ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 4 (2012) С. 874-878

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 4 (2012) P. 874-878

УДК 539.2 :621.315.548.0 : 612.029.62

ISSN 1729-4428

П.О. Генцарь, О.І. Власенко, С.М. Левицький, В.А. Гнатюк,
М.С. Заяць, О.М. Стрільчук, Ю.М. Насєка

Оптичні дослідження високоомних монокристалів CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
03028 м. Київ, проспект Науки, 41, rastneg@isp.kiev.ua

В даній роботі досліджено оптичні властивості (спектри пропускання в діапазоні 800 - 1100 нм, спектри пропускання та відбивання в діапазоні 1,4 – 25 мкм та спектри фотолюмінесценції при T = 5 К в енергетичному діапазоні 1,35 - 1,7 еВ) високоомних монокристалів CdTe орієнтації (111) з питомим опором ρ = (2 ÷ 5) 10^9 Ом·см легованих хлором, так і твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0,1) з питомим опором ρ = 5·10^9 Ом·см - 3·10^{10} Ом·см. Визначено, що фундаментальний оптичний перехід E_0 для CdTe при 300 К дорівнює 1,44 еВ і 1,5 еВ для $Cd_{1-x}Zn_xTe$, а температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони dE_g/dT рівний - 5,32 · 10^{-4} $\frac{eV}{K}$ для CdTe та - 5,2 · 10^{-4} $\frac{eV}{K}$ для $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Ключові слова: CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, оптичні властивості.

Стаття поступила до редакції 25.05.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Останнім часом все більша увага приділяється технології вирощування високоомних кристалів CdTe та твердих розчинів на їх основі. Розвиток технології базується на контролі процесів синтезу, визначенні дефектної структури та її впливу на фізичні властивості матеріалу [1]. Умови отримання матеріалу визначають склад і розподіл точкових дефектів, які суттєвим чином впливають на електронні процеси в матеріалі. Відомо, що CdTe використовується для виготовлення не охолоджуваних детекторів гамма випромінювання. Особливо перспективним у цьому відношенні виявився CdTe, легований хлором [2]. Відомо також, що тверді розчини $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0,1) використовуються для виготовлення детекторів рентгенівського та гамма випромінювання [3].

Однією із основних проблем при використанні напівпровідникових сполук типу A_2B_6, як базового матеріалу оптоелектроніки, є отримання однорідного по об'єму матеріалу.

Для покращення технологічних процесів отримання халькогенідних напівпровідникових матеріалів та твердих розчинів на їх основі потрібно провести ряд електричних та оптичних досліджень, для того щоб оцінити вплив відхилення від стехіометрії та легуючих домішок на параметри матеріалу. В результаті досліджень можна оцінити, а в подальшому і контролювати даними параметрами (покращення параметрів) в ході технологічного процесу.

Для отримання інформації про структурні, електронні та оптичні властивості як монокристалів CdTe, так і твердих розчинів на їх основі, широко і успішно використовують атомно-силову мікроскопію, фотолюмінесценцію, а також інфрачервону (ІЧ) спектроскопію.

В даній роботі, з метою отримання фізичних

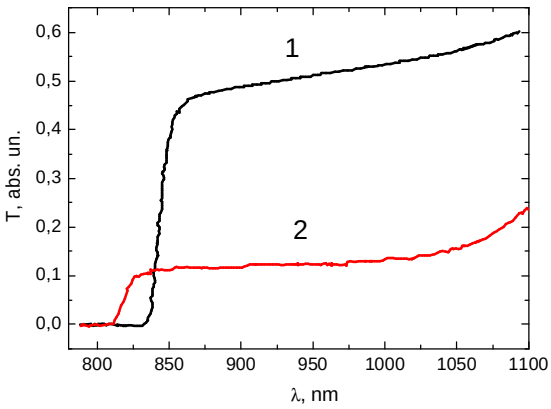

Рис. 1. Спектр пропускання високоомних монокристалів CdTe (крива 1) та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0,1) (крива 2) в області фундаментального оптичного переходу E_0.

характеристик, як високоомних монокристалів CdTe орієнтації (111) з питомим опором $\rho = (2 \div 5)\ 10^9$ Ом·см легованих хлором, так і твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0,1) з питомим опором $\rho = 5{\cdot}10^9$ Ом·см - $3{\cdot}10^{10}$ Ом·см проведено дослідження спектрів пропускання в діапазоні 800 – 1100 нм, спектрів пропускання і відбивання в діапазоні 1,4 – 25 мкм та спектрів фотолюмінесценції при температурі 5 К в енергетичному діапазоні 1,35 - 1,7 еВ.

