

Температурная зависимость спектров оптических постоянных CdTe в области края поглощения

© В.А. Швец^{1,2}, Д.В. Марин^{1,2}, М.В. Якушев¹, С.В. Рыхлицкий¹

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

e-mail: shvets@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.07.2023 г.

В окончательной редакции 14.09.2023 г.

Принята к публикации 01.10.2023 г.

В работе исследованы спектры оптических постоянных эпитаксиальных слоёв теллурида кадмия вблизи края фундаментального поглощения. Для этого были проведены эллипсометрические измерения исследуемых слоёв в вакуумной камере в температурном интервале от $T = 38^\circ\text{C}$ до 275°C . Разработан численный алгоритм решения обратной задачи эллипсометрии для рассматриваемых структур, с помощью которого определены спектральные зависимости показателей преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$ в диапазоне длин волн от 700 до 1000 nm. Представлены параметрические зависимости $k(\lambda, T)$ в области фундаментального поглощения и в области прозрачности. Установлено наличие протяжённого хвоста поглощения в области прозрачности, связанного предположительно с нарушениями кристаллической структуры.

Ключевые слова: эллипсометрия, кадмий теллур, спектры оптических постоянных, край фундаментального поглощения, температура.

DOI: 10.61011/OS.2023.09.56607.4866-23

1. Введение

Теллурид кадмия — полупроводник с шириной запрещённой зоны $E_0 \approx 1.5$ eV. Он используется в солнечной энергетике, при создании детекторов рентгеновского излучения и в ряде других областей. В частности, слои CdTe служат буфером при молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) твёрдых растворов кадмий-ртуть-теллура для согласования параметров кристаллической решётки. Оптические свойства кристаллического CdTe были исследованы при комнатной температуре [1] и в широком диапазоне температур [2]. В цитируемых работах представлены экспериментальные результаты и проведён детальный теоретический анализ особенностей диэлектрической функции $\varepsilon(E)$ кристаллического CdTe. Рассмотрены различные способы аналитического задания $\varepsilon(E)$: модель осцилляторов, модель диэлектрической функции (MDF-model), модель стандартных критических точек. Такое теоретическое описание *ab initio* позволяет получить общий вид функции $\varepsilon(E)$ в широком спектральном диапазоне, однако не даёт детального совпадения с экспериментом.

Вместе с тем для многих прикладных задач важно знать точные значения показателей преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$ в выбранной области спектра, в частности вблизи края фундаментального поглощения. Эти данные имеют значение для характеристики материала, так как оптические свойства чувствительны к совершенству кристаллической структуры, наличию примесных

включений, механических напряжений, температуры и других физических параметров.

Особенности спектров в области края поглощения для плёнок CdTe, полученных различными методами, исследовались в ряде работ [3–5]. В работах [6,7] на основе температурной зависимости края фундаментальной полосы поглощения был разработан эллипсометрический метод *in situ* термометрии для контроля процессов МЛЭ. Край полосы поглощения λ_0 определялся по началу интерференционных осцилляций эллипсометрических параметров Ψ , Δ на выращенном слое CdTe. При таком способе определения края разработанные методы давали точность порядка 0.5 nm. Эту точность можно повысить, если определять λ_0 не по осцилляциям Ψ , Δ , а по восстановленному контуру показателя поглощения $k(\lambda)$. Форма зависимости $k(\lambda)$ вблизи края фундаментального поглощения и в области хвоста Урбаха несёт также полезную информацию о кристаллическом совершенстве исследуемого материала [8]. Наконец, база данных $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ актуальна для численного моделирования фотометрических и эллипсометрических задач.

Все эти соображения мотивируют проведение детальных исследований оптических констант CdTe в указанной области спектра. В настоящей работе представлены результаты эллипсометрических измерений тонких слоёв теллурида кадмия, выращенных МЛЭ, и математический алгоритм, позволивший определить спектры оптических констант $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ и их температурную зависимость вблизи края поглощения.

