

ВПЛИВ ПЕРЕДРОСТОВОГО ВІДПАЛУ ВИХІДНОГО МАТЕРІАЛУ НА ВЛАСТИВОСТІ НЕОЧИЩЕНИХ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ СУБЛІМАЦІЇ

В.Д. ПОПОВИЧ,¹ Ю.П. ГНАТЕНКО,² П.М. БУКІВСЬКИЙ,² П. ПОТЕРА³

¹Дрогобицький державний педагогічний університет ім. Івана Франка
(Вул. Івана Франка, 24, Дрогобич 82100; e-mail: vpopovych@yahoo.com)

²Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

³University of Rzeszow
(Rejtana 16A, Rzeszow 35-959, Poland)

УДК 535.37, 535.34,
538.911
© 2012

Розглянуто вплив високотемпературного відпалу шихти номінально нелегованого CdTe у динамічному вакуумі на електричні та оптичні властивості монокристалів, вирощених з неї модифікованим методом фізичного транспорту через газову фазу. Показано, що відпал приводить до зникнення чи послаблення пов'язаних з хлором ліній випромінювання у спектрах низькотемпературної фотолюмінесценції і смуг поглинання у спектрах крайового довгохвильового поглинання кристалів, а також до різкого зменшення їх питомого опору. Ці зміни пояснено очисткою шихти від неконтрольованої домішки хлору у процесі відпалу, що зумовлено високою летючістю хлорних сполук.

1. Вступ

Масивні монокристали телуриду кадмію застосовуються як матеріал для виготовлення електрооптичних модуляторів, фоторефрактивних сенсорів, реєструючих середовищ оптичних комп'ютерів, детекторів високоенергетичного випромінювання, а також підкладок для епітаксії тонкоплівкових матриць пасивних приймачів інфрачервоного випромінювання [1]. На даний час їх промислове вирощування здійснюється з рідкої фази різноманітними модифікаціями методів Бріджмена, градієнтної кристалізації і рухомого нагрівача. Проте висока температура вирощування з розплаву, нестабільності на межі поділу рідка фаза – кристал є причиною утворення значної кількості мікро- і макродефектів. Контакт рідини зі стінками контейнера спричинює додаткове забруднення, а вирощування із нестехіометричного розчину сприяє преципітації надлишкової компоненти. Ці недоліки приводять до зниження виходу матеріалу із потрібними параметрами і його високої вартості. Тому

перспективними є розробка, удосконалення і впровадження у виробництво альтернативних методів вирощування кристалів CdTe із газової фази. Найбільш простою у виконанні технікою є фізичний транспорт через газову фазу, за якого під дією різниці температур попередньо синтезована полікристалічна шихта сублімує у гарячій зоні вакуумованої чи наповненої інертним газом ампули, а осідає у холодній її частині [2, 3].

Проте вузькість області існування твердого телуриду кадмію утруднює отримання шихти для подальшого вирощування кристалів методом сублімації в закритій системі. Більше того, навіть зміни складу у межах цієї області за температур вирощування приводять до зміни парціальних тисків складових і, як наслідок, швидкостей переносу матеріалу на порядки величин [3–5]. Слід також брати до уваги, що достатньо невеликі відхилення від складу конгруентної сублімації можуть викликати конденсацію рідкої фази на поверхні кристала і переходу від двофазного (тверде тіло–пара) до трифазного (тверде тіло–рідина–пара) механізму кристалізації, погіршуючи структурну якість вирощеного матеріалу [6]. Практично неможливо забезпечити потрібну точність у процесі наважування складових та уникнути неконтрольованих втрат при їх завантаженні в ампулу для синтезу і відпайці ампули. Навіть існуюча похибка у значенні молярних мас Cd і Te є можливою причиною такого відхилення від стехіометричного складу, яке не дає змоги успішно проводити процес вирощування [7]. Тому для видалення потенційно наявної надлишкової компоненти і досягнення потрібного ступеня стехіометрії часто використовують додаткову теплову обробку вихідної шихти [8, 9]. У даній роботі досліджено вплив передросто-

