

Y- и Z-люминесценция поликристаллического теллурида кадмия, полученного неравновесной реакцией прямого синтеза компонентов

© В.В. Ушаков[†], Ю.В. Клевков

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

(Получена 8 октября 2007 г. Принята к печати 15 октября 2007 г.)

Микрофотолюминесцентными методами спектрального анализа и топографии исследованы свойства поликристаллического CdTe с размером зерен 10–20 мкм, полученного неравновесным методом прямого синтеза в потоке паров компонентов при низкой температуре. Присутствие в спектрах Y- и Z-полос отражало явный неравновесный характер процессов кристаллизации. Определенные в данной работе сверхлинейные зависимости интенсивности этих полос от уровня межзонного возбуждения, необычно слабое электрон-фононное взаимодействие, а также данные монохроматической микролюминесцентной топографии соответствуют представлению об излучении экситонов на различных протяженных дефектах с делокализацией связывающего потенциала (элементах дислокаций, двойниковых ламелях, дефектах упаковки), генерируемых в исследованных образцах концентрационными и термическими флуктуациями на ростовой поверхности вследствие динамических неустойчивостей в паровой фазе в зоне кристаллизации.

PACS: 71.55.Gs; 78.55.Et

1. Введение

Эта работа продолжает серию выполненных нами исследований свойств теллурида кадмия, полученного различными неравновесными методами, призванными обойти ограничения, накладываемые фазовыми диаграммами на концентрацию стехиометрических дефектов, а также подавить диффузию точечных дефектов, участвующих в образовании устойчивых примесно-дефектных ассоциаций [1–3]. Как и в [3], данные исследования были выполнены на материале, полученном в неравновесных процессах синтеза соединения в потоке паров Cd и Te₂, подаваемых в зону осаждения из отдельных ячеек. Однако в данном случае исследованный материал отбирался из низкотемпературной зоны реактора, где конденсат состоял из кристаллитов размером 10–20 мкм. Его свойства были исследованы методами низкотемпературного микролюминесцентного спектрального анализа и монохроматического картирования (имиджинга), сочетающих высокую чувствительность к содержанию в кристаллах примесей и дефектов и локальность измерений. Помимо изучения свойств материала, полученного в сильно неравновесных условиях, побудительный мотив к исследованию был связан также с тем, что поликристаллический теллурид кадмия с эффективностью преобразования энергии до 20% имеет хорошие перспективы в фотовольтаических и рентгеновских приложениях, где требуются большие размеры приемной площадки [4,5].

2. Приготовление образцов и методика эксперимента

Исследованный в данной работе материал был получен при проведении описанных ранее в [3] неравновесных процессов синтеза соединения в потоке паров

Cd и Te₂, подаваемых в зону осаждения из отдельных ячеек, сопряженных с зоной кристаллизации, в кварцевом реакторе проточного типа в динамическом вакууме. Плотность потоков пара компонентов, соотношение паровых видов (нестехиометричность паровой фазы) и пересыщение задавались нагревом ячеек с компонентами при индивидуальном контроле их температуры (давление паров) и температуры кристаллизации. В [3] нами были исследованы свойства материала, полученного при величине пересыщения 10³–10⁴ и относительно небольших отклоненных паровой среды в сторону избытка Cd ($P_{Cd} > 1/2P_{Te_2}$), когда на стенках кристаллизатора в температурном градиенте 550–620°C со скоростью ~100 мкм/мин высаживался поликристаллический конденсат толщиной 2–4 мм, поверхность которого состояла из граненых кристаллитов размером до 0.5 мм. Для данной же работы материал для измерений отбирался из низкотемпературной зоны кристаллизации в температурном градиенте 420–480°C. В этих условиях на стенках кварцевого кристаллизатора, со средней скоростью нескольких мкм/мин высаживался поликристаллический конденсат толщиной ~100 мкм, и его поверхность состояла из кристаллитов размером всего 10–20 мкм.