На рисунку 1 показано спектри пропускання високоомних монокристалів CdTe (крива 1) та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0,1) (крива 2) в області фундаментального оптичного переходу E_0. Із кількісного аналізу спектрів пропускання (рис. 1.) визначено, що енергія, яка відповідає фундаментальному оптичному переходу E_0 для монокристалів CdTe дорівнює 1,44 еВ (що відповідає довжині хвилі 860 нм), а для твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0,1) дорівнює 1,5 еВ (що відповідає довжині хвилі 825 нм).

Значення енергії фундаментального оптичного переходу E_0 для CdTe близьке до значення 1,43 еВ наведеного в [4], але відрізняється від значення 1,49 еВ [5], отриманого для низькоомних монокристалів CdTe *n*-типу провідності методом модуляційної спектроскопії електровідбивання. У роботі [1] вказано, що ширина забороненої зони монокристалів CdTe при температурі 300 К дорівнює 1,47 еВ, в роботі [6] 1,5 еВ. Безумовно ширина забороненої зони досліджуваних зразків буде відрізнятись у зв'язку із складною енергетичною

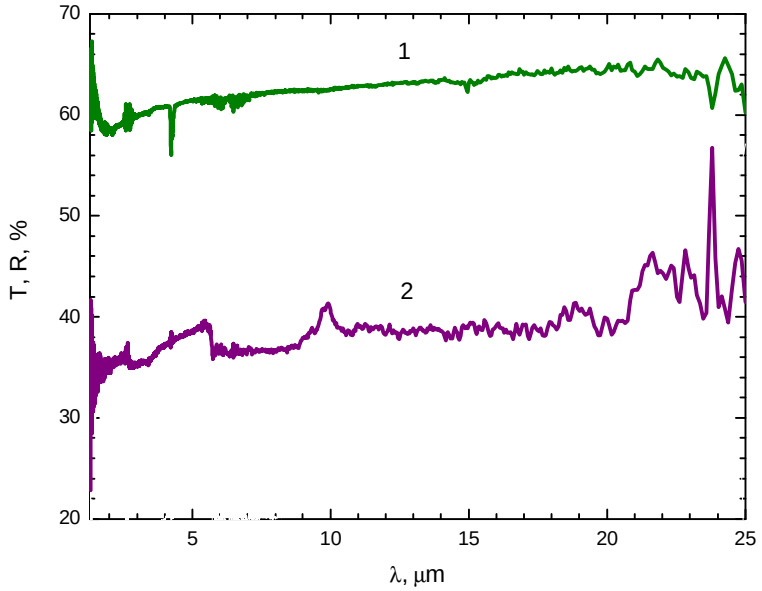

Рис. 2. Спектри пропускання (крива 1) та відбивання (крива 2) високоомних монокристалів CdTe в області 1,4 - 25 мкм.

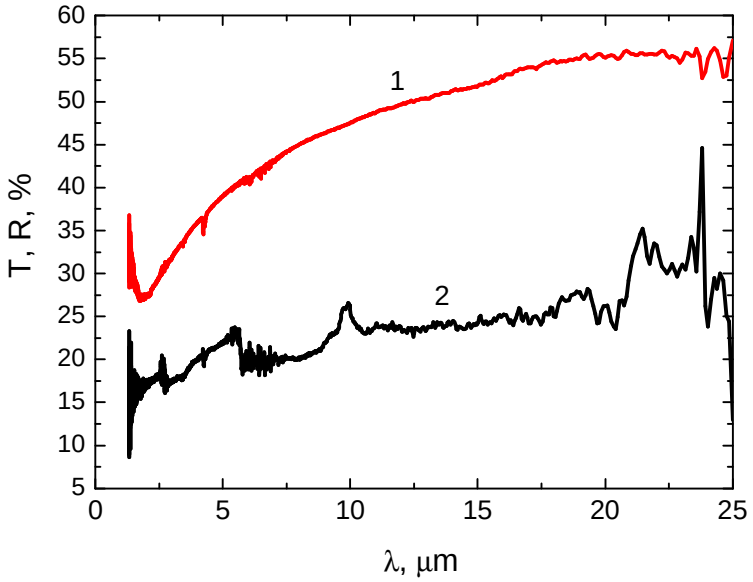

Рис. 3. Спектри пропускання (крива 1) та відбивання (крива 2) твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0.1) в області 1,4 - 25 мкм.

