

ВПЛИВ РІДИННОЇ ЕКСТРАКЦІЇ НА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ МОНОКРИСТАЛІВ p -CdTe І p -CdTe <Ge>

Досліджено зв'язок між структурною досконалістю та особливостями фотолюмінесценції очищених монокристалів CdTe<Ge>.

Connection between structure perfection of the purified CdTe<Ge> single crystals and peculiarities of the photoluminescence is investigated.

У роботах [1-3] показано, що легування телуриду кадмію домішкою германію приводить до суттєвого поліпшення характеристик матеріалу: підвищується термостабільність та пропускання в ІЧ-області. Більше того, методом рідинної екстракції [3,4] вдається знизити рівень неконтрольованих домішок акцепторного типу. Проведені фундаментальні дослідження електричних, фотоелектричних та інших властивостей таких кристалів дозволили встановити енергетичний спектр локальних станів. Проте для з'ясування домішково-дефектного складу, механізмів компенсації і комплексоутворення необхідні дослідження структурної досконалості і низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ) матеріалу.

Особливості вирощування монокристалів CdTe і CdTe<Ge> з розплаву методом Бріджмена та методу термообробки в насиченому розчині CdTe+Cd описано в [3,4]. Після термообробки зразків знімався поверхневий шар (~100 мкм) і проводилась хімічна обробка поверхні.

Дослідження дефектної структури і однорідності кристалів проводили методами рентгенівської топографії за схемою Берга-Барретта та растрової електронної мікроскопії (РЕМ) з використанням відповідно двокристалного спектрометра і електронного мікроскопа JSM-35 (прискорююча напруга 25 кеВ).

Домішково-дефектний склад монокристалів визначали за спектрами ФЛ ($T=4,2-20$ К), котра збуджувалась лазерами на основі He-Ne ($\lambda=5145$ Å, 40 мВт·см⁻²) та Ar⁺ ($\lambda=5145$ Å, 1,0 Вт·см⁻²). Спектри реєстрували фотоелектричним способом з використанням синхронного детектування.

Електрофізичні параметри зразків з різним складом домішки германію подано у таблиці 1.

Таблиця 1. Електрофізичні параметри зразків CdTe<Ge>.

N , см ⁻³	p , см ⁻³	ρ , Ом·см
—	$1,56 \cdot 10^{13}$	$5,0 \cdot 10^3$
$3,0 \cdot 10^{15}$	$7,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^4$
$1,0 \cdot 10^{16}$	$6,0 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^7$
$3,0 \cdot 10^{16}$	$5,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$
$7,0 \cdot 10^{16}$	$1,0 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$

Звертає на себе увагу стрибкоподібний характер зміни питомого опору в міру збільшення концентрації Ge. В [3] таку поведінку електропровідності пояснено так. При низьких значеннях p_{Cd} в процесі вирощування кристалів і при $N < N_{кр} \sim 5 \cdot 10^{15}$ см⁻³ домішкові атоми Ge займають вакансії в підгратці кадмію, причому припускається формування асоціатів типу $(Ge^+V_{Cd}^-)^0$ або $(Ge^+V_{Cd}^-)^-$. При не дуже низьких значеннях p_{Cd} і $N > N_{кр}$ атоми Ge розташовуються в обох підгратках, а матеріал переходить у напів-ізолюючий стан, який зумовлюється взаємодією домішок через кристалічну ґратку [5]. Для високоомних монокристалів CdTe<Ge> (як p -, так і n -типу провідності) характерна наявність глибокого рівня $E_v+0,5-0,7$ еВ.

Електронномікроскопічні дослідження (рис.1) показують, що вихідні (неекстраговані) монокристали CdTe і CdTe<Ge> (рис.1а) характеризуються наявністю преципітатів (включень) Те різних розмірів (до 30 мкм), густина яких 10^3-10^4 см⁻². В результаті рідинної екстракції (рис.1б) включення Те зникають, проте з'являються включення Cd, густина яких не перевищує $5 \cdot 10^2$ см⁻².

