данным [1], ни единичные дислокации, ни двойниковые границы раздела не являлись центрами их зарождения. Можно лишь отметить, что они наблюдались в основном также в относительной близости от межзеренных границ.

Наконец, данные рис. 3 представляют область повышенной концентрации центров „1.4 эВ“, протянувшуюся по центру через все зерно. Принимая во внимание склонность этих центров к декорированию протяженных структурных дефектов, это, по-видимому, означает присутствие в центральной части зерна скопления дислокаций, часть которых была выявлена селективным травлением (рис. 1). Аналогичный результат был получен при исследовании и других зерен этого образца. Поэтому образование субзеренных границ в центральной части монозерен на основе полигонизации, вероятно, является необходимым следствием кинетики неравновесных процессов кристаллизации в использованных технологических процессах.

Для изучения реакции примесно-дефектного ансамбля исходных кристаллов на термическое воздействие проводился отжиг образцов в насыщенных парах Cd при 700°C в течение 70 ч (равновесные условия). В результате указанной термообработки интенсивность как экситонной, так и примесно-дефектных спектральных полос для любой точки на поверхности образца увеличивалась на 1.5–2 порядка, очевидно, вследствие существенного уменьшения концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Это свидетельствует о значительном отклонении от равновесных значений в концентрации (и составе?) остаточных дефектов в исходных кристаллах. В этой связи, несмотря на условия конгруэнтной сублимации и низкой температуры получения материала, под подозрением все же остаются дефекты стехиометрии. Кроме того, не исключено, что в результате различных коэффициентов конденсации матричных элементов (Cd, Te₂) при неравновесных условиях кристаллизации в местах нарушения кристаллической решетки могут формироваться локальные скопления точечных дефектов (собственных и примесных) в виде микропреципитатов. Получение кристаллических структур со слабой ассоциацией остаточных дефектов, по-видимому, в целом характерно для высоких скоростей кристаллизации в условиях движения пара в реакторе в режиме газодинамического потока [13].

Некоторые изменения произошли и в характере люминесцентного образа зерна на длине волны примесно-дефектного излучения 840 нм (рис. 4). Во-первых, его контраст уменьшился до 5, и произошло это за счет относительно большего увеличения интенсивности излучения внутри зерна по сравнению с приграничными областями. Во-вторых, после отжига отчетливо „проявились“ все границы, даже плохо различимые на картограмме исходного материала на рис. 3. Поскольку при 100 К относительно равномерный характер распределения интенсивности экситонной люминесценции по поверхности образца сохранился и после его отжига, „разгоревшуюся“ по нижней (по рис. 1) границе зерна люминесценцию „1,4эВ“ также следует связать с увеличением концентрации соответствующих примесно-дефектных центров в этой области. Источником для этого являлись, по-видимому, геттерированные на границе зерна в процессе кристаллизации фоновые примеси, так как окружающий люминесцентный „фон“ на рис. 4 имел типичное значение, а требуемое значение коэффициента диффузии ($\sim 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 700°C) вполне соответствовало характерным для основных примесей в CdTe значениям [14]. Некоторую роль мог бы также сыграть распад в процессе отжига микропреципитатов, содержащих остаточные примеси [15]. Наконец, можно отметить, что наибольшая интенсивность излучения „самоактивационной“ полосы (и концентрация соответствующих локальных центров) наблюдалась в областях стыка нескольких зерен.

Уменьшение концентрации центров безызлучательной рекомбинации после отжига дало возможность наблюдения люминесценции кристалла при комнатной температуре (краевая полоса с максимумом при 1.502 эВ/821 нм — зона-зона, экситон и его LO-фононные повторения [16]). Как уже отмечалось, при 100 К собственная (экситонная) люминесценция была относительно равномерно распределена по поверхности образ-

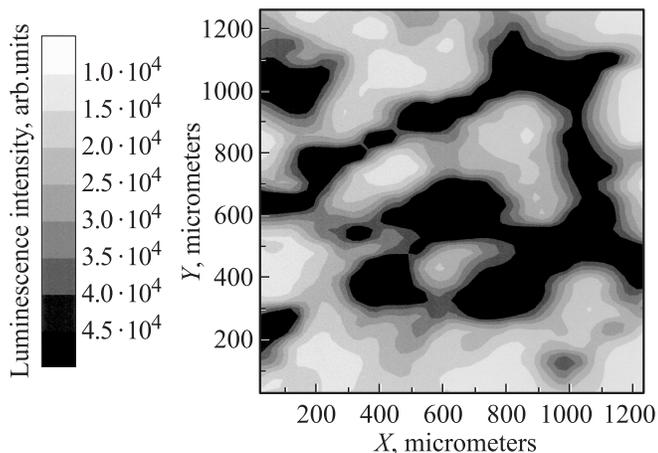


Рис. 4. Микрофотолюминесцентная картограмма области монокристаллического зерна после отжига образца при 700°C в парах Cd в течение 70 ч (длина волны примесно-дефектного излучения 840 нм, температура образца 100 К).

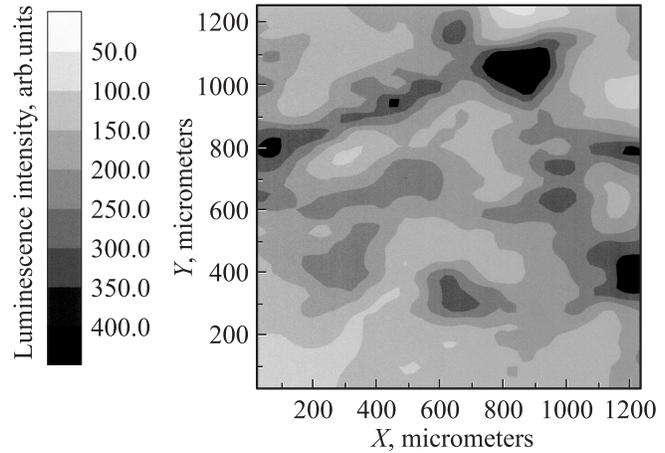


Рис. 5. Микрофотолюминесцентная картограмма области монокристаллического зерна отожженного образца на длине волны собственного излучения 821 нм (комнатная температура).