2. Детали эксперимента

Плѐнки CdTe на подложке Si с нанесѐнным на неё 40 nm буферным слоем ZnTe выращивались на установке МЛЭ, детально описанной в работе [9]. Процесс выращивания контролировался встроенным спектральным эллипсометром. Толщины плѐнок CdTe находились по скорости роста, определяемой из эллипсометрических данных, и времени роста и составляли $\sim 6 \mu\text{m}$. Эллипсометрические измерения проводились на выращенных образцах без контакта с атмосферой в вакуумной камере при остаточном давлении порядка 10^{-6} Торг. Образцы нагревались тепловым излучением печи, расположенной в непосредственной близости. Температура определялась из эллипсометрических спектров по методике, изложенной в работах [6,7].

Эллипсометр функционировал по статической схеме [10] в диапазоне 350–1100 nm. Для целей настоящей работы использовался спектральный диапазон 700–1000 nm, включающий край поглощения CdTe. Измерения проводились с шагом сканирования по спектру 1 nm. Спектральное разрешение составляло ~ 5 nm. Время измерения полного эллипсометрического спектра равнялось 36 s. Точность определения эллипсометрических параметров составляла $\delta\Psi = 0.05^\circ$ и $\delta\Delta = 0.1^\circ$, а долговременная стабильность 0.01° .

3. Особенности решения обратной задачи эллипсометрии

На рис. 1 показаны спектры эллипсометрических параметров для образца Si/ZnTe/CdTe с толщиной слоя CdTe $d \approx 6 \mu\text{m}$. Эти спектры связаны с оптическими константами и толщинами слоѐв известным уравнением эллипсометрии [11], которое можно представить в символическом виде:

$$\text{tg } \Psi(\lambda) e^{i\Delta(\lambda)} = F(n(\lambda), k(\lambda), d). \quad (1)$$

Оптическая модель, описываемая уравнением (1), включала слой ZnTe толщиной 40 nm, слой CdTe, а также поверхностный слой, учитывающий шероховатость CdTe. На рис. 1 штриховой линией показан расчѐтный спектр $\Delta(\lambda)$ в области поглощения материала. Оптические константы CdTe и ZnTe, необходимые для его вычисления, взяты из справочника [12]. Наблюдаемое расхождение между измеренным и расчѐтным спектрами удаѐтся устранить включением в оптическую модель поверхностного слоя толщиной $d_{ox} = 1.3$ nm, который учитывает шероховатость. Оптические постоянные этого слоя определялись по модели Бруггемана [13].

При известных толщинах слоѐв ZnTe, CdTe и поверхностного слоя задача определения n и k из уравнения (1) на заданной длине волны является корректной и может быть решена численными методами. Мы использовали оригинальный итерационный алгоритм, основанный на вычислении целевого вектора в пространстве иско-

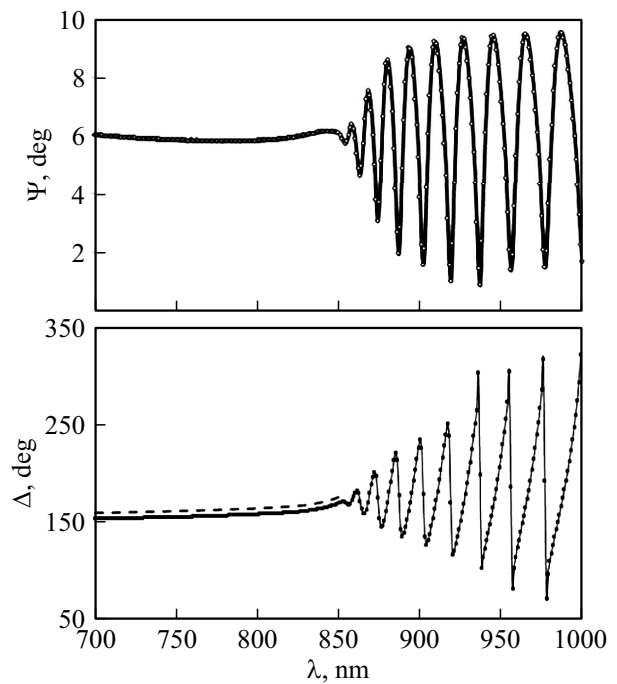


Рис. 1. Спектры эллипсометрических параметров, измеренные для слоя CdTe $6 \mu\text{m}$.