Спектри ФЛ (рис.2а) неекстрагованих зразків p -CdTe і p -CdTe<Ge> ($N < N_{кр}$) характеризуються домінуванням в екситонній області лінії D^0 , X

з максимумом при 1,592 eV і фонними повтореннями (1,571 і 1,551 eV), а також наявністю менш інтенсивної лінії I_B . Спостерігається також випромінювання в домішковій області 1,4-1,58 eV, пов'язане з рекомбінацією електронів зони провідності (ЗП) з дірками на акцепторних центрах, а також випромінюванням донорно-акцепторних (Д-А) пар. Наявність ліній D^0 , X і I_B можна пов'язати з великою густиною включень Te (рис.1а), оскільки вказані екситон-домішкові комплекси (ЕДК) завжди присутні в кристалах, насичених телуrom [6]. Преципітати телуру зумовлюють пружну деформацію кристалічної ґратки, що проявляється на топограмах викривленням $K\alpha$ -дублетних ліній. Підкреслимо, що зв'язок лінії I_B з локальною деформацією кристалічної ґратки CdTe підтверджується в [7].

Більше того, відсутність випромінювання на частоті вільного екситона також можна пояснити порівняно низькою структурною досконалістю кристалів.

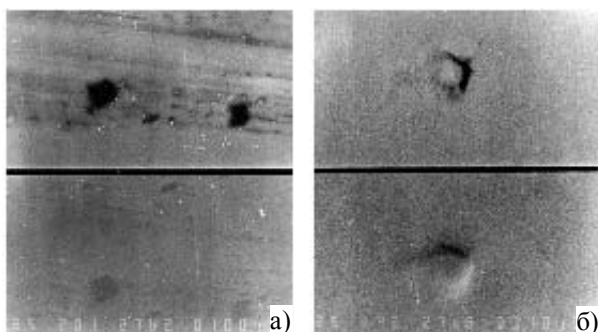


Рис.1. РЕМ зображення преципітатів Te (а) і Cd (б) для, відповідно, вихідних і екстрагованих монокристалів CdTe<Ge> в режимах вторинної емісії (вгорі) та зворотного розсіяння (внизу) електронів. Збільшення – 442 (а), 201 (б).

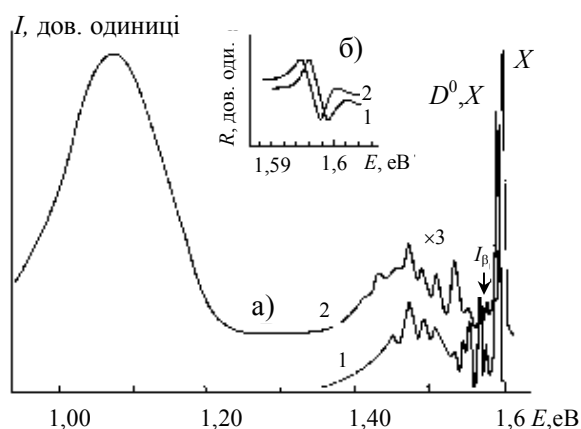


Рис.2. Спектри ФЛ (а) і екситонного відбивання (б) для вихідних (1) і екстрагованих (2) зразків CdTe<Ge>. $0 \leq N \leq 3,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\lambda = 6348 \text{ \AA}$, $T = 4,2 \text{ К}$.

В результаті екстракційного відпалу зразків закономірно [6] зменшується інтенсивність ФЛ в області 1,4-1,58 eV, зникає лінія D^0 , X , проте з'являється досить інтенсивна лінія вільного екситона X , а також нова широка смуга з максимумом при 1,08 eV. Природу останньої смуги пов'язують з вакансіями Te [7], котрі з'являються при насиченні кристалів кадмієм і разом з міжвузельними атомами Cd контролюють n -тип провідності матеріалу.