зонною структурою валентної зони, зони провідності та забороненої зони, технологічними умовами вирощування кристалів і від експериментальної методики її визначення. Особливості енергетичної зонної структури функціональних матеріалів електронної техніки спостерігаються саме в експериментальних спектрах класичної спектроскопії (пропускання та відбивання).

На рисунках 2, 3 показано спектри пропускання (крива 1) та відбивання (крива 2) в області 1,4 – 25 мкм високоомних монокристалів CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0,1) відповідно.

Із класичної фізики відомо, що відбивання R функціональних матеріалів електронної техніки для довжини світлової хвилі λ виражається через показник заломлення n та коефіцієнт екстинції матеріалу χ за допомогою співвідношення:

$$R = \frac{(n-1)^2 + c^2}{(n+1)^2 + c^2}. \qquad (1)$$

Коефіцієнт поглинання α пов'язаний з χ співвідношенням:

$$a = \frac{4pc}{l}. \qquad (2)$$

Знаючи показник заломлення n та коефіцієнт екстинції χ можна отримати дійсну ε_1 та уявну ε_2 частини діелектричної функції ε.

$$e_1 = n^2 - c^2 \qquad (3)$$

$$e_2 = 2nc \qquad (4)$$

Із кількісного аналізу спектрів пропускання та відбивання (рис. 2, 3) зроблено висновок про структурну досконалість досліджуваних матеріалів.

На рисунках 4 та 5 показано спектри фотолюмінесценції високоомних монокристалів CdTe (рис. 4) та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0,1) (рис. 5.). Для збудження низькотемпературної фотолюмінесценції використано He-Ne лазер (довжина хвилі – 632,8 нм, інтегральна потужність 40 мВт). Фотолюмінесценція реєструвалась при температурі 5 К за допомогою охолоджуваного азотом сурм'яно-цезієвого фотопомножувача ФЭУ-62.

У спектрі фотолюмінесценції CdTe (рис. 4) спостерігаються такі смуги:

Смуга X з положенням максимуму 1,597 еВ та півшириною 3 меВ, яка пов'язана з анігіляцією вільного екситона.

Смуги A_1^0X, A_2^0X та A_3^0X з положеннями максимуму 1,5927 еВ, 1,5899 еВ та 1,5860 еВ і півширинами ~ 2,2 - 2,5 меВ, що пов'язані з анігіляцією екситонів X, зв'язаних на мілких нейтральних акцепторах A_1^0, A_2^0 та A_3^0, які знаходяться один від одного на енергетичній відстані ~ 2,5 меВ. Вважаючи, що кристал спеціально нелегований, можна з певною ймовірністю стверджувати, що найбільш інтенсивна смуга зв'язаних екситонів пов'язана з анігіляцією вільних екситонів X, зв'язаних з нейтральними вакансіями кадмію.

У енергетичному діапазоні 1,35 - 1,55 еВ спостерігається суперпозиція смуги глибоких дефектів D та її чотирьох фононних повторень. Півширина смуг становить 19,5 меВ. Як відомо, дану смугу пов'язують з випромінювальними переходами за участю А-центрів (глибоких донорно-акцепторних пар вакансія кадмію – метал III-VII груп).

Показником структурної досконалості кристалів CdTe та CdZnTe є відношення інтенсивностей домінуючої смуги зв'язаних екситонів та дефектної смуги. У нашому випадку воно становить ~ 5. Такий високий показник зазначеного співвідношення, порівняно мала півширина смуг, що спостерігаються у спектрах, чітке розділення нуль-фононних смуг та їх фононних повторень свідчать про високу структурну досконалість досліджуваних зразків.

У експериментальному спектрі фотолюмінесценції $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (рис. 5.) спостерігаються наступні смуги:

Смуга X з положенням максимуму випромінювання 1,6536 еВ та півшириною 3 меВ, яка пов'язана з анігіляцією вільного екситона.

Дві смуги пов'язані з анігіляцією екситонів X, зв'язаних на мілких нейтральних донорах D_1^0 та D_1^0 з положеннями максимумів 1,6494 та 1,6457 еВ і півширинами 1,6 та 2,0 меВ відповідно.