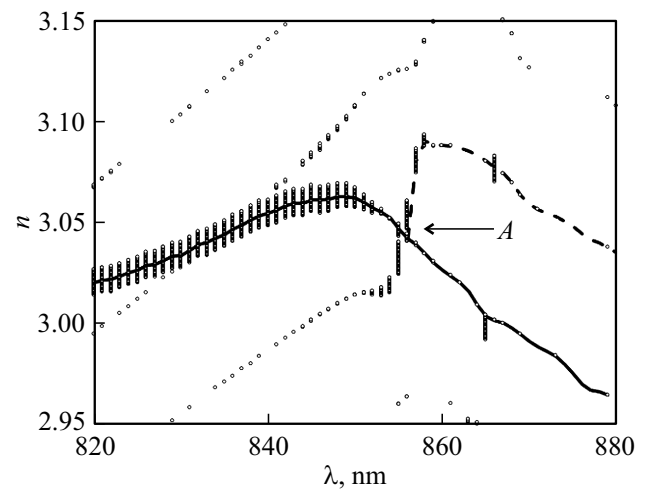


Рис. 2. Возможные решения n для образца, спектры $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ которого представлены на рис. 1 (символы). Сплошной линией показана одна из ветвей, которая реализуется при выполнении алгоритма поиска. Штриховая линия показывает возможный перескок на соседнюю ветвь, которая пересекает выбранную ветвь в точке А.

параметров. Однако при реализации алгоритма возникает проблема однозначности решения. На рис. 2 точками показаны значения показателя преломления n в интервале от 2.95 до 3.15, которые являются решениями уравнения (1) для экспериментальных спектров, приведѐнных на рис. 1. Эти решения получены прямым перебором всех значений n в указанном интервале с

шагом $\delta n = 5 \cdot 10^{-4}$ и перебором k с тем же шагом в интервале от 0 до 0.2.

Пара значений (n, k) принималась в качестве решения, если при её подстановке в уравнение (1) целевая функция $S = (\Psi_{\text{изм}} - \Psi_{\text{рас}})^2 + 0.5(\Delta_{\text{изм}} - \Delta_{\text{рас}})^2 < 0.005$, где $\Psi_{\text{изм}}$, $\Psi_{\text{рас}}$, $\Delta_{\text{изм}}$, $\Delta_{\text{рас}}$ — измеренные и рассчитанные значения эллипсометрических параметров, выраженные в градусах. Как видно из рисунка, на выбранной длине волны может существовать несколько решений в узком интервале значений n . Наблюдаемая множественность ветвей решения связана с большим числом интерференционных периодов из-за большой толщины слоя CdTe. Сплошной линией показано одно из возможных решений, полученных с использованием численного алгоритма, при последовательном движении по длинам волн от коротковолновой области в длинноволновую. Проблема численного поиска возникает в точке пересечения двух ветвей (точка A на рисунке). При прохождении этой точки решение, реализуемое алгоритмом, может перескочить на соседнюю ветвь, как это показано штриховой линией. При этом в полученной зависимости $n(\lambda)$ проявляется излом и скачок производной. Чтобы избежать перескоков на соседнюю ветвь, мы использовали при реализации алгоритма критерий гладкости функций $n(\lambda)$, $k(\lambda)$.

4. Температурные зависимости спектров оптических постоянных и их параметризация

Используя описанный выше метод расчёта, из экспериментальных данных были рассчитаны спектральные зависимости $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ в диапазоне температур от 38 до 275°C. Некоторые из них показаны на рис. 3. С ростом температуры наблюдается смещение спектров n и k в длинноволновую область и их размытие вблизи λ_0 . Обращает внимание, что в области прозрачности при $\lambda > \lambda_0$ в рассчитанных спектрах проявляются слабые осцилляции. Эти осцилляции вызваны погрешностью эллипсометрических измерений из-за ограничений, связанных с длиной когерентности спектральной линии. Действительно, спектральная полоса эллипсометра 5 нм захватывает заметную часть интерференционного периода, который по данным рис. 1 составляет порядка 20 нм. Это сказывается на точности измерения эллипсометрических спектров и приводит к искажениям рассчитанных функций $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$. В дальнейшем при интерпретации измерений проводилось сглаживание осцилляций и их усреднение.

