

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Шепель Анна Артемовна

**Фотолюминесценция CdTe, выращенного при сильном  
отклонении от термодинамического равновесия**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

МОСКВА - 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук, профессор,  
Багаев Виктор Сергеевич*

Соруководитель: *кандидат физико-математических наук,  
Кривобок Владимир Святославович*

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук, профессор,  
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Алексеев Александр Сергеевич*  
*доктор химических наук, профессор,  
Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова,  
Рябова Людмила Ивановна*

Ведущая организация: *ОАО Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт редкометаллической  
промышленности "Гиредмет"*

Защита диссертации состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2012 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 002.023.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2012 года

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.023.03,  
доктор физико-математических наук

А.С. Шиканов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Широкозонное полупроводниковое соединение CdTe представляет значительный интерес для производства эффективных некогерентных источников света, лазеров, преобразователей солнечной энергии, детекторов, счетчиков рентгеновского и гамма-излучения и др. Тем не менее, сложность управления электронным спектром и, как следствие, свойствами CdTe (прежде всего, при легировании) ограничивает его широкое практическое использование. Поэтому исследование механизмов роста и легирования данного соединения является весьма актуальными.

До недавнего времени попытки теоретического анализа экспериментальных данных по легированию CdTe различными примесями приводили к противоречивым результатам. Однако в последние годы существенный прогресс в понимании природы сложных дефектов в полупроводниковых кристаллах был достигнут благодаря расчетам в рамках метода самосогласованного псевдопотенциала, в котором многоэлектронные эффекты учитываются с помощью приближения функционала плотности. Применительно к CdTe эти расчеты позволяют с высокой точностью ( $\sim 0.1$ – $0.2$  эВ) предсказывать нестабильности решетки, связанные со спонтанным образованием компенсирующих собственных дефектов решетки, DX- и AX- центры, моделировать комбинированное и кластерное легирование и даже некоторые протяженные дефекты. Одним из фундаментальных выводов этих работ применительно к CdTe является утверждение о том, что эффективное легирование такого соединения может быть осуществлено только с помощью существенно неравновесных методик, когда снимается ряд ограничений, накладываемых принципом детального равновесия.

С практической точки зрения, подходящей методикой, позволяющей реализовать управляемый сильно неравновесный процесс, является низкотемпературный синтез соединения из паровой фазы. С одной стороны, парофазные методы роста дают возможность относительно легко управлять целым рядом параметров, определяющих динамику имеющейся сильно неравновесной системы, с другой стороны, рост кристаллов при низких температурах ( $600$ – $700$  °C) позволяет радикально уменьшить равновесную концентрацию собственных точечных дефектов (вакансий, междоузлий, антиситов).

Фундаментальной проблемой, возникающей при переходе к сильно неравновесному росту кристаллов, является существенно иной набор дефектов решетки и иные механизмы их образования. Последние определяются разной реконструкцией поверхности для разных граней роста, спецификой диффузии матричных компонентов (кадмия и теллура) и примесей вдоль этих граней, образованием квазижидкого слоя на поверхности растущего соединения, а также рядом других эффектов. Исследования дефектов, формирующихся при различных режимах быстрого роста, представляют несомненный фундаментальный интерес, связанный как с изучением нестандартных механизмов дефектообразования, так и с возможностью управления процессами диффузии и самокомпенсации. С прикладной точки зрения, эти процессы важны для отработки технологий роста и легирования CdTe в процессах быстрой кристаллизации.

**Целью исследования** является экспериментальное изучение механизмов дефектообразования и связанных с ними изменений электронного спектра в кристаллическом CdTe, полученном в процессах быстрой кристаллизации из паровой фазы.

Для исследований механизмов дефектообразования при быстрой кристаллизации наибольшую важность представляет изучение структуры и электронного спектра именно нелегированных кристаллов. В связи со сложностью изготовления омических контактов на CdTe, а также большими удельными сопротивлениями таких кристаллов, затрудняющими проведение электрофизических измерений, наиболее удобными методами для исследования электронного спектра являются методы оптической спектроскопии. Исследования морфологических и структурных свойств соединений могут быть проведены с помощью рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

Специфика некоторых полученных образцов (как правило, поликристаллов со средним размером зерен 0.05–2мм) определяет выбор основного метода для исследования электронного спектра – низкотемпературную фотолюминесценцию (НФЛ). С одной стороны, НФЛ имеет крайне высокую обнаружительную способность для определенных типов дефектов, с другой, позволяет выделять и исследовать малые области кристалла со сложной структурой поверхности. Отметим, что на основе спектров НФЛ возможно исследование не только различных излучательных переходов,

связанных с дефектами, но и собственного излучения кристаллов (имеется в виду излучение в области дна экситонной зоны). Кроме того, возможность перестройки частоты лазерного возбуждения позволяет проводить измерения НФЛ, что открывает дополнительные возможности для детального исследования электронного спектра.