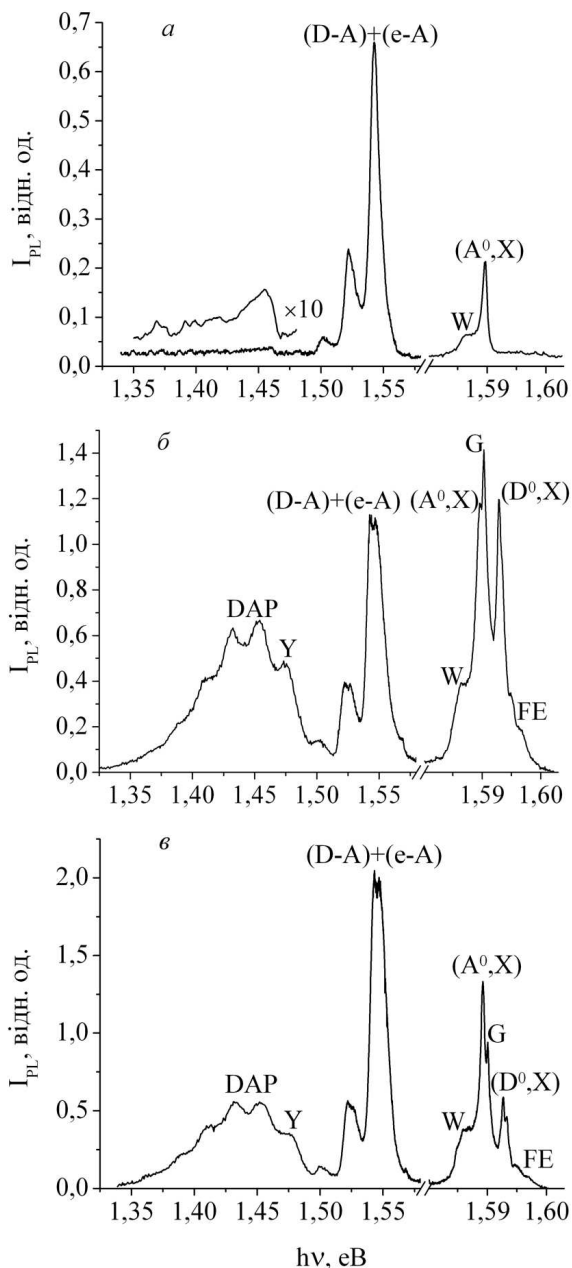


Рис. 1. Типові спектри ФЛ при $T = 4,5$ К зразків CdTe, вирощених модифікованим методом фізичного транспорту через газову фазу: *a* – нелегований, вирощений з відпаленої шихти; *б* – номінально нелегований; *в* – CdTe:Cl ($N_{Cl} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Спектри *б*) і *в* – наведено з роботи [11]

вого стехіометризуючого відпалу шихти на електричні та оптичні властивості монокристалів номінально нелегованого CdTe, отриманих методом сублимації.

2. Експериментальні результати та їх обговорення

Досліджувані кристали було отримано за допомогою розробленої нами методики, яка полягає у синтезі шихти в умовах, що забезпечують мінімально можливе відхилення від стехіометричного складу, та подальшому вирощуванні кристалів модифікованим методом фізичного транспорту через газову фазу у спеціально для цього сконструйованій та виготовленій установці [10]. Вона дає змогу відтворювано отримувати достатньо великі булі нелегованого і легovanого хлором CdTe, які, зазвичай, складаються з єдиного кристалічного блока.

Стехіометризація нелегованого синтезованого матеріалу проводилась згідно з методикою роботи [8]. Вона полягає у відпалі поміщеної в ампулу шихти в умовах динамічного вакууму (з одночасною відкачкою). Це приводило до сублимації надлишкової компоненти у холодній зоні системи – хвостовику ампули, який після закінчення процесу відпалу відпаювався. Температура відпалу знаходилась у межах 860–870 °С, його тривалість становила 10 хв, залишковий тиск у ампулі становив $\approx 10^{-5}$ Тор. Втрати матеріалу не перевищували 5% від завантаженої кількості. Оскільки обробка проводилась безпосередньо у ростовому контейнері, то вона не приводила до забруднення матеріалу. Тому відмінності у властивостях кристалів, отриманих з відпаленої та невідпаленої шихти, але вирощених за однакових умов, можна пов'язати саме з процесом стехіометризації.

