

Влияние примеси хлора на длинноволновый край полосы поглощения монокристаллов CdTe

© В.Д. Попович[†], Р. Potera*, И.С. Вирт, М.Ф. Билык

Дрогобычский государственный педагогический университет им. И. Франко,
82100 Дрогобыч, Украина

* University of Rzeszow,
35-959 Rzeszow, Poland

(Получена 7 октября 2008 г. Принята к печати 27 октября 2008 г.)

Исследованы оптические спектры поглощения номинально чистых и легированных хлором монокристаллов CdTe, выращенных модифицированным методом физического транспорта через газовую фазу, в области длинноволнового края собственного поглощения при комнатной температуре. Показано, что экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения нелегированных и слабо легированных образцов может быть объяснена выполнением правила Урбаха. В сильно легированных кристаллах край поглощения формируется оптическими переходами с участием хвостов плотности состояний, образованных вследствие флуктуации концентрации легирующей примеси. Рассчитаны характерный энергетический размер флуктуаций примесного потенциального рельефа и концентрации заряженных центров для случая сильно легированного материала.

PACS: 71.20.Nr, 71.55.Gs, 78.20.Ci

1. Введение

Одной из самых перспективных областей применения монокристаллического теллурида кадмия является его использование в качестве материала для изготовления детекторов рентгеновского и радиоактивного излучения, которые не требуют дополнительного охлаждения [1]. Необходимое для этих целей полуизолирующее состояние обычно достигают путем введения в матрицу кристаллов CdTe мелких доноров с целью компенсации характерных для этого соединения собственных дефектов акцепторного типа. Чаще всего в качестве донора используют хлор. Этот элемент при замещении атомов теллура в решетке CdTe образует донорный водородоподобный уровень, лежащий на 14 мэВ ниже дна зоны проводимости, а также может создавать более глубокие комплексы при ассоциации с вакансиями кадмия [2].

Известно, что легирование полупроводников значительными концентрациями примесей приводит к заметному искажению их зонной структуры, что проявляется, в частности, в изменении спектров краевого поглощения этих материалов [3]. Длинноволновый край собственного поглощения теллурида кадмия изучался в значительном количестве работ [4–8]. В то же время очень мало исследований посвящено изучению влияния примеси на ход коэффициента поглощения кристаллов CdTe в этой области спектра. Имеются лишь данные по легированию элементами III (In, Ga) и VI (S, Se) групп [9–11], причем концентрационные зависимости приведены только для случая индия.

В данной работе представлены результаты исследования зависимости формы и положения края поглощения монокристаллов теллурида кадмия в длинноволновой области спектра от уровня их легирования хлором.

2. Экспериментальная часть

Образцы для измерений получали из монокристаллических слитков, выращенных модифицированным методом физического транспорта через газовую фазу [12]. Они вырезались из сколотых пластин и имели форму параллелепипедов толщиной 0.5–0.7 мм с ориентацией широких граней (110). Для обеспечения плоскопараллельности и снятия нарушенного слоя с боковых поверхностей образцы подвергались химико-механической полировке с использованием раствора брома в этиленгликоле и диметилформамиде. Исследовался как номинально чистый, так и легированный в широком диапазоне материал (рассчитанная по исходной навеске концентрация хлора составляла $N_{Cl} = 1 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). При комнатной температуре все образцы имели дырочный тип проводимости. Удельное сопротивление нелегированных кристаллов было достаточно низким ($\rho \approx 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), для слабо ($N_{Cl} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и сильно легированных ($N_{Cl} > 10^{19} \text{ см}^{-3}$) оно составляло $\sim 10^5$ и $\sim 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ соответственно, а легированные в диапазоне $N_{Cl} = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ образцы были наиболее высокоомными ($\rho > 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$).

Оптические спектры пропускания регистрировались на двулучевом спектрометре UNICAM UV 300, оснащенном программным обеспечением VISION для автоматической обработки полученных данных. Спектральная разрешающая способность составляла 0.5 нм, максимальная погрешность по пропусканию не превышала 1%. Измерения проводились при комнатной температуре.