Для характеристики свойств материала наибольший интерес представляет спектр показателя поглощения. Для различных прикладных задач полезно иметь зависимость $k(\lambda, T)$ в параметрическом виде. Согласно модели Кейна, для прямозонных полупроводников коэффициент поглощения $\alpha = 4\pi k/\lambda$ в области энергий фотона $E = hc/\lambda$, превышающих ширину запрещённой зоны E_0 ,

описывается формулой [14]

$$\alpha(E) \sim \frac{\sqrt{E - E_0}}{E}.$$

В этом случае зависимость показателя поглощения от длины волны выглядит следующим образом:

$$k \sim \lambda^2 \sqrt{\frac{hc}{\lambda} - E_0}. \quad (2)$$

Полученные экспериментальные кривые $k(\lambda)$ хорошо описываются этой формулой лишь в непосредственной близости к λ_0 в области ~ 10 nm. Обращает внимание, что в диапазоне 700–800 nm экспериментальная зависимость $k(\lambda)$ с высокой степенью точности линейна. Если не опираться на расчёты зонной теории, а подбирать для описания эксперимента подходящую аналитическую зависимость, то хорошо подходит формула, найденная эмпирическим путём:

$$k(\lambda) = \frac{b(1 - A|\lambda - \lambda_0|)}{1 + \exp\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\delta\lambda}\right)}, \quad (3)$$

где A , b , $\delta\lambda$ — подбираемые константы. Их смысл прост: $b = 2k(\lambda_0)$, произведение Ab задаёт наклон линейной области спектра, а величина $\delta\lambda$ определяет ширину размытия ступеньки. Для всех измеренных спектров $k(\lambda)$ была проведена подгонка модельных кривых и найдены зависимости констант A , b и $\delta\lambda$ от температуры. При этом величина λ_0 , характеризующая оптическую ширину запрещённой зоны, тоже являлась подгоночным параметром. Как отмечено в [15], значение λ_0 можно определять по положению максимальной крутизны зависимости $k(\lambda)$. Мы находили все 4 параметра формулы (3) минимизацией расхождения $F = \sum_{\lambda} (k_{\text{рас}} - k_{\text{экс}})^2$ между расчётными и экспериментальными значениями k в области $\lambda < \lambda_0$. При этом автоматически выполнялся критерий максимальной крутизны экспериментальных спектров $k(\lambda)$ в точке $\lambda = \lambda_0$.

На рис. 3 для двух экспериментальных зависимостей $k(\lambda)$, соответствующих температурам 38 и 275°C, сплошными линиями показаны их аппроксимации формулой (3) при найденных оптимальных значениях подгоночных параметров. Эта формула очень точно описывает поведение $k(\lambda)$ в области поглощения CdTe при $\lambda < \lambda_0$. Среднеквадратичное расхождение между расчётной кривой и экспериментом составляет 10^{-4} , а максимальное отклонение не превышает $2 \cdot 10^{-3}$. Температурные зависимости параметров $\delta\lambda$ и λ_0 показаны на рис. 4, их линейная аппроксимация представлена функциями (температура в градусах Цельсия)

$$\delta\lambda = 3.55 + 0.0297T, \quad (4)$$

$$\lambda_0 = 823.8 + 0.207T. \quad (5)$$

На левой шкале рисунка показаны значения λ_0 в электронвольтах. Линейный коэффициент зависимости $\lambda_0(T)$, равный $3.45 \cdot 10^{-4}$ eV/°C, близок к величине