Вимірювання ефекту Холла, які здійснювались шестизондовим методом, виявили, що обидва типи кристалів володіли дірковим типом провідності. Проте значення їх питомих опорів значно відрізнялися. Для матеріалу, отриманого сублимацією попередньо термообробленої шихти, ця величина становила лише 3–10 Ом·см. Зразки номінально нелегованого телуриду кадмію, вирощеного з невідпаленої шихти, були набагато менш провідними – їх питомий опір сягав 10^5 Ом·см. Слід відзначити, що приблизно таке ж значення було характерним і для слабо легванних хлором кристалів із вмістом цього елемента у вихідній навязці $N_{Cl} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 1, *a* наведено типовий спектр низькотемпературної (4,5 К) фотолюмінесценції (ФЛ) зразка, отриманого з шихти, яка зазнала передростового відпалу. Дослідження проводили на свіжих монокристалічних сколах кристалів з орієнтацією (110). Для збудження використовували Ag^+ лазер ЛГН-404 неперервної дії з довжиною хвилі випромінювання $\lambda =$

488 нм. Випромінювання зразків аналізувалося за допомогою спектрометра СДЛ-1 та охолодженого фотопомножувача ФЭУ-62. Енергетична роздільна здатність була не гіршою, ніж 0,12 меВ. На рис. 1,б для порівняння наведено спектр кристала, вирощеного з термічно необробленої шихти, взятий з попередньої роботи [11]. Як видно, вони сильно відрізняються. В екситонній області спектра CdTe, вирощеного з відпаленої шихти, найбільш інтенсивною є лінія (A^0, X) з енергією максимуму 1,5896 еВ. Згідно з літературними даними вона пов'язана з випромінювальною рекомбінацією екситонів, локалізованих на нейтральних атомах міді, які є звичною неконтрольованою домішкою для даної сполуки [12, 13]. З довгохвильового боку від (A^0, X) при $\approx 1,586$ еВ спостерігається менш різка смуга W слабшої інтенсивності. Екситонний спектр ФЛ CdTe, вирощеного з термічно необробленої шихти, крім (A^0, X) та W , містить яскраво виражені лінії (D^0, X) і G з максимумами при $\approx 1,5928$ і 1,590 еВ відповідно. Лінія ((D^0, X)) відповідає випромінюванню екситонів, зв'язаних на нейтральних мілких донорах. Поява таких донорів може бути зумовлена наявністю домішкових центрів, пов'язаних із елементами III групи, розташованими у вузлах Cd, або з елементами VII групи – у вузлах Te [14, 15]. Смуги W ($\approx 1,586$ еВ) і G ($\approx 1,591$ еВ) було ідентифіковано як наслідок випромінювальної рекомбінації екситонів, зв'язаних відповідно на комплексах ($V_{Cd}-Cl$) і ($V_{Cd}-2Cl$) [16, 17]. Крім того, у спектрі ФЛ на рис. 1,б спостерігаються лінії вільних екситонів FE з верхньої і нижньої поляритонних віток, які практично відсутні у вирощеному з відпаленої шихти матеріалі.

В інтервалі 1,50–1,57 еВ у спектрах ФЛ обох видів нелегованого CdTe проявляється серія ліній, які спричинені двома видами переходів: високоенергетична складова ($e-A$) відповідає переходам електронів із зони провідності на мілкі акцепторні центри, а низькоенергетична – донорно-акцепторним переходам ($D-A$) [17, 18]. При цьому, якщо на кривій, наведеній на рис. 1,а, ці переходи не розділяються, то у спектрі вирощеного зі стехіометризованої шихти кристала нуль-фононна лінія і перше фононне повторення смуг крайової люмінесценції являють собою дублет. Загальноприйнятою є думка, що донорами, які проявляються у крайовій ФЛ, є мілкі воднеподібні центри, відповідальні за лінію (D^0, X) в екситонній області спектра. Походження акцепторів є менш ясним і може бути зумовлено як наявністю вакансій кадмію, так і неконтрольованих домішкових центрів, пов'язаних з атомами міді, натрію чи літію [12, 19].