Коэффициент поглощения α рассчитывался через коэффициент пропускания T с помощью соотношения [13]

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}. \quad (1)$$

[†] E-mail: vpopovych@yahoo.com

Результаты расчета параметров монокристаллических образцов CdTe по кривым поглощения при 300 К

Образец	$N_{Cl}, \text{см}^{-3}$	$\alpha_0, \text{см}^{-1}$	$\Delta_0, \text{мэВ}$	$\gamma, \text{мэВ}$	$N_I, \text{см}^{-3}$	$E_I, \text{мэВ}$
s17	—	14890	9.27	—	—	—
17.3	10^{17}	11088	9.87	—	—	—
5.18.13	$5 \cdot 10^{18}$	5932	11.4	36.5	$2.43 \cdot 10^{18}$	54.61
2.19.7	$2 \cdot 10^{19}$	4929	12.2	37.96	$2.85 \cdot 10^{18}$	57.53
5.19.22	$5 \cdot 10^{19}$	2716	14.96	41.8	$4.17 \cdot 10^{18}$	65.43
5.19.7	$5 \cdot 10^{19}$	1932	18.3	44.07	$5.18 \cdot 10^{18}$	70.21

Отсюда

$$\alpha = \frac{1}{d} \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2T}. \quad (2)$$

Здесь d — толщина образца, R — коэффициент однократного отражения при нормальном падении луча. Последний может быть рассчитан по формуле

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (3)$$

где n — коэффициент преломления, $k = \alpha/4\pi\nu$ — коэффициент экстинкции, ν — частота падающего на образец излучения. Для использованных нами сравнительно толстых образцов значения α , полученные из измерений, достаточно малы, поэтому вторым слагаемым в числителе и знаменателе выражения (3) можно пренебречь. Коэффициент преломления рассчитывался с помощью эмпирической формулы работы [14].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ нелегированных и легированных Cl кристаллов при 300 К. Основной особенностью этих спектров является систематическое смещение

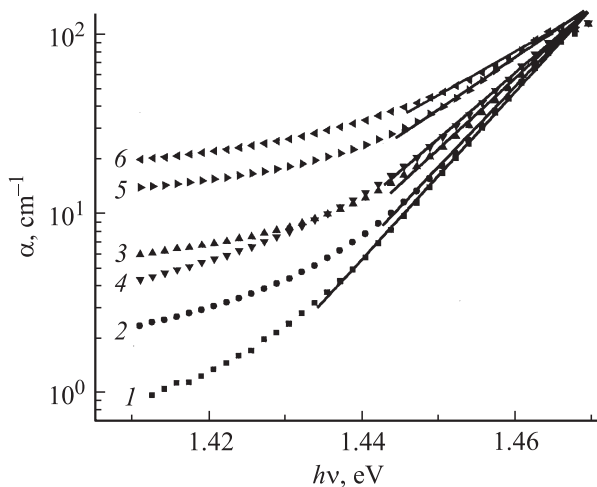


Рис. 1. Коэффициент поглощения монокристаллов CdTe при 300 К в области края собственного поглощения. Концентрация хлора в навеске, см^{-3} : 1 — 0 (нелегированный), 2 — $1 \cdot 10^{17}$, 3 — $5 \cdot 10^{18}$, 4 — $2 \cdot 10^{19}$, 5, 6 — $5 \cdot 10^{19}$.

края поглощения в длинноволновую область при росте уровня легирования с одновременным увеличением поглощения.

Полученные экспериментально точки хорошо ложатся на экспоненциальные зависимости в интервале больших значений коэффициента поглощения, а их спектральный ход описывается выражением

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_g - h\nu}{\Delta_0}\right), \quad (4)$$

где α_0 — значение коэффициента поглощения, полученное экстраполяцией к энергии ширины запрещенной зоны, E_g — ширина запрещенной зоны при данной температуре, Δ_0 — параметр, обратный наклону кривой поглощения.

Величина Δ_0 характеризует протяженность хвостов плотности состояний внутрь запрещенной зоны, и ее можно рассматривать как меру разупорядочения материала [15]. В таблице представлены значения этого параметра для исследованных образцов. Он увеличивается с ростом содержания хлора, отображая уменьшение наклона соответствующих прямых.

Обычно экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения в области длинноволнового края в полупроводниках объясняется правилом Урбаха [16], выражения для которого при постоянной температуре можно записать в виде (4). Проведя теоретические расчеты, автор [6] объяснил такую форму края поглощения в теллуриде кадмия образованием экситонов при прямых оптических переходах, которое сопровождается поглощением продольных оптических (ЛО) фононов. При комнатной температуре этот механизм доминирует в диапазоне $\alpha < 10^3 \text{ см}^{-1}$, а для больших значений коэффициента поглощения в результате размытия экситонных состояний край формируется прямыми межзонными переходами [7].

Для номинально чистого образца s17 значения параметров α_0 и Δ_0 практически совпадают с данными других авторов, полученными при исследовании нелегированных монокристаллов CdTe [7,17]. Близкие по значению величины получены и для случая слабо легированного материала. В то же время значения α_0 и Δ_0 для кристаллов с $N_{Cl} \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, очевидно, не могут быть объяснены на основе взаимодействия с фононами кристаллической решетки.

Для анализа края поглощения CdTe:Cl использовалась теория Шкловского и Эфроса [18]. Она объясняет возникновение хвоста межзонного поглощения присутствием в запрещенной зоне электронных уровней вследствие флуктуации концентрации мелких примесей. Эта теория применима в случае сильно легированного полупроводника, когда среднее расстояние между атомами примеси r становится меньше, чем радиус боровской орбиты a_B для носителя, захваченного на примесный уровень:

$$r = \left(\frac{3}{4\pi} N \right)^{1/3} \leq a_B, \quad (5)$$

где N — концентрация примесей. Эффективный боровский радиус рассчитаем для водородоподобного примесного центра по формуле

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{\pi m_e e^2}, \quad (6)$$

где \hbar — постоянная Планка, ε_0 — электрическая постоянная, $\varepsilon = 10.35$ — статическая диэлектрическая проницаемость [19], $m_e = 0.11m_0$ — эффективная масса электрона в CdTe при 300 К [20], m_0 — масса свободного электрона. Подставив полученное из (6) значение $a_B = 4.02$ нм в (5), можно найти, что условие сильного легирования для теллурида кадмия выполняется при концентрации примесей $N > 2.48 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$.

Приведенная оценка получена в предположении однородного распределения примеси. Однако результаты проведенных нами исследований электрических свойств [21] указывают на присутствие областей неоднородностей с повышенной концентрацией хлора в объеме материала с $N_{Cl} \geq 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, где может выполняться условие сильного легирования.

В [18] показано, что достаточно глубоко в запрещенной зоне ход коэффициента поглощения воспроизводит плотность состояний и описывается выражением

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{\Delta^2}{\gamma^2}\right), \quad (7)$$

где $\Delta = E_g - h\nu$ — дефицит энергии кванта излучения, γ — энергетический размер флуктуаций потенциала. Рассчитанные с помощью этой формулы значения γ приведены в таблице.

Известно также, что для сильно легированных полупроводников размер флуктуаций примесного потенциала [18] есть

$$\gamma = \frac{e^2}{2\sqrt{\pi} \varepsilon_0 \varepsilon} (N_t R_0)^{1/3}, \quad (8)$$

где e — заряд электрона, $N_t = N_D + N_A$ — суммарная концентрация заряженных доноров и акцепторов, R_0 — радиус экранирования. При значительной компенсации роль радиуса экранирования играет характерная длина

корреляции в расположении примесей, равная [3,22]

$$R_0 = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T_0}{2N_t e^2} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T_0 — температура замораживания диффузии. Естественно предположить, что для кристаллов с $N_{Cl} \geq 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ большинство примесных центров содержат хлор. Проведенный на основе анализа имеющихся литературных данных по диффузии этого элемента расчет [23,24] для CdTe дал возможность оценить значение T_0 на уровне 500 К.

Используя формулы (7)–(9), можно вычислить суммарную концентрацию заряженных центров. Результаты расчетов представлены в таблице. Полученные значения существенно меньше номинальной концентрации легирующей примеси в материале, и разница увеличивается с ростом уровня легирования. Эффективное уменьшение концентрации доноров наблюдалось авторами [25] в выращенных методом Бриджмена кристаллах CdTe:Cl, хотя ими получены меньшие абсолютные значения N_t при сравнимых концентрациях хлора в навеске. Это явление объяснялось выпадением Cl на кристаллических несовершенствах, а также образованием нейтральных комплексов с его участием. Те же процессы происходят и при росте наших кристаллов [12,26], в наиболее сильно легированном материале обнаружены обогащенные хлором включения микрометровых размеров. Большие по сравнению с [25] значения N_t , очевидно, связаны с технологическими особенностями выращивания кристаллов CdTe из газовой фазы, а именно с большей растворимостью Cl [12].

При $R_0 < a_B$ выражение (7) справедливо в области значений дефицитов энергии кванта излучения $\Delta_1 < \Delta < E_1$, т.е. для энергий фотонов

$$E_g - \Delta_1 < h\nu < E_g - E_1. \quad (10)$$

Нижняя граница задается выражением

$$E_1 = \frac{\gamma^{4/3}}{E_B^{1/3}}, \quad (11)$$

где E_B — энергия ионизации изолированной примеси в полупроводнике. При ионизации донорного водородоподобного центра

$$E_B = \frac{m_e e^4}{4\hbar^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon^2}. \quad (12)$$

Расчет по этой формуле для случая ионизации примеси в CdTe при комнатной температуре дает значение $E_B = 10.9$ мэВ.

Верхняя граница области задается величиной

$$\Delta_1 = E_B \left(\frac{R_0}{a_B} \right)^{4/3} (N_t a_B^3)^{2/3}. \quad (13)$$

Для всех исследуемых концентраций получено $\Delta_1 \approx 0.07$ мэВ, т.е. коротковолновая граница применимости выражения (4) почти совпадает со значением

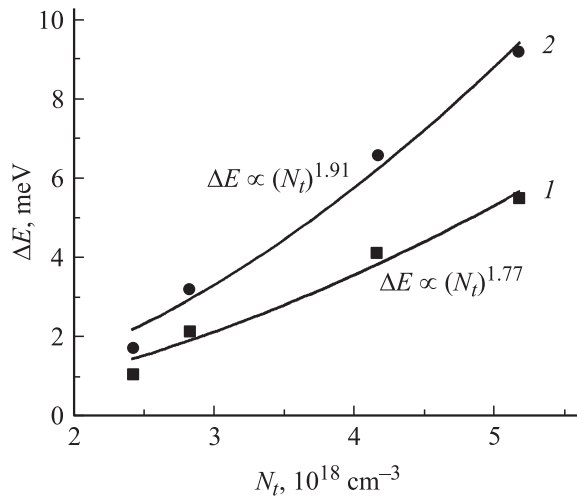


Рис. 2. Зависимость величины сдвига края поглощения монокристаллов CdTe при 300 К от концентрации заряженных точечных дефектов, оцененная на уровне значений коэффициента поглощения $\alpha = 75 \text{ см}^{-1}$ (1) и 50 см^{-1} (2).

ширины запрещенной зоны и находится вне исследуемого диапазона дефицита квантов. Результаты расчетов по формуле (11) представлены в таблице. Полученные значения свидетельствуют о полном выполнении критерия (10) для материала с $N_{\text{Cl}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, для образцов 5.18.13 и 2.19.7 значения $E_g - \Delta_1$ несколько больше минимальных энергий, при которых еще наблюдается экспоненциальная форма зависимости $\alpha(h\nu)$.

Попробуем установить причины сдвига края поглощения в область меньших энергий с ростом уровня легирования хлором. Подобный эффект наблюдался при исследовании инфракрасного поглощения в сильно легированном компенсированном германии [3]. Авторы [3] связали его с „несимметричным“ искривлением зоны проводимости и валентной зоны при введении большой концентрации примеси. Было показано, что при сильно различающихся значениях эффективных масс электронов и дырок вблизи потолка валентной зоны образуется хвост плотности состояний, а вблизи дна зоны проводимости он может отсутствовать. Это приводит к локальному уменьшению ширины запрещенной зоны, что и фиксируется при оптическом поглощении.

По нашему мнению, данная теория может быть справедливой и для исследованного материала. Действительно, в теллуриде кадмия отношение эффективных масс дырок и электронов при комнатной температуре $m_h/m_e \approx 5.73$. Кроме того, смещение края и изменение наклона спектрального хода коэффициента поглощения объясняются одним и тем же физическим механизмом, а именно присутствием потенциального рельефа вследствие локальных неоднородностей распределения заряженных примесей.

Для количественной оценки на рис. 2 отложена зависимость величины сдвига ΔE от концентрации заряженных центров N_t . Величина сдвига определялась

относительно нелегированного образца для точек на экспериментальных кривых поглощения, в которых коэффициент поглощения $\alpha = 75$ и 50 см^{-1} . Согласно теории работы [3], в области рассматриваемых концентраций должна выполняться зависимость вида $\Delta E \propto (N_t)^{0.4}$. Полученные показатели степеней для обоих значений α значительно превышают предвиденные в [3] и близки к 2. Причина такого несоответствия пока остается непонятной.

Следует отметить, что авторы [11] получили для CdTe:In зависимости вида $\Delta E \propto N_{\text{In}}^{1/3}$ для концентрации индия $N_{\text{In}} \leq 5.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $\Delta E \propto N_{\text{In}}^{1/6}$ для $N_{\text{In}} \geq 5.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Однако в этом случае величина N_{In} представляла собой полную концентрацию индия, установленную методом радиоактивного анализа, поэтому прямое сравнение с нашими результатами представляется некорректным. О длинноволновом смещении края поглощения при легировании CdTe примесями III группы (In и Ga) сообщалось в [9]. Авторы [9] также пришли к заключению об участии хвостов плотности состояний в этом процессе. Ими была рассчитана критическая концентрация для случая легирования донорными примесями, при которой примесная зона сливается с зоной проводимости. Полученное значение $N_{\text{cr}} = 1.78 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ не удовлетворяет условию сильного легирования.

4. Заключение

Проведенные исследования свидетельствуют об определяющем влиянии легирования на форму длинноволнового участка края поглощения монокристаллов CdTe:Cl, выращенных модифицированным методом физического транспорта через газовую фазу. Показано, что экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения может быть объяснена поглощением за счет прямых экситонных переходов с участием фоонов лишь для случая нелегированного и слабо легированного ($N_{\text{Cl}} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$) материала. Для образцов с $N_{\text{Cl}} \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ наблюдаемый спектральный ход коэффициента поглощения в области экспоненциальной зависимости воспроизводит хвосты плотности состояний и хорошо описывается теорией сильно легированных компенсированных полупроводников Шкловского и Эфроса [18,20]. Причиной существования хвостов плотности состояний в запрещенной зоне CdTe являются локальные неоднородности в распределении легирующей примеси, что приводит к возникновению флуктуаций примесного потенциала. Для исследованных образцов энергетический размер последних находится в пределах 37–44 мэВ и увеличивается при росте уровня легирования. Рассчитанная концентрация заряженных точечных дефектов в сильно легированном материале значительно ниже концентрации введенного Cl, что является следствием его преципитации, а также участия в образовании нейтральных комплексов.

Сдвиг края поглощения в область меньших энергий с ростом уровня легирования хлором, по нашему мнению, может быть качественно объяснен локальным уменьшением ширины запрещенной зоны вследствие „несимметричного“ искривления зоны проводимости и валентной зоны при сильном легировании. Однако вид зависимости величины смещения от концентрации заряженных точечных дефектов сильно отличается от теоретически предсказываемого на основе данного предположения [3].

Список литературы

- [1] T. Takanashi, S. Watanabe. IEEE Trans. Nucl. Sci., **48**, 950 (2001).
- [2] X. Mathew. Sol. Energy Mater. Solar Cells, **76**, 225 (2003).
- [3] Л.В. Келдыш, Г.П. Прошко. ФТП, **5**, 3378 (1963).
- [4] P.W. Dawis, T.S. Shilliday. Phys. Rev., **118**, 1020 (1960).
- [5] D.T.F. Marple. Phys. Rev., **150**, 728 (1966).
- [6] R. Segall. Phys. Rev., **150**, 734 (1966).
- [7] П.С. Киреев, Л.В. Волкова, В.В. Волков, Ю.В. Платонов. ФТП, **6**, 135 (1972).
- [8] М.А. Абдуллаев, С.И. Кохановский, О.С. Кошуг, Р.П. Сейсян. ФТП, **23**, 1160 (1989).
- [9] М.С. Бродин, Ю.П. Гнатенко, М.В. Курик, В.М. Матлак. ФТП, **3**, 991 (1969).
- [10] Н.В. Агринская, Е.Н. Аркадьева. ФТП, **6**, 1630 (1972).
- [11] D. Shaw, E. Watson. Phys. Status Solidi A, **49**, 593 (1978).
- [12] V.D. Popovych, I.S. Virt, F.F. Sizov, V.V. Tetyorkin, Z.E. Tsybrii (Ivasiv), L.O. Darchuk, O.A. Parfenjuk, M.I. Ilashchuk. J. Cryst. Growth, **308**, 63 (2007).
- [13] Т. Мосс, Г. Барелл, Б. Эллис. Полупроводниковая оптоэлектроника (М., Мир, 1976).
- [14] P. Hídek, J. Bok, R. Grill. J. Appl. Phys., **90**, 1672 (2001).
- [15] Н.Ф. Мотт, Э.А. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах (М., Мир, 1982).
- [16] F. Urbach. Phys. Rev., **92**, 1324 (1953).
- [17] J.T. Mullins, J. Carles, A.W. Brinkman. J. Appl. Phys., **81**, 6374 (1997).
- [18] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **59**, 1343 (1970).
- [19] M. Schall, M. Walther, P. Uhd Jepsen. Phys. Rev. B, **64**, 094301 (2001).
- [20] S. Yamada. J. Phys. Soc. Jpn., **15**, 1940 (1960).
- [21] V.V. Tetyorkin, A.V. Sukach, V.D. Popovych, V.M. Popov. SPIE Proc., **5198**, 200 (2004).
- [22] Ю.С. Гальперн, А.Л. Эфрос. ФТП, **6**, 1081 (1972).
- [23] D. Shaw, E. Watson. J. Phys. C, **17**, 4945 (1984).
- [24] J. Malzbender, E.D. Jones, N. Shaw, J.B. Mullin. Semicond. Sci. Technol., **11**, 741 (1996).
- [25] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев. ФТП, **9**, 2190 (1975).
- [26] Д.В. Корбутяк, С.Г. Крылюк, Н.Д. Вахняк, В.Д. Попович, Д.И. Цюцюра. УФЖ, **51**, 691 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of chlorine impurity on long wavelength edge of CdTe single crystal absorption band

V.D. Popovych, P. Potera, I.S. Virt, M.F. Bilyk

I. Franko Drogobych State Pedagogical University,
82100 Drogobych, Ukraine

* University of Rzeszow,
35-959 Rzeszow, Poland

Abstract Room temperature optical absorption spectra of nominally pure and doped with chlorine CdTe single crystals, grown by modified physical transport method, in the edge region were studied. It was shown that exponential dependence of absorption coefficient obeys the Urbach's rule for undoped and lightly doped samples. Absorption edge is formed by the optical transitions with participation of the density of states tails in the case of highly doped crystals. Characteristic energy values of impurity potential relief fluctuations and concentrations of charged centers were calculated for the heavily doped material.