Зміщення спектрів екситонного відбивання у довгохвильову область енергій на 0,02 eV (рис.2б) також може бути обумовлене вищевказаними власними дефектами.

Важливим фактором є зменшення майже на порядок інтенсивності лінії I_B , що засвідчує про значне підвищення структурної досконалості кристалів в результаті зменшення густини включень та пов'язаних з ними мікронапруг кристалічної ґратки. На топограмах таких кристалів спостерігаються чіткий і прямолінійний $K\alpha$ -дублет.

Зазначимо, що домішка Ge приводить до більш стабільних порівняно з вихідним CdTe результатів екстракційного відпалу в напрямку підвищення структурної досконалості монокристалів, що можна пояснити заповненням V_{Cd} атомами Ge, в результаті чого знижується ймовірність процесу формування преципітатів Te, а саме: ускладнюється стік вакансій в місця виходу дислокацій з утворенням каверн і заповненням їх другою фазою.

На рис.3 (крива 1) зображено спектр ФЛ, характерний для структурно досконалих кристалів p -CdTe і p -CdTe<Ge> ($N < N_{кр}$). В екситонній області спостерігається домінуюча лінія A^0, X , локалізована при 1,5883 eV. Найбільш ймовірним нейтральним акцептором у даному ЕДК, на наш погляд, слід вважати V_{Cd} (див., наприклад, [8]). Значно менш інтенсивні лінії X (1,5954 eV) та D^0, X (1,5921 eV) належать випромінюванню вільного екситона ($n=1$) і екситона, зв'язаного на нейтральному донорі [8,9]. Нейтральним донором може бути залишкова домішка з $E_d \sim 14 \text{ меВ}$ (Al, In, Cl [9]).

Випромінювання в домішковій області спектра характеризується наявністю смуг B (1,5497 eV) і C (1,5260 eV). Характер зміщення енергетичного положення максимумів смуг при нагріванні зразків до 20 К відповідає випромінювальній рекомбінації за схемою ЗП-А для смуги B ($E_g = 1,606 \text{ eV}$ при 4,5 К) і Д-А для відносно більш слабкої смуги C , де донором може бути вищевказана залишкова

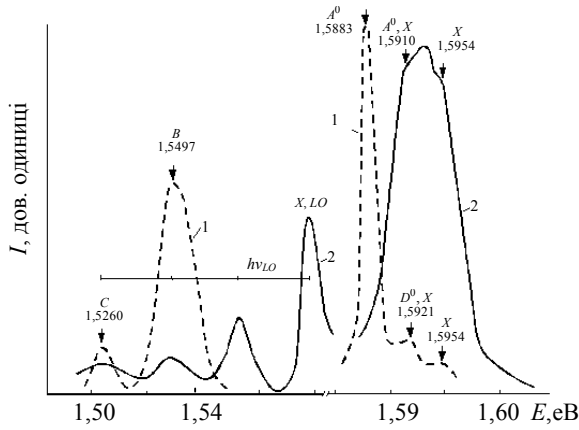


Рис.3. Спектри ФЛ структурно досконалих монокристалів CdTe<Ge>: $0 \leq N \leq 3,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (1), $N = 5,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (2). $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, $T = 4,5 \text{ К}$.

домішка. Слід зазначити, що з аналізу смуги B отримано енергію іонізації акцептора $E_a = 0,066 \text{ eV}$, що збігається зі значенням $E_a = 0,07 \text{ eV}$, отриманим з енергії зв'язку ЕДК A^0, X , і відповідає літературним даним відносно енергетичного положення V_{Cd}^- ($E_v + 0,05-0,06 \text{ eV}$ [11]). В цілому, такий вид спектрів ФЛ є типовим для монокристалів p-CdTe [8,9], дірковий тип провідності яких визначається вакансіями Cd.