Люминесцентные измерения выполнялись на автоматизированном микрофотолюминесцентном сканере с возможностью спектрального анализа излучения в выбранных точках на поверхности образцов и их люминесцентного картирования на заданной длине волны (монохроматический имиджинг). Сочетание этих методов позволяет не только идентифицировать природу примесно-дефектных центров, но и прояснить механизмы их формирования. Измерения проводились при ~100 К. Для возбуждения люминесценции использовался He–Ne-лазер (632.8 нм) с системой оптической фокусировки. Мощность возбуждения на поверхности образца составляла 2.0–3.0 мВт при диаметре

[†] E-mail: ushakov@sci.lebedev.ru

пятна 5 мкм (по уровню 0.5 от максимального значения интенсивности в пятне), что соответствовало плотности $\approx 10^{22}$ квант/см² · с. Для уменьшения уровня возбуждения использовались оптические светофильтры. Спектральный анализ люминесценции проводился монохроматором МДР-12 (1200 штр/мм), а регистрация осуществлялась охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-83 с синхронным детектированием сигнала. Пространственное сканирование осуществлялось путем перемещения специального стола с криостатом в двух взаимно перпендикулярных направлениях относительно неподвижного возбуждающего лазерного луча по командам управляющего компьютера. Величина шага составляла 5 мкм. В процессе сканирования данные измерений выводились на дисплей с цветовой кодировкой интенсивности люминесценции. Измерения проводились на естественных поверхностях роста образцов. Экспериментальные данные скорректированы на спектральную чувствительность установки.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные для температуры ~ 100 К спектры люминесценции исследованного материала, когда в условиях эксперимента наблюдалось излучение в краевой (~ 1.5 эВ) и 1.2–1.5 эВ в областях.

В краевой части спектра (рис. 1) помимо линии свободного экситона (X) 1.578 эВ прослеживалось также излучение связанных (на нейтральных акцепторах) экситонов (A^0X) — 1.565 эВ и перекрывающиеся ЛО-фононные повторения линий экситонной группы. Наблюдение связанных экситонов при столь высокой температуре (~ 100 К) оставалось возможным из-за сверхлинейной зависимости интенсивности их излучения от уровня межзонного возбуждения [6] при высоком значении последнего (на 2 порядка превышающего уровни возбуждения, обычно используемые в люминесцентных измерениях). Важно отметить, что и по форме, и по

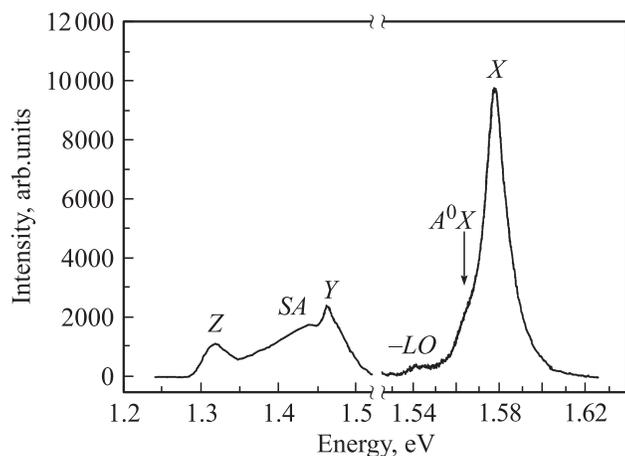


Рис. 1. Спектр люминесценции исследованного материала при $T = 104$ К и максимальном возбуждении (обозначения полос см. в тексте).

интенсивности этот спектр близок к „экситонному“ спектру крупнозернистого материала, полученному в рамках этого же технологического метода, но при гораздо более благоприятных для роста кристаллов температурах осаждения $\sim 600^\circ\text{C}$ [3]. Это свидетельствует о том, что, несмотря на еще больший по сравнению с [3] отход от равновесных условий кристаллизации, концентрация центров безызлучательной рекомбинации в поликристаллическом материале оставалась сравнительно небольшой.