Смуга A^0X, яка, пов'язана з анігіляцією екситонів X, зв'язаних на мілких нейтральних акцепторах, якими скоріше всього у спеціально нелегованому кристалі є вакансії кадмію. У спектрі також спостерігаються 3 порядки фононних реплік даної смуги, віддалених одна від одної на енергетичну відстань рівну 21,5 меВ.

Слабка смуга DAP з приблизним положенням максимуму випромінювання 1,6 еВ, що пов'язана з випромінювальними переходами за участю донорно-акцепторних пар.

У діапазоні 1,35 - 1,55 еВ спостерігається дуже слабка смуга, яка пов'язана з глибокими дефектами (А-центрами).

Таке положення смуг зв'язаних екситонів D_1^0X та D_2^0X вказує на величину частки цинку у потрійному твердому розчині, яка рівна 10 %. Характерною особливістю даного кристалу є надзвичайно мала півширина смуг D_1^0X та D_2^0X та їх висока інтенсивність у порівнянні з домішковою смугою DAP та смугою глибоких дефектів. Останні характеристики свідчать, що досліджувані кристали мають високу (детекторну) якість, що є важливим фактором для виготовлення високочутливих та високо роздільних сенсорів іонізуючого випромінювання.

Узагальнюючи результати, отримані при дослідженні низькотемпературної фотолюмінесценції та спектрів пропускання в діапазоні 800 – 1100 нм, встановлено наступні співвідношення між енергією фундаментального оптичного переходу E_0 та температурою:

$$E_0(CdTe) = 1{,}5997\ eV - 5{,}32 \cdot 10^{-4}\ \frac{eV}{K} T, \qquad (5)$$

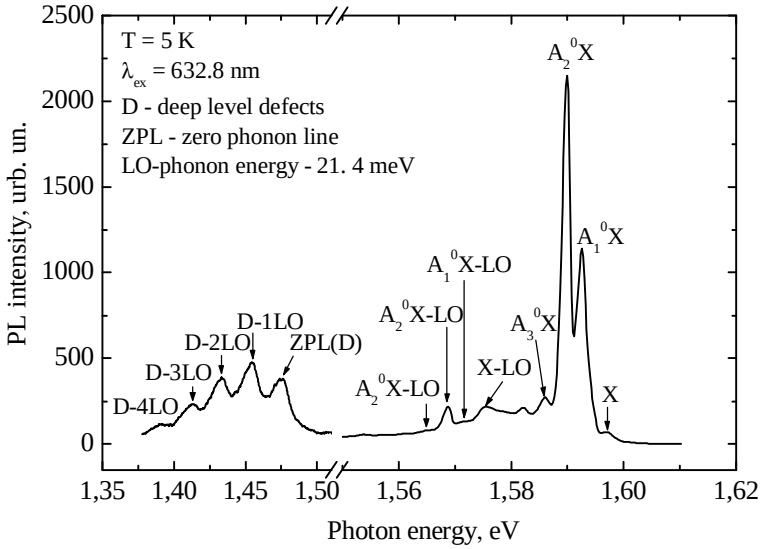

Рис. 4. Спектри пропускання (крива 1) та відбивання (крива 2) високоомних монокристалів CdTe в області 1,4 – 25 мкм.

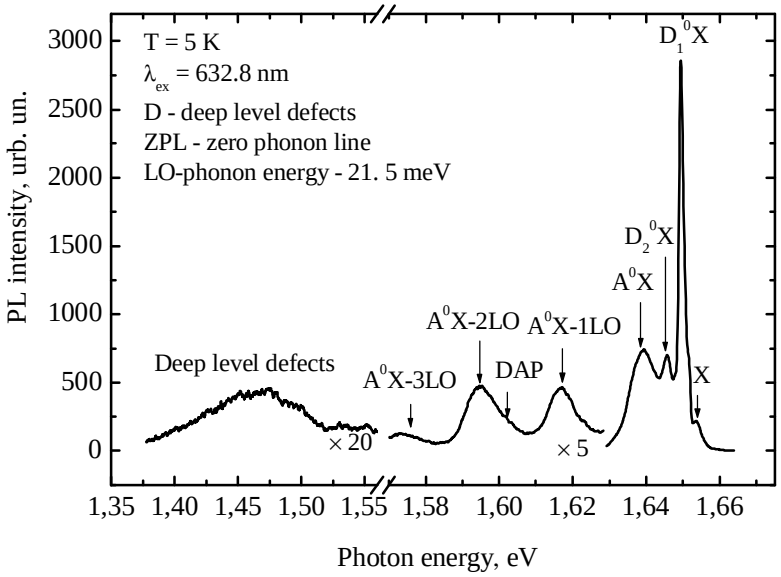

Рис. 5. Спектр фотолюмінесценції твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0) при температрурі 5 К.