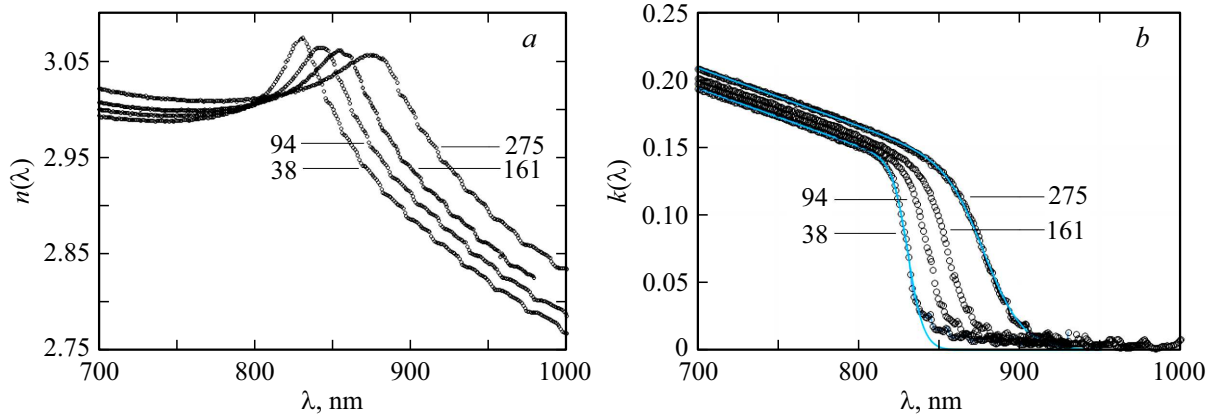


Рис. 3. Рассчитанные из эксперимента спектральные зависимости показателей преломления (а) и поглощения (b) для различных температур, которые указаны возле соответствующих кривых, изображённых символами (в градусах Цельсия). Сплошными линиями показана аппроксимация экспериментальных спектров $k(\lambda)$ формулой (3).

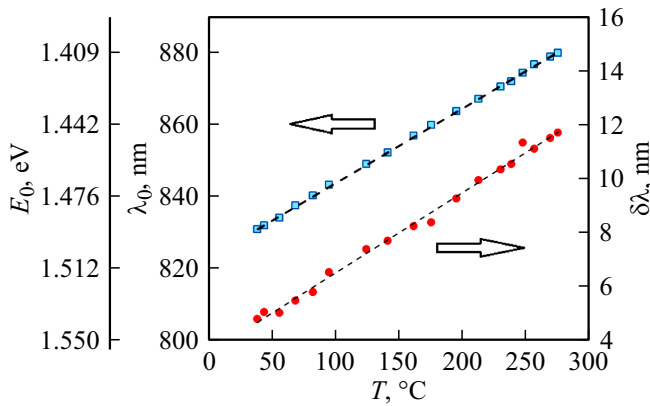


Рис. 4. Зависимости края поглощения λ_0 и параметра уширения $\Delta\lambda$ от температуры (символы), полученные из аппроксимации экспериментальных спектров $k(\lambda)$ формулой (3). Штриховая линия — линейная аппроксимация экспериментальных зависимостей. Левая вертикальная шкала — значения λ_0 в электронвольтах.

$3.57 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/^\circ\text{C}$, рассчитанной из экспериментальных данных работы [2].

Для коэффициентов A, b температурные зависимости имеют вид

$$A = 1.51 \cdot 10^{-3} + 1.28 \cdot 10^{-6}T - 3.3 \cdot 10^{-9}T^2, \quad (6)$$

$$b = 0.137 - 2.44 \cdot 10^{-5}T. \quad (7)$$

Формула (3) с учётом (4)–(7) задаёт параметрическую зависимость показателя поглощения CdTe от температуры в области длин волн от 700 nm до λ_0 .

При $\lambda > \lambda_0$ формула (3) удовлетворительно описывает экспериментальные $k(\lambda)$ только для достаточно высоких температур. Для прямозонного полупроводника зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона в области прозрачности описывается правилом Урба-

ха [16]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_0}{W}\right),$$

где $E_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$ — оптическая ширина запрещённой зоны, W — энергия Урбаха, которая определяет скорость затухания экспоненты. Отсюда следует, что для показателя поглощения должно выполняться уравнение

$$k(\lambda) = C\lambda \exp\left(\frac{(\lambda_0 - \lambda)E_0}{\lambda W}\right). \quad (8)$$

Константа C в (8) находится из условия сшивки формул (3) и (8) в точке $\lambda = \lambda_0$: $C = b/2\lambda_0$. Попытки описать этой экспоненциальной зависимостью экспериментальную кривую $k(\lambda)$ в области прозрачности оказались безрезультатными. Штриховыми линиями на рис. 5 показаны кривые, рассчитанные по формуле (8) при различных значениях энергии Урбаха для $T = 38^\circ\text{C}$ и $T = 275^\circ\text{C}$. Экспоненциальная зависимость описывает только самый начальный участок экспериментальных кривых вблизи λ_0 ; дальнейший спад коэффициента поглощения происходит заметно медленнее.