У діапазоні енергій 1,3–1,5 еВ в спектрі ФЛ телуриду кадмію, отриманого з невідпаленої шихти, проявляється інтенсивна смуга, що містить декілька складових, структура якої зумовлена випромінювальною рекомбінацією за участю поздовжніх оптичних фононів. Складова з нуль-фононною лінією при енергії близько 1,455 еВ зумовлена переходами із мілких донорів (наприклад, ізольованих атомів хлору) на А-центр у складі вакансії кадмію і найближчого атома заміщення (наприклад, Cl_{Te}) [20, 21]. Смуга Y з безфононним переходом при енергії $\approx 1,477$ еВ, як правило, пов'язується з випромінювальною рекомбінацією екситонів, захоплених полем протяжних дефектів (дислокацій) [22, 23]. Інтенсивність ФЛ у даній області спектра для зразка, вирощеного з термообробленого матеріалу, є дуже слабкою – безфононний перехід DAP смуги можна розрізнити лише при значному підсиленні.

У попередній роботі [11] присутність у спектрах ФЛ кристалів CdTe, вирощених зі стехіометризованої шихти методом сублімації, інтенсивних ліній (D^0, X), W , G і DAP , а також їх подібність зі спектрами CdTe:Cl з $N_{Cl} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1,в) пояснювалась високим вмістом в такому матеріалі неконтрольованих мілких донорів заміщення, в основному хлору. Як було раніше зазначено [11], це пов'язано не лише з недостатньою чистотою вихідних матеріалів, для яких вміст хлору може сягати 10^{17} см^{-3} [24], а також і з технологічними особливостями отримання кристалів CdTe з газової фази. Висунуте припущення повністю підтверджується проведеним порівняльним аналізом спектрів, наведених на рис. 1,а і б. Дійсно, у роботі [25] було показано, що ресублімація в умовах динамічного вакууму значно знижує вміст домішок, чия летучість є вищою за летучість сполуки. Оскільки найбільшим парціальним тиском парів над CdTe:Cl за $T > 800$ °C володіє $CdCl_2$ [26], то вміст хлору у відпаленій шихті значно знижується внаслідок його видалення у хвостовик ампули. Це пояснює відсутність у спектрах ФЛ, зображених на рис. 1,а, ліній (D^0, X) і G , а також дуже слабку інтенсивність смуги випромінювання донорно-акцепторних пар. І навпаки, у випадку вирощування у запаєній ампулі висока пружність хлорних сполук приводить до практично повного перенесення цього елемента із шихти у кристал.

Додатковий доказ очистки кристалів CdTe внаслідок передростового високотемпературного відпалу синтезованої шихти в умовах динамічного вакууму було отримано під час дослідження їх спектрів поглинання в області, близькій до довгохвильового

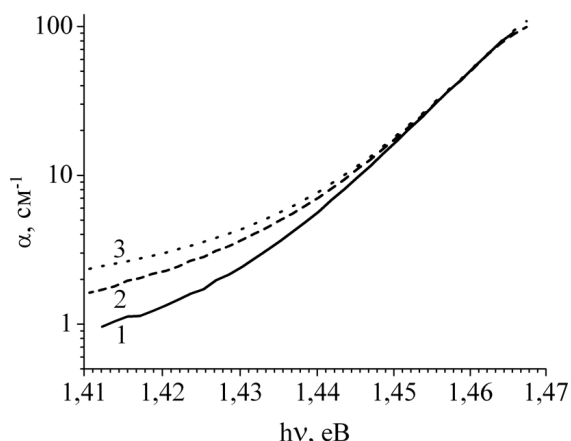


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнтів поглинання монокристалів CdTe при $T = 300$ К в області довгохвильового краю власного поглинання: 1 – нелегований, вирощений з відпаленої шихти; 2 – номінально нелегований, вирощений з невідпаленої шихти; 3 – CdTe:Cl з $N_{Cl} = 10^{17}$ см $^{-3}$

краю власного поглинання. Такі спектри отримано за допомогою двопроменевого спектрометра моделі UNICAM UV 300. Спектральна роздільна здатність становила 0,5 нм, максимальна похибка по пропусканню не перевищувала 1%. Дослідження проводили на хіміко-механічно полірованих зразках у формі паралелепіпедів при падінні світла на їх широкі грані. Як видно з рис. 2, проведена теплова обробка приводить до зменшення поглинання для значень енергій фотонів $h\nu < 1,455$ еВ. Це вочевидь викликано зменшенням кількості асоціатів виду $(V_{Cd}-2D)$ і $(V_{Cd}-2Cl)$ з енергетичними рівнями $E_V + (0,047-0,050)$ еВ [14, 17, 27]. Важливо зазначити, що високотемпературний відпал у вакуумі вирощених кристалів CdTe, навпаки, збільшує величину поглинання внаслідок росту числа однократно іонізованих вакансій кадмію V_{Cd}^- з енергетичним рівнем $E_V + (0,065-0,069)$ еВ [28, 29].

На нашу думку, низькоомність вирощених з термічно обробленої шихти кристалів також є наслідком її очистки від хлору та інших мілких донорів заміщення в процесі відпалу. Вона знижує ступінь компенсації власних дефектів акцепторного типу, зокрема, пов'язаних із наявністю вакансій кадмію, які є основним типом акцепторів у нелегованому CdTe [30, 31]. У той же час фоновий вміст цих елементів у нестехіометризованому матеріалі є, очевидно, достатнім для досягнення питомого опору, близького до опору слабо легovanого CdTe:Cl, тобто знаходиться на рівні приблизно у 10^{17} см $^{-3}$.

3. Висновки

Проведені дослідження спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції та оптичного поглинання, а також зміни величини електропровідності свідчать про те, що короткотривалий передростовий високотемпературний (860–870 °С) відпал шихти номінально нелегованого CdTe в умовах динамічного вакууму згідно з методикою роботи [9] не лише наближує її склад до стехіометричного, а й знижує у ній концентрацію Cl та, можливо, інших неконтрольованих мілких донорних домішок заміщення. Тому, на нашу думку, є сенс проводити такий відпал з метою додаткової очистки нелегованого матеріалу, проте недоцільно його використовувати для випадку CdTe:Cl, оскільки це приводить до неконтрольованого зменшення концентрації легуючої домішки у синтезованій шихті та у вирощених з неї кристалах.

Автори висловлюють подяку професору О.А. Парфенюку з Чернівецького Національного університету ім. Юрія Федьковича за проведення вимірів ефекту Холла.

1. *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Technology, Hetero- and Nanostructures and Applications: Part 2. Crystal Growth, Surfaces and Applications*, edited by R. Triboulet and P. Siffert (Elsevier, Amsterdam, 2010).
2. P. Buck and R. Nitsche, *J. Cryst. Growth* **48**, 29 (1980).
3. N. Yellin, D. Eger, and A. Shachna, *J. Cryst. Growth* **60**, 343 (1982).
4. J.H. Greenberg, *J. Cryst. Growth* **161**, 1 (1996).
5. K. Mochizuki, *J. Cryst. Growth* **51**, 453 (1981).
6. J.H. Greenberg, *J. Cryst. Growth* **197**, 406 (1999).
7. M. Zha, T. Gorog, A. Zappettini, L. Zanotti, and C. Paorici, *J. Cryst. Growth* **234**, 184 (2002).
8. C.-H. Su, Y.-G. Sha, S.L. Lehoczky, H.-C. Liu, R. Fang, and R.F. Brebrick, *J. Cryst. Growth* **183**, 519 (1998).
9. M. Zha, F. Bissoli, A. Zappettini, G. Zucalli, L. Zanotti, and C. Paorici, *J. Cryst. Growth* **237–239**, 1720 (2002).
10. V.D. Popovych, I.S. Virt, F.F. Sizov, V.V. Tetyorkin, Z.F. Tsybrii (Ivasiv), L.O. Darchuk, O.A. Parfenjuk, and M.I. Pashchuk, *J. Cryst. Growth* **308**, 63 (2007).
11. Д.В. Корбутяк, С.Г. Крилюк, Н.Д. Вахняк, В.Д. Попович, Д.І. Цюцюра, *УФЖ* **51**, 691 (2006).
12. E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Mühlberg, and N. Magnea, *Phys. Rev. B* **30**, 3344 (1984).
13. B. Yang, Y. Ishikawa, T. Miki, Y. Doumae, T. Tomisono, and M. Isshiki, *J. Cryst. Growth* **159**, 171 (1996).

14. J.M. Francou, K. Saminadayar, and J.J. Pautrat, *Phys. Rev. B* **41**, 12035 (1990).
15. Yu.P. Gnatenko, R.V. Gamernyk, I.A. Farina, and P.I. Babij, *Fiz. Tverd. Tela*, **40**, 1216 (1998).
16. K. Saminadayar, J.M. Francou, and J.L. Pautrat, *J. Cryst. Growth* **72**, 236 (1985).
17. H.-Y. Shin and C.-Y. Sun, *J. Cryst. Growth* **186**, 354 (1998).
18. S. Song, J. Wang, Y. Ishikawa, S. Seto, and M. Isshiki, *J. Cryst. Growth* **237–239**, 1726 (2002).
19. Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski, P.M. Bukivskij, D.D. Kolendryckyj, O.A. Shigiltchoff, and R.V. Gamernyk, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 9603 (2006).
20. G. Brunthaler, W. Jantsch, U. Kaufmann, and J. Schneider, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 1925 (1989).
21. D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, and D. Sinerius, *Phys. Rev. B* **45**, 6247 (1992).
22. S. Seto, A. Tanaka, F. Takeda, and K. Matura, *J. Cryst. Growth* **138**, 346 (1994).
23. Н.И. Тарбаев, Г.А. Шепельский, *ФТП* **40**, 1175 (2006).
24. C. Scharager, R. Stuck, P. Siffert, J. Cailleret, Ch. Heitz, G. Lagarde, and D. Tenorio, *Nucl. Instrum. Methods A* **168**, 367 (1980).
25. W. Palosz, *J. Cryst. Growth* **267**, 484 (2004).
26. M. Laasch, R. Shwarz, P. Rudolph, and K.W. Benz, *J. Cryst. Growth* **141**, 81 (1994).
27. Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, А.В. Никитин, В.А. Сладкова, *ФТП* **21**, 676 (1987).
28. П.С. Киреев, Л.В. Волкова, В.В. Волков, Ю.В. Платонов, *ФТП* **6**, 135 (1972).
29. Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, *ФТП* **17**, 394 (1983).
30. M.A. Berding, *Phys. Rev. B* **60**, 8943 (1999).
31. R.F. Brebrick and R. Fang, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 451 (1996).

Одержано 10.10.11

ВЛИЯНИЕ ПРЕДРОСТОВОГО ОТЖИГА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА НА СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИИ

В.Д. Попович, Ю.П. Гнатенко, П.М. Букивский, П. Потера

Резюме

Рассмотрено влияние высокотемпературного отжига шихты номинально нелегированного CdTe в динамическом вакууме на электрические и оптические свойства монокристаллов, выращенных модифицированным методом физического транспорта через газовую фазу. Показано, что отжиг приводит к исчезновению или ослаблению связанных с хлором линий излучения в спектрах низкотемпературной фотолуминесценции и полос поглощения в спектрах краевого длинноволнового поглощения кристаллов, а также к резкому уменьшению их удельного сопротивления. Эти изменения объяснены очисткой шихты от неконтролируемой примеси хлора в процессе отжига, что обусловлено высокой летучестью хлорных соединений.

EFFECT OF PRE-GROWTH ANNEALING ON THE PROPERTIES OF NONPURIFIED CADMIUM TELLURIDE SINGLE CRYSTALS OBTAINED BY SUBLIMATION METHOD

V.D. Popovych¹, Yu.P. Gnatenko², P.M. Bukivskij², P. Potera³

¹Ivan Franko Drogobych State Pedagogical University (24, Ivan Franko Str., Drogobych 82100, Ukraine; e-mail: vpopovych@yahoo.com)

²Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (46, Prosp. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine)

³University of Rzeszow (16a, Rejtana ul., Rzeszow 35-959, Poland)

Summary

The effect of high-temperature annealing of a nominally undoped CdTe charge under dynamic vacuum conditions on the electrical and optical properties of single crystals grown from this charge with the use of a modified physical vapor transport method has been examined. It is shown that the annealing results in the disappearance or an extinction of chlorine-related lines in the low-temperature photoluminescence spectra and the absorption bands in the long-wavelength absorption-edge spectra of the crystals concerned, as well as in a drastic fall of their resistivity. The observed alterations are explained by a removal of the Cl impurity during the annealing owing to a high volatility of chlorine compounds.