Таким образом, можно сформулировать следующие основные задачи при исследовании процессов быстрой кристаллизации CdTe из паровой фазы:

1. Исследование с помощью спектрального анализа НФЛ структуры уровней в запрещенной зоне, образованных дефектами, характерными для различных режимов быстрой кристаллизации нелегированного CdTe.
2. Детальное изучение структуры возбужденных состояний дефектов в кристаллах CdTe с помощью резонансного возбуждения НФЛ с целью определения симметрии этих дефектов и установления их природы.

#### **Научная новизна:**

1. Продемонстрировано сохранение основных параметров, характеризующих решетку и зонную структуру кристаллического CdTe\* при переходе к быстрым (~0.1 мкм/сек) и сверхбыстрым (~1 мкм/сек) процессам низкотемпературного (~600<sup>0</sup>С) роста данного соединения из паровой фазы.

2. Впервые получены экспериментальные данные о дефектообразовании, характерном для быстрого роста CdTe из паровой фазы. Установлено, что при быстрой кристаллизации проявляется три вида дефектов, отличающихся характером и величиной локализуемого потенциала. В зависимости от соотношения концентраций этих дефектов наблюдается смена типа проводимости без специального легирования.

3. Благодаря использованию нелегированных кристаллов, обладающих высокой степенью компенсации, удалось проанализировать электронные состояния дефектов при их сравнительно небольших концентрациях и избежать искажений спектра, связанных с взаимодействием близкорасположенных центров.

4. В высокочистых кристаллах CdTe с высокой плотностью двойников обнаружен новый акцепторный центр с энергией активации 0.25 эВ, определяющий дырочную проводимость при комнатной температуре. Продемонстрировано аномально низкое значение константы фрелиховского взаимодействия для

---

\* Имеются в виду различные величины, характеризующие электронные и колебательные возбуждения в полупроводнике. К ним, в частности, относятся ширина запрещенной зоны, положение экситонного резонанса, энергии оптических фононов в Г-точке, параметры Латтинжера и др.

оптических переходов с участием данного центра, что подтверждает его связь с протяженными дефектами, вызванными двойникованием.

5. В нелегированных кристаллах с фоновой концентрацией доноров и акцепторов на уровне  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , имеющих n-тип проводимости, обнаружены нестандартные центры акцепторного типа. В монокристаллическом CdTe, легированном в процессе роста донорными примесями, подобные дефекты участвуют в самокомпенсации.

6. С помощью резонансного возбуждения люминесценции впервые получен спектр возбужденных состояний для акцепторных центров в кристаллах CdTe, обладающих высокой степенью компенсации.

### **Научная и практическая ценность результатов.**

Для реализации управляемого легирования CdTe принципиальное значение имеет продемонстрированная возможность получения в процессах быстрой кристаллизации высококачественных кристаллов с предельно низкой концентрацией собственных точечных и протяженных дефектов решетки. Это связано с тем, что в сильно неравновесных процессах роста естественным образом снимаются ограничения, связанные с низкой растворимостью примесей и комплексообразованием, вызванным их диффузией.

### **На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:**

1. Продемонстрировано убедительное сходство основных параметров, характеризующих решетку и зонную структуру CdTe, полученного в процессах быстрой кристаллизации из паровой фазы, и монокристаллического CdTe, полученного стандартными методами.

2. Установлено, что при быстрой кристаллизации проявляется три вида дефектов, отличающихся характером и величиной локализуемого потенциала. Различное соотношение концентраций этих дефектов приводит к смене типа проводимости без специального легирования.

3. Продемонстрирована связь акцепторного центра с энергией активации 0.25эВ с протяженными дефектами, вызванными двойникованием.