Напротив, значительные изменения по сравнению с [3] произошли в примесно-дефектной области 1.2–1.5 эВ, где при 100 К спектр состоял из нескольких перекрывающихся полос (рис. 1): обычной „самоактивационной“ (SA) полосы (в данном случае с максимумом 1.42 эВ) [7] и так называемых Y- (1.462 эВ) и Z- (1.316 эВ) полос, наблюдающихся при гетеро- или гомоэпитаксии [8–10], а также в поликристаллах [11,12], т.е. при неравновесных ростовых процессах. Если природа „самоактивационной“ полосы твердо установлена (примесные излучательные переходы с участием глубоких акцепторов A-центров ($V_{\text{Cd}}-D$) [13,14]), то, несмотря на 30-летний срок со времени первых наблюдений в соединениях II–VI [15], Y- и Z-библиографии все еще сравнительно невелики, и природа соответствующих излучательных переходов остается дискуссионной. Необычные спектральные характеристики этих полос радикально отличаются от свойств обычных широкополосных излучательных переходов с участием сравнительно глубоких примесно-дефектных уровней. Типичным представителем последних является, в частности, и „самоактивационная“ полоса, контур которой определяется эффективным взаимодействием электронных переходов с ЛО-фононами (фактор Хуанга–Риса ≈ 2), так что полуширина полосы в целом достигает 80–100 мэВ. Напротив, для Y- и Z-полос электрон-фононное взаимодействие на порядок слабее (фактор Хуанга–Риса ≈ 0.2 для Y и еще менее для Z). Этим они напоминают экситонные линии краевой области, при этом, однако, сильно превосходя последние по ширине (10–20 мэВ). При идентификации Y-переходов наибольшее распространение получило представление об излучении экситонов на локальных центрах с делокализацией связывающего потенциала [8], в частности, на структурных элементах различного рода дислокаций. Последнее действительно подтверждается экспериментально [16]. Варианты идентификации Z-полосы менее определены и относятся к примесным переходам на локальных центрах вблизи ядра дислокаций [11,17]. В целом интенсивности указанных полос связаны с температурой кристаллизации и характеристиками дефектов на интерфейсе гетероструктур [18,19].

При изменении уровня возбуждения относительная интенсивность перечисленных полос изменялась, причем спектральное положение Y- и SA-полос не изменялось, а максимум Z сдвигался в коротковолновую сторону (рис. 2). Однако сильное перекрытие в этой

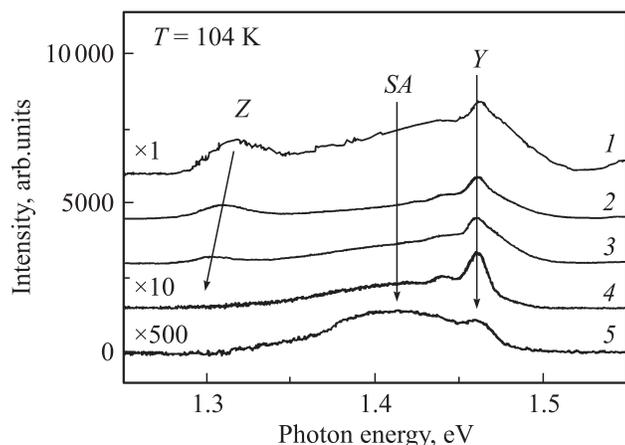


Рис. 2. Спектры люминесценции в области 1.2–1.5 эВ при различных уровнях возбуждения: 1 — I_0 (максимальное возбуждение), 2 — $0.45 I_0$, 3 — $0.16 I_0$, 4 — $0.03 I_0$, 5 — $0.002 I_0$.

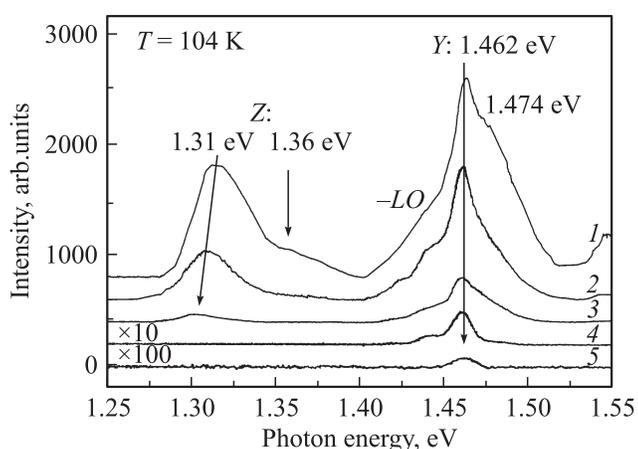


Рис. 3. Y- и Z-люминесценция в спектре исследованного материала при различных уровнях возбуждения (после вычисления из спектров рис. 2 „фоновой“ контура „самоактивационной“ полосы — см. текст). Нумерация спектров соответствует условиям возбуждения для спектров, приведенных на рис. 2.