Поглощение вблизи края запрещённой зоны определяется хвостом плотности состояний и зависит от электрон-фононного взаимодействия, дефектов кристаллической структуры, присутствия фоновой примеси и других нарушений кристаллической решётки. При этом выделяют динамическую составляющую, определяемую фононным спектром, и статическую, связанную с дефектами и не зависящую от температуры [17]. В соответствии с этим мы попытались представить экспериментальную зависимость $k(\lambda)$ в виде суммы двух слагаемых, аналогичных (8), с различными значениями энергий Урбаха W_1 и W_2 :

$$k(\lambda) = C_1\lambda \exp\left(\frac{(\lambda_0 - \lambda)E_0}{\lambda W_1}\right) + C_2\lambda \exp\left(\frac{(\lambda_0 - \lambda)E_0}{\lambda W_2}\right). \quad (9)$$

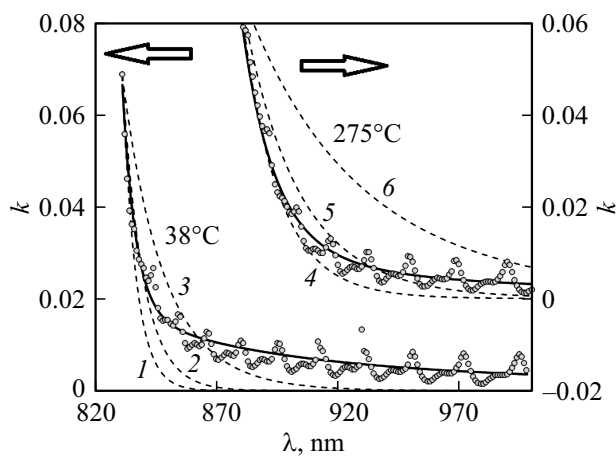


Рис. 5. Спектральные зависимости показателя поглощения $k(\lambda)$ для $T = 38^\circ\text{C}$ и $T = 275^\circ\text{C}$. Символы — эксперимент, штриховые линии — расчёт по формуле (8) для различных значений энергии Урбаха: $W = 10$ (1), 15 (2), 30 (3), 24 (4), 35 (5) и 70 meV (6). Сплошной линией показана аппроксимация эксперимента суммой двух экспонент с различными значениями энергий Урбаха.

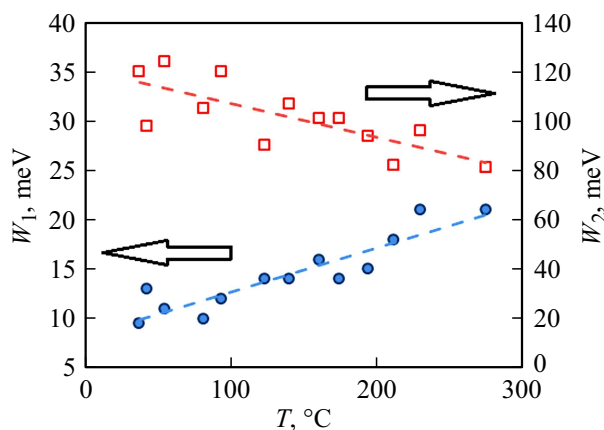


Рис. 6. Температурные зависимости энергий W_1 и W_2 . Символы — экспериментальные данные, штриховые линии — их аппроксимация линейными зависимостями.

Формула (9) содержит три подгоночных параметра, так как из условия сшивки по-прежнему $C_1 + C_2 = b/2\lambda_0$. На рис. 5 сплошными линиями показана аппроксимация эксперимента суммой двух экспонент (9) с оптимально подобранными значениями $W_1 = 9.5$ meV и $W_2 = 120$ meV (для $T = 38^\circ\text{C}$) и $W_1 = 21$ meV и $W_2 = 81$ meV (для $T = 275^\circ\text{C}$). Зависимости W_1 и W_2 от температуры показаны на рис. 6. Энергия W_1 на рассматриваемом температурном интервале возрастает в 2.5 раза, что вполне объяснимо, если считать, что первое слагаемое описывает вклад электрон-фононного взаимодействия. Значение W_2 , наоборот, немного уменьшается с ростом температуры. Можно предположить, что второе слагаемое в (9) описывает вклад структурных нарушений. Наличие протя-

жённого хвоста поглощения в запрещённой зоне может служить характеристикой кристаллического совершенства эпитаксиальных слоёв CdTe. При этом для качественной оценки необязательно решать обратную задачу эллипсометрии и рассчитывать зависимость $k(\lambda)$. Затухание поглощения можно оценивать по скорости нарастания интерференционных осцилляций эллипсометрических параметров, которое происходит по мере продвижения в область прозрачности, как это было предложено в [6].