ца. Однако при комнатной температуре на люминесцентной картограмме сканированной области на длине волны собственного излучения 821 нм (рис. 5) видно, что для приграничных областей зерна характерна повышенная (против внутреннего объема) интенсивность излучения. Отличие от низкотемпературного случая связано с тем, что при комнатной температуре в кристалле „запускаются“ активационные механизмы безызлучательной рекомбинации, „замороженные“ при низких температурах. Данные картограммы рис. 5 означают, что приграничные области монокристаллического зерна шириной до 100 мкм были в некоторой степени вычищены от центров безызлучательной рекомбинации, очевидно, благодаря геттеризирующим свойствам межзеренной границы. С этим, вероятно, отчасти связано и отмеченное выше уменьшение контраста примесно-дефектной картограммы после отжига (рис. 3–4). Из рис. 5 следует, что вышесказанное было свойственно также субзеренной границе раздела в центре зерна.

4. Заключение

В настоящей работе продемонстрирована высокая эффективность микрофотолюминесценции для изучения примесно-дефектного состава и структуры теллурида кадмия, полученного в неравновесных технологических процессах, включающих низкотемпературный синтез из глубоководных исходных компонентов и последующую очистку соединения в условиях конгруэнтной сублимации, движения пара в режиме газодинамических потоков и высокой скорости конденсации при низкой температуре. Вследствие перечисленных особенностей кристаллизации, для исследованного материала были характерны элементы как равновесной, так и неравновесной аранжировки примесно-дефектной структуры. Принципиальным моментом выполненных исследова-

ний явилась необходимость локального анализа образцов. Несмотря на относительно большой размер зерен (1–2 мм), материал в целом обладал свойствами как моно-, так и поликристаллов. По результатам микролюминесцентного анализа примесно-дефектный состав приграничных и внутренних областей монокристаллических зерен довольно заметно отличались. Большинство межзеренных границ было декорировано примесно-дефектными центрами, излучающими в полосе межпримесной рекомбинации 1.4 эВ с участием мелких доноров и акцепторов А-центров. Кроме того, благодаря сегрегации на меж- и субзеренных границах раздела приграничные области зерен были в определенной мере вычищены от активных при комнатной температуре центров безызлучательной рекомбинации. Геттерирующая активность межзеренных границ прослеживалась до „глубины“ порядка 100 мкм.

Работа выполнена по проекту РФФИ 01-02-16500.

Список литературы

- [1] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, **37** (9), 1067 (2003).
- [2] *Grain Boundaries in Semiconductors*, ed. by H.J. Leamy, G.E. Pike, C.H. Seager (N.Y.-Amsterdam-Oxford, North-Holland, 1982).
- [3] А.В. Квит, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, В.С. Багаев, А.В. Пересторонин, А.Ф. Плотников. ФТП, **34**, 19 (2000).
- [4] Y. Klevkov, S. Medvedieff. Brevet (France) N 2782932.
- [5] K. Zanio. In: *Semiconductors and Semimetals*, ed by R.K. Willardson, A.C. Beer (N.Y.-San-Francisco-London, Academic Prss, 1978) v. **13**.
- [6] T. Taguchi, J. Shirafuji, Y. Inuishi. Jap. J. Appl. Phys., **12**, 1558 (1973).
- [7] B. Furgolle, M. Hoclet, M. Vandevyver, Y. Marfaing, R. Triboulet. Sol. St. Commun., **14**, 1237 (1974).
- [8] C.B. Norris, C.E. Barnes. Rev. Phys. Appl., **12**, 219 (1977).
- [10] W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weiger, G. Muller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz. Phys. Rev. B, **51**, 10 619 (1995).
- [11] G. Brunthaler, W. Jantsch, U. Kaufmann, J. Schneider. J. Phys. C, **1**, 1925 (1989).
- [12] D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius. Phys. Rev. B, **45**, 6247 (1992).
- [13] K. Durose, G.J. Russell. J. Cryst. Growth, **86**, 471 (1988).
- [14] D. Shaw. J. Cryst. Growth, **86**, 778 (1988).
- [15] J.L. Pautrat, N. Magnea, J.P. Faurie. J. Appl. Phys., **53**, 8668 (1982).
- [16] J. Lee, N.C. Giles, D. Rajavel, C.J. Summers. Phys. Rev. B, **49**, 1668 (1994).

Редактор Л.В. Беляков

The influence of the grain boundaries on the properties of cadmium telluride grown by nonequilibrium methods

V.V. Ushakov, Yu.V. Klevkov

Solid State Physics Department,
P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract Microphotoluminescence spectral analysis and imaging were used to study the influence of the grain boundaries on the properties of the 1–2 mm grain size textures of cadmium telluride grown by nonequilibrium methods including the low temperature synthesis and the compound refinement in congruent sublimation, gasdynamic flow and high velocity of vapour condensation regimes at low temperature. According to the microluminescence probing most of the grain boundaries were decorated by local centers emitting 1.4 eV shallow donor–A-center acceptor luminescence band. In addition, the grain boundary regions were purified from the room temperature active luminescence killers. Grain boundary getter activity was traced as deep as up to 100 micrometers, which was a characteristic of the nonequilibrium material crystallization.