$$E_0(Cd_{1-x}Zn_xTe,x=0,1)=1,6562\ eV - 5,2 \cdot 10^{-4}\ \frac{eV}{K}T. \quad (6)$$

Із даних експериментальних результатів зроблено наступні висновки:

- енергія фундаментального оптичного переходу E_0 досліджуваних матеріалів при T = 300 К наступна, для CdTe 1,44 еВ, а для $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 1,5 еВ;
- енергії вільних екситонів при T = 5 К дорівнюють для CdTe 1,597 еВ, а для $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 1,6536 еВ;
- температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони становить - $5,32 \cdot 10^{-4}\ \frac{eV}{K}$ для CdTe та - $5,2 \cdot 10^{-4}\ \frac{eV}{K}$ для $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Таким чином, проведені дослідження оптичних характеристик (спектри пропускання в діапазоні 0,8-1,1 мкм, спектри пропускання та відбивання в діапазонні 1,4 – 25 мкм та спектри фотолюмінесценції при температурі 5 К в енергетичному діапазоні 1,35 - 1,7 еВ) свідчать, що досліджувані кристали мають високу (детекторну) якість, що є визначальним для виготовлення високочутливих та високороздільних сенсорів іонізуючого випромінювання.

Генцарь П.О. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Власенко О.І. - доктор фізико-математичних наук, професор;
Левицький С.М. - науковий співробітник;
Гнатюк В.А. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Заяць М.С. **-** кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Стрільчук О.М. **-** кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Насєка Ю.М. **-** кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник

[1] D.V. Korbutjak, S.V. Mel'nichuk, Є.V. Korbut, M.M. Borisjuk. Telurid kadmiju: domishkovo-defektni stani ta detektorni vlastivosti («Ivan Fedorov», Kiev, 2000).
[2] V.I. Hivrich. Efekti kompensacії ta pronikajuchoї radiacії v monokristalah CdTe: monog. (Institut jadernih doslidzhen', Kiev, 2010).
[3] V.F. Dvorjankin, G.G. Dvorjankina, Ju.M. Ivanov, A.A.Kudrjashov, A.G. Petrov, A.A. Telegin. ZhTF 8(5), 153 (2011).
[4] Ju P. Kardona. Osnovy fiziki poluprovodnikov (Fizmatlit., Moskva, 2002).
[5] M. Cardona, K.L. Shaklee and F.H. Pollak. Physical Review 154(3), 696.
[6] Fiziko-himicheskie svojstva poluprovodnikovyh veshhestv. Spravochnik. Otv. Red. A.V. Novoselova, V.P. Lazarev (Nauka, Moskva, 1979).

P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko, S.M. Levytskyi, V.A. Gnatiuk, M.S. Zayats, O.M. Strilchyk, Yu.M. Nasieka

Optical Properties of High-Resistance CdTe Single Crystals and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Solid Solution

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028
E-mail: rastneg@isp.kiev.ua

In this work optical properties (transmission ranges in a range of 800 – 1100 nm, transmission and reflection ranges in a range of 1,4 – 25 μm and photoluminescence ranges are investigated at T = 5 K in a energy range 1,35 - 1,7 eV) high-resistance monocrystals of CdTe (111) with resistivity $\rho = (2 \div 5)\ 10^9\ \Omega\cdot$cm alloyed by chlorine, and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x=0,1) with resistivity $\rho = 5\cdot10^9\ \Omega\cdot$cm - $3\cdot10^{10}\ \Omega\cdot$cm. Definitely that fundamental optical transition E_0 for CdTe at 300 K equals 1,44 eV and 1,5 eV for $Cd_{1-x}Zn_xTe$, and temperature factor of change of width of the forbidden zone equal dE_g/dT : $5{,}32 \cdot 10^{-4}\ \frac{eV}{K}$ for CdTe and - $5{,}2 \cdot 10^{-4}\ \frac{eV}{K}$ for $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Keywords*:* CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, optical properties.