4. Показано сходство процессов самокомпенсации в нелегированном CdTe, полученном при быстрой кристаллизации, и монокристаллическим CdTe, легированным донорными примесями III или VII группы.

5. Впервые получен спектр возбужденных состояний для нестандартных акцепторов в сильнокомпенсированном CdTe. Показано, что

соответствующие структурные дефекты характеризуются понижением симметрии.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях и школах:

1. А.А. Шепель, В.С. Багаев, Тезисы докладов “X Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике”, Санкт-Петербург, 1-5 декабря, 2008.

2. V. Krivobok, V. Bagaev, S. Chernook, Yu. Klevkov, S. Kolosov, V.P. Martovitskii, A. Shepel. Abstract book of 14th International conference on the II-VI Compounds (August 23 - 28, 2009), St Petersburg, Russia, p. 300.

3. В.С. Багаев, В.С. Кривобок, А.А. Шепель, Ю.В. Клевков, Е.Е. Онищенко, С.Н. Николаев, М.Л. Скориков. Резонансная спектроскопия донорных и акцепторных состояний в нелегированных микрокристаллах CdTe. Тезисы докладов VII международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», с. 441, Санкт-Петербург, 28 июня-1 июля, 2010.

4. В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, С.А. Колосов, А.А. Шепель. Самокомпенсация в нелегированном микрокристаллическом CdTe в условиях быстрого неравновесного синтеза. Тезисы докладов VII международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», с. 391, Санкт-Петербург, 28 июня-1 июля, 2010.

5. Клевков Ю.В., Кривобок В.С., Шепель А.А. Резонансная спектроскопия донорных и акцепторных состояний в CdTe, полученном при быстрой кристаллизации. Тезисы XIII школы молодых ученых «Актуальные проблемы физики», с. 255, Звенигород, 14-19 ноября, 2010.

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 10 печатных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов. Список публикаций приводится в конце автореферата.

### Личный вклад автора

Диссертация представляет итог самостоятельной работы автора, обобщающий полученные им и в соавторстве результаты. Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие в постановке задач, реализации методик проведения экспериментальных исследований, проведении эксперимента, а также обработке и обсуждении полученных результатов.

### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы, содержащего 96 наименований (86 работ на иностранных языках). Общий объем работы составляет 106 страниц, включающих 39 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, изложены цели и новизна результатов диссертации, а также описана структура проведенных исследований.

В **первой главе** дается аналитический обзор современного состояния исследований CdTe. В **разделе 1.1** приведены основные физические свойства CdTe, рассмотрена его зонная структура, обсуждаются технологические особенности роста кристаллов известными методами. Также рассмотрены возможности практического применения кристаллического CdTe. В **разделе 1.2** обсуждаются основные механизмы излучательной рекомбинации в прямозонных полупроводниковых кристаллах, к которым относится CdTe, и изложены некоторые методы изучения электронного спектра дефектов с помощью оптической спектроскопии. **Раздел 1.3** посвящен детальному анализу дефектов кристаллической решетки CdTe. Приводятся экспериментальные данные, касающиеся примесей замещения, различных комплексов и протяженных дефектов. В **разделе 1.4** обсуждаются проблемы легирования соединений  $A_2B_6$ . Отдельное внимание уделено обзору результатов, полученных на основе расчетов энергетического спектра и электронной структуры дефектов из первых принципов в рамках метода самосогласованного псевдопотенциала.

Во **второй главе** диссертации приведены описание ростовых процессов и характеристика полученных кристаллов CdTe с использованием растровой элек-



тронной микроскопии и электрофизических измерений. Микрофотографии поверхности кристаллов CdTe, полученных в процессе быстрой кристаллизации, приведены на рис 1 а). В разделе 2.1 дано краткое описание технологии роста кристаллов CdTe, исследованных в диссертационной работе. Все кристаллы были синтезированы методом быстрой кристаллизации из паровой фазы высокочистых исходных компонент при температурах осаждения 480–620<sup>0</sup>С без участия газоносителя и постороннего катализатора. Концентрация фоновых примесей в полученных кристаллах не превышала 10<sup>16</sup>см<sup>-3</sup>. Удалось получить кристаллы как р-, так и n-типа проводимости, о чем, в частности, свидетельствуют спектры НФЛ, приведенные на рис 1 б). На данных спектрах видно преобладание излучения экситонов, связанных либо на донорах, либо на акцепторах.