Для спектрів ФЛ структурно досконалих високоомних кристалів CdTe<Ge> (рис.3, крива 2) характерна наявність порівняльних за інтенсивністю нерозділених ліній X (1,5954 eV) та A^0, X (1,5910 eV). При цьому має місце незвичайно висока інтенсивність лінії вільного екситона X (на рівні інтенсивності ліній ЕДК), котра супроводжується чотирма еквідистантними лініями LO-фононних повторень ($h\nu_{LO} = 0,021 \text{ eV}$). Уточнення природи ліній A^0, X (1,5910 eV) потребує додаткових досліджень.

У спектрах ФЛ не виявляються лінія A^0, X (1,5883 eV) та смуга B (1,5497 eV), зумовлені V_{Cd} , що можна пов'язати з вищевказаним механізмом впровадження домішки – розміщенням атомів Ge на місцях вакансій підґратки Cd при низьких значеннях p_{Cd} . Водночас відсутність в області енергій 1,4-1,5 eV випромінювання, спричиненого комплексами донор- V_{Cd} (A-центри), говорить не на користь припущення про можливість комплексоутворення типу $(Ge^+V_{Cd}^{2-})^-$. Можна вважати, що при $N > N_{кр}$ всі V_{Cd} заповнені атомами Ge.

Висока структурна досконалість екстрагованих кристалів CdTe<Ge> пояснюється зменшенням густини преципітатів другої фази і питомою ваги,

пов'язаних з ними локальних областей пружної деформації кристалічної ґратки, що проявляється у послабленні інтенсивності лінії ФЛ I_B (1,5875 eV).

Амфотерна домішка германію сприяє підвищенню структурної досконалості монокристалів CdTe, оскільки утворення центрів Ge_{Cd} "заліковує" вакансії Cd і перешкоджає процесові формування преципітатів Te. Цей ефект проявляється в наявності незвичайно інтенсивної ФЛ вільного екситона.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Панчук О.Э., Щербак Л.П., Никонюк Е.С., Савицкий А.В. Модель внедрения Ge в решетку CdTe // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1980. - **16**, №4. - С.638-643.
2. Щербак Л.П., Никонюк Е.С., Панчук О.Э. и др. Исследование поведения Ge в CdTe // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1977. - **13**, №3. - С.415-418.
3. Савицкий А.В. Состояния взаимодействующих примесей и собственных дефектов в теллуриде кадмия: Дисс.... доктора физ.-мат. наук. Вильнюс, 1984.
4. Савицкий А.В., Ткачук П.Н., Ткачук В.И. Особенности электрических и фотолуминесцентных свойств монокристаллов CdTe, очищенных экстракцией // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1992. - **28**, №12. - С.2365-2371.
5. Савицкий А.В., Товстюк К.Д., Панчук О.Э. Взаимодействие примесей в динамической решетке теллурида кадмия // ФТТ. - 1985. - **27**, №11. - С.3248-3253.
6. Ткачук П.М. Особенности электронных процессов у ZnSe и CdTe при гетеровалентному заміщенні компонентів: Дисс.... доктора фіз.-мат. наук. Київ, 2000.
7. Norris C.B., Shiozawa L.R. Effects of Cd-vapor and Te-vapor heat treatments on the luminescence of vapor-phase-grown CdTe // J. Electronic Mater. - 1983. - **12**, No.2. - P.267-287.
8. Rückmann I., Petrauskas M., Netikšis V., Tamulaitis G., Halfpap J. Investigation of p-CdTe & p-Zn_xCd_{1-x}Te single crystals by ps-laser-induced gratings and by photoluminescence // Phys. Stat. Sol.(b). - 1987. - **142**. - P.629-640.
9. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. - Киев: Наук. думка, 1987.
10. Паносян Ж.Р. Излучательная рекомбинация в кристаллах теллурида кадмия // Тр. ФИАН СССР. - 1973. - **68**. - С.147-202.
11. Иванов В.С., Стопачинский В.Б., Чапнин В.А. Дифференциальная спектроскопия локальных центров в CdTe // ФТП. - 1971. - **5**, №1. - С.101-105.