области нередко затрудняет исследование отдельных элементов спектра. Для вычленения проблемных Y–Z-полос из интегрального спектра было использовано различие зависимостей интенсивности различных излучательных переходов от уровня возбуждения. Как видно из рис. 2, при ослаблении возбуждения интенсивности Y- и Z-полос быстро уменьшались, так что при минимальном для данной работы возбуждении (т. е. на уровне „обычных“ люминесцентных измерений) в спектре практически оставалась лишь SA-полоса. Определенный таким образом ее контур вычитался из „смешанных“ спектров с учетом фактора масштабирования ее интенсивности с усилением возбуждения. Последний определялся путем сравнения величин интенсивностей „смешанного“ и „реперного“ спектров на длине волны 885 нм, где интенсивности Y и Z незначительны, и весь регистрируемый сигнал определялся практически

лишь одной „самоактивационной“ полосой. Полученные таким образом для различных уровней возбуждения Y–Z-спектры приведены на рис. 3. Их анализ дал следующие результаты:

а) При температуре 104 К максимум Y-полосы располагался при 1.462 эВ, полуширина составляла 15 мэВ, а на длинноволновом краю контура прослеживались LO-фонные повторения. Для перехода характерно слабое электрон-фонное взаимодействие с фактором Хуанга–Риса, по настоящим спектрам (100 К), не превосходящим значения 0.4. Нередко наблюдаемую с коротковолновой стороны от максимума Y-полосы 1.474 эВ принято относить к примесным переходам из зоны проводимости на акцептор $E_V + 108$ мэВ (возможно, Ag [20]).

б) Помимо упоминавшейся полосы Z с максимумом при 1.316 эВ, вычитание „фоновой“ „самоактивационной“ полосы привело к обнаружению второй полосы с максимумом ~ 1.36 эВ, которая обычно наблюдается одновременно с первой и также относится к Z-центрам [9,11,19]. Необходимо отметить, что в наших спектрах длинноволновая полоса 1.31 эВ доминировала в Z-спектрах, хотя обычно (см. цитированные работы) наблюдается обратная ситуация. Полуширина полосы 1.31 эВ составляет ~ 34 мэВ, а ее контур асимметричен.

Важную дискриминирующую информацию по природе излучательных переходов может дать анализ зависимости интенсивности люминесцентных линий (полос) от уровня возбуждения. В частности, при межзонном возбуждении для экситонных полос должна наблюдаться сверхлинейная зависимость, а для примесных — (суб)линейная [6]. При перекрытии различных полос это может быть использовано для вычленения из спектра того или другого типа излучательных переходов. Именно этот прием и был продемонстрирован выше.

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости интенсивности отдельных полос от уровня возбуждения.

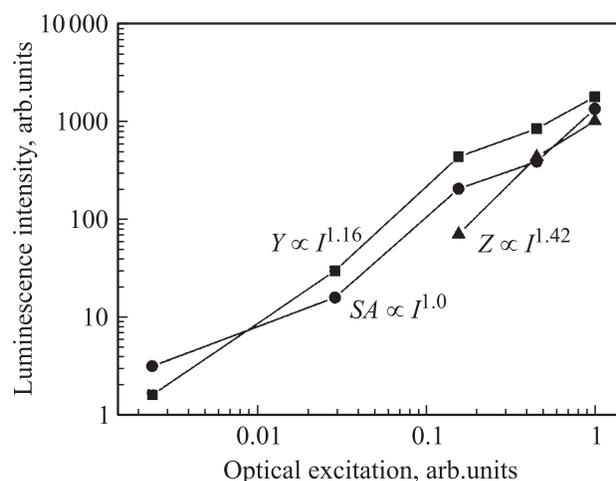


Рис. 4. Зависимости интенсивностей Y-, „самоактивационной“ (SA) и Z-полос от уровня возбуждения.

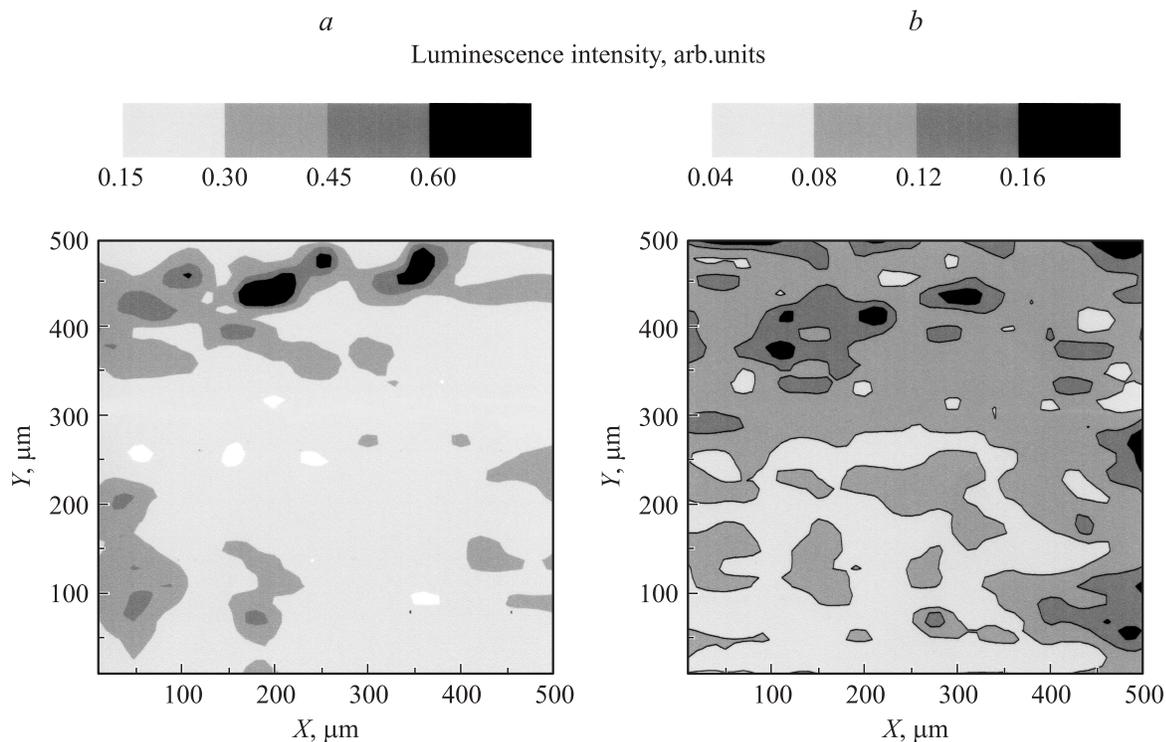


Рис. 5. Люминесцентная топография образца при $T = 110$ К по области размером 500×500 мкм с шагом 5 мкм („негативный“ люминесцентный образ): *a* — топограмма отношения интенсивности Y-полосы (848 нм) к интенсивности краевой полосы (785 нм), *b* — то же для Z-полосы (942 нм).

Как и положено для примесных переходов, интенсивность SA-полосы линейно возрастала с увеличением уровня возбуждения ($\propto I^{1.0}$). Напротив, для Y (1.462 эВ) и Z (1.316 эВ) наблюдались сверхлинейные зависимости: $\propto I^{1.16}$ и $\propto I^{1.42}$ соответственно. Это дает основание для отнесения их к экситонной группе переходов. Обычно Y-полоса наблюдается до температуры ~ 70 К [10]. Регистрация ее в данной работе при $T \geq 100$ К „обязана“ именно сверхлинейной зависимости интенсивности от уровня возбуждения и высокому значению последнего. Это тем более справедливо для Z, степенной показатель зависимости которой еще больше.

К другим эффектам относилось отсутствие сдвига Y-полосы при увеличении уровня возбуждения и, напротив, близкий к линейному коротковолновый сдвиг (и уширение) Z-полосы. Последнее могло бы свидетельствовать в пользу донорно-акцепторной природы этого перехода (см. [11,17]), но сильная сверхлинейная зависимость интенсивности от уровня возбуждения противоречит этому. Кроме того, поскольку данные об относительной интенсивности 1.36 и 1.31 эВ полос в различных работах оказываются различными (ср. [11,17]), при интерпретации экспериментальных данных эти полосы, очевидно, не следует непосредственно связывать друг с другом.

При выяснении природы излучательных переходов полезную информацию можно извлечь из сопоставления люминесцентных топограмм, регистрируемых на длинах волн максимумов соответствующих спектральных

полос, с кристаллической структурой исследуемых образцов (дислокации, двойниковые ламели, межзеренные границы раздела и т.п.). В дополнение к спектральному анализу это позволяет не только идентифицировать природу излучающих объектов, но и прояснить механизмы их формирования. Подобные работы были выполнены нами при исследовании свойств крупнозернистого нелегированного CdTe, полученного различными неравновесными методами [2,3]. Важно, что корректное представление об относительной концентрации примесно-дефектных центров можно получить, лишь учитывая вариацию времени жизни неравновесных носителей по сканированной области. С известной осторожностью это можно осуществить, анализируя топограммы отношения интенсивностей примесных полос к интенсивности экситонной полосы в одних и тех же точках на поверхности образца. Именно такие данные и представлены на рис. 5 для области образца размером 500×500 мкм, где с шагом 5 мкм приводятся ее „негативные“ люминесцентные образы на длинах волн Y- (848 нм) и Z- (942 нм) полос (т.е. так, что в „серой“ шкале большим значениям интенсивности соответствует более темный цвет). Их анализ приводит к следующим выводам.

1. Излучающие Y- и Z-центры располагались по всему образцу (точнее, в пределах зондируемой по глубине области).

2. В отдельных локальных областях размером 30–70 мкм концентрация Y- и Z-центров в 4–8 раз превосходила „фоновые“ значения, причем для различных

центров эти области не пересекались. Поскольку размер кристаллитов составлял 10–20 мкм, это означает, что области повышенной концентрации центров включали в себя по меньшей мере несколько близких зерен.

Центральным моментом в неравновесном фазовом переходе пар–кристалл являются кинетические процессы на интерфейсе во время химической реакции. В частности, динамические неустойчивости на интерфейсе при соприкосновении относительно больших потоков паров, подаваемых в зону реакции, могли приводить к концентрационным и термическим флуктуациям. Очевидно, этими флуктуациями и определялись Y- и Z-люминесцентные „рельефы“ (рис. 5). Различия в Y- и Z-топограммах приводят к заключению о различной природе соответствующих протяженных дефектов.

Совокупность данных для Y-полосы ведет к представлению об излучательной рекомбинации экситонов, связанных на различного рода дислокациях. В этой связи следует учитывать также, что обычными структурными дефектами в объемном CdTe являются объемные включения (возможно, Cd, поскольку процесс проводился в условиях его избытка). При достижении ими в процессе роста некоторого критического размера возникающее в кристалле напряжение снимается образованием призматической дислокационной петли (см. [21]), на элементах которой и могут быть связаны экситоны. Применительно к рассматриваемым в данной работе вопросам нельзя не учитывать и того, что энергия образования планарных дефектов в CdTe (главным образом двойниковых ламелей и дефектов упаковки) весьма мала [22]. Поэтому в материале, полученном при больших скоростях роста, концентрация этих дефектов всегда велика. К тому же они могут служить и стоками для точечных дефектов различного происхождения. Вполне вероятно, что Z-центры относятся именно к этому классу дефектов.

4. Заключение

Особенностью полученного в данной работе поликристаллического материала является то, что, несмотря на весьма значительный отход от равновесных условий кристаллизации, концентрация центров безызлучательной рекомбинации в нем оставалась сравнительно небольшой, о чем свидетельствует высокая интенсивность краевой полосы с разрешением спектроскопических деталей внутри ее контура при температурах ~ 100 К. В то же время присутствие в спектрах Y- и Z-полос есть явное свидетельство неравновесного характера процессов кристаллообразования. Определенная в данной работе сверхлинейная зависимость интенсивности Y-полосы от уровня межзонного возбуждения, отсутствие спектрального сдвига и необычно слабое электрон-фононное взаимодействие (с фактором Хуанга–Риса по приведенным 100 К спектрам, не превосходящим значения 0.4) соответствуют представлению об излучении экситонов на центрах с делокализацией связывающего потенциала (в исследованных образцах, возможно, в том числе и

на призматических дислокационных петлях, „генерируемых“ в CdTe фоновыми объемными включениями). Экспериментальные особенности Z-спектра трудно сочетаются в известных рекомбинационных схемах: если уширение и коротковолновый сдвиг могут соответствовать примесным переходам (возможно, в области дислокаций), то довольно сильную сверхлинейную зависимость ее интенсивности от уровня возбуждения легче увязать с переходами экситонного типа. Это вопрос по существу остается открытым.

Хотя излучающие Y- и Z-центры располагались во всем объеме зондируемой области образцов, концентрационные и термические флуктуации на ростовой поверхности (вследствие динамических неустойчивостей на интерфейсе при соприкосновении относительно больших потоков паров, подаваемых в зону реакции) приводили к повышенной концентрации Y- и Z-центров в отдельных непересекающихся локальных областях размером 30–70 нм. Различия в Y- и Z-„рельефах“ на люминесцентных топограммах приводят к заключению о различной материальной основе соответствующих дефектов.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 04-02-17078-а и 06-02-16987-а, программы ОФН-5 РАН „Новые материалы и структуры“ и программы президиума РАН „Квантовые наноструктуры“.

Список литературы

- [1] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, **37**, 1067 (2003).
- [2] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, **37**, 1298 (2003).
- [3] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, **41**, 140 (2007).
- [4] J. Britt, C. Ferekides. Appl. Phys. Lett., **62**, 2851 (1993).
- [5] I. Visoly-Fisher, S.R. Cohen, A. Ruzin, D. Cahen. Adv. Mater., **16**, 879 (2004).
- [6] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner. Phys. Rev., **45**, 8989 (1992).
- [7] K. Zanio. In: *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R.K. Willardson, A.C. Beer (N.Y.-San Francisco-London, Academic Press, 1978) v. **13**.
- [8] P.J. Dean, G.M. Williams, G. Blackmore. J. Phys. D, **17**, 2291 (1984).
- [9] S. Fujii, T. Terada, Y. Fujita, T. Iuchi. Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L712 (1989).
- [10] C. Onodera, T. Taguchi. J. Cryst. Growth, **101**, 502 (1990).
- [11] J. Krustok, J. Mädasson, J. Hiie. Phys. Status Solidi A, **165**, 517 (1998).
- [12] J.M. Figueroa, F. Sanchez-Sinencio, J.G. Mendoza-Alvarez, O. Zelaya, G. Contreras-Puente, A. Dias-Gongora. J. Cryst. Growth, **106**, 651 (1990).
- [13] G. Brunthaler, W. Jantsch, U. Kaufmann, J. Schneider. J. Phys. Condens. Matter, **1**, 1925 (1989).
- [14] D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius. Phys. Rev. B, **45**, 6247 (1992).
- [15] P.J. Dean. Inst. Phys. Conf. Ser., **46**, 100 (1978).
- [16] S. Seto, A. Tanaka, F. Takeda, K. Matsuura. J. Cryst. Growth, **138**, 346 (1994).
- [17] A.V. Kvit, Y.V. Klevkov, S.R. Oktyabrsky, A.V. Tsikunov, B.G. Zhurkun. Mater. Sci. Engin. B, **26**, 1 (1994).

- [18] T. Taguchi, M. Suita. Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L1889 (1989).
- [19] D. Brink, H.W. Kunert. J. Appl. Phys., **78**, 6720 (1995).
- [20] J. Hamann, A. Burchard, M. Deicher, T. Fiz, V. Ostheimer, C. Schmitz, H. Wolf, Th. Wichert. Appl. Phys. Lett., **72**, 3029 (1998).
- [21] V.V. Chaldyshev, A.L. Kolesnikova, N.A. Bert, A.E. Romanov. J. Appl. Phys., **97**, 024 309 (2005).
- [22] Y. Yan, M.M. Al-Jassim, T. Demuth. J. Appl. Phys., **90**, 3952 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

Y- and Z-luminescence of polycrystalline cadmium telluride grown by nonequilibrium reaction of direct synthesis of components

V.V. Ushakov, J.V. Klevkov

P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract Microphotoluminescence spectral analysis and imaging were used to study the properties of polycrystalline CdTe with the grain size 10–20 μm , which was grown by nonequilibrium reaction of direct synthesis of components at low temperature. Presence Y- and Z-bands at the spectra manifests nonequilibrium character of crystallisation process. The superlinear dependences of intensity of these bands on the power of the above gap excitation, unusually weak electron-phonon interaction, and also data of monochromatic microluminescent imaging correspond to the model of radiation of excitons bound by delocalized electronic potential at various extended defects (elements of dislocations, lamella twins or stacking faults). The defects were generated in the studied samples by concentration and thermal fluctuations at the grown interface due to dynamic instabilities in a vapour stream in a crystallisation zone.