5. Заключение

Спектры оптических постоянных полупроводников содержат богатую информацию об электрофизических характеристиках и структурном совершенстве материала. Разработанный нами метод решения обратной задачи эллипсометрии для плёночных структур позволил рассчитать спектры оптических постоянных эпитаксиальных слоёв CdTe вблизи края фундаментального поглощения и их зависимость от температуры.

Получены аналитические формулы, представляющие зависимость спектров показателя поглощения от температуры в параметрическом виде. Установлено наличие слабого хвоста поглощения в области прозрачности. Зависимость поглощения от длины волны описывается суммой двух экспонент. Одна из них ассоциируется с электрон-фононным взаимодействием, а вторая описывает вклад структурных дефектов. Наличие протяжённого хвоста поглощения может служить характеристикой структурного совершенства материала.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.А. Володину за полезное обсуждение материалов работы.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0242-2022-0002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Adachi, T. Kimura, N. Suzuki. *J. Appl. Phys.*, **74** (5), 3435 (1993). DOI: 10.1063/1.354543
- [2] C.C. Kim, M. Daraselia, J.W. Garland, S. Sivanathan. *Phys. Rev. B*, **56** (8), 4786 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB
- [3] Л.А. Косяченко, В.М. Склярчук, О.В. Склярчук, О.Л. Маслянчук. *ФТП*, **45** (10), 1323 (2011).

- [4] A.I. Kashuba, B.V. Andrievskcd, H.A. Pchuk, M. Piasecki, I.V. Semkiv, R.Yu. Petrus. Журн. Бел. гос. университета. Физика, **2**, 88 (2021).
DOI: 10.33581/2520-2243-2021-2-88-95
- [5] L. Verma, A. Rhare. In: *2022 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **1263**, 012017. DOI: 10.1088/1757-899X/1120/1/012019
- [6] В.А. Швец, И.А. Азаров, Д.В. Марин, М.В. Якушев, С.В. Рыхлицкий. ФТП, **53** (1), 137 (2019).
DOI: 10.21883/FTP.2019.01.47001.8947
- [7] D.V. Marin, V.A. Shvets, I.A. Azarov, M.V. Yakushev, S.V. Rykhliitskii. *Infrared Phys. and Technol.*, **116**. Article 103793 (2021). DOI: 10.1016/j.infrared.2021.103793
- [8] Y. Chang, G. Badano, J. Zhao, Y.D. Zhou, R. Ashokan, C.H. Grein, V. Nathan. *J. Electron. Mater.*, **33**, 709 (2004).
DOI: 10.1007/s11664-004-0070-5
- [9] Ю.Г. Сидоров, С.А. Дворецкий, В.С. Варавин, Н.Я. Михайлов, М.В. Якушев, И.В. Сабинина. ФТП, **35** (9), 1092 (2001).
- [10] Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец. *Автометрия*, **47** (5), 5 (2011).
- [11] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет* (Мир, М., 1981), 583 с.
- [12] S. Adachi. *Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors: Numerical data and graphical information* (Kluwer Academic Publishers, Boston/Dresden/London, 1999). DOI: 10.1007/978-1-4615-5247-5
- [13] D.A.G. Bruggeman. *Ann. Phys.*, **416** (7), 636 (1935).
DOI: 10.1002/andp.19354160705
- [14] H. Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy: An Introduction* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y., 1998).
DOI: 10.1007/978-3-642-01479-6
- [15] Y. Chang, S. Guna, C.H. Grein, S. Velicu, M.E. Flatté, V. Nathan, S. Sivananthan. *J. Electron. Mater.*, **36** (8), 1000 (2007). DOI: 10.1007/s11664-007-0162-0
- [16] F. Urbach, *Phys. Rev.*, **92**, 1324 (1953).
- [17] Y. Chang, G. Badano, J. Zhao, Y.D. Zhou, R. Ashokan, C.H. Grein, V. Nathan. *J. Electron. Mater.*, **33**, 709 (2004).
DOI: 10.1007/s11664-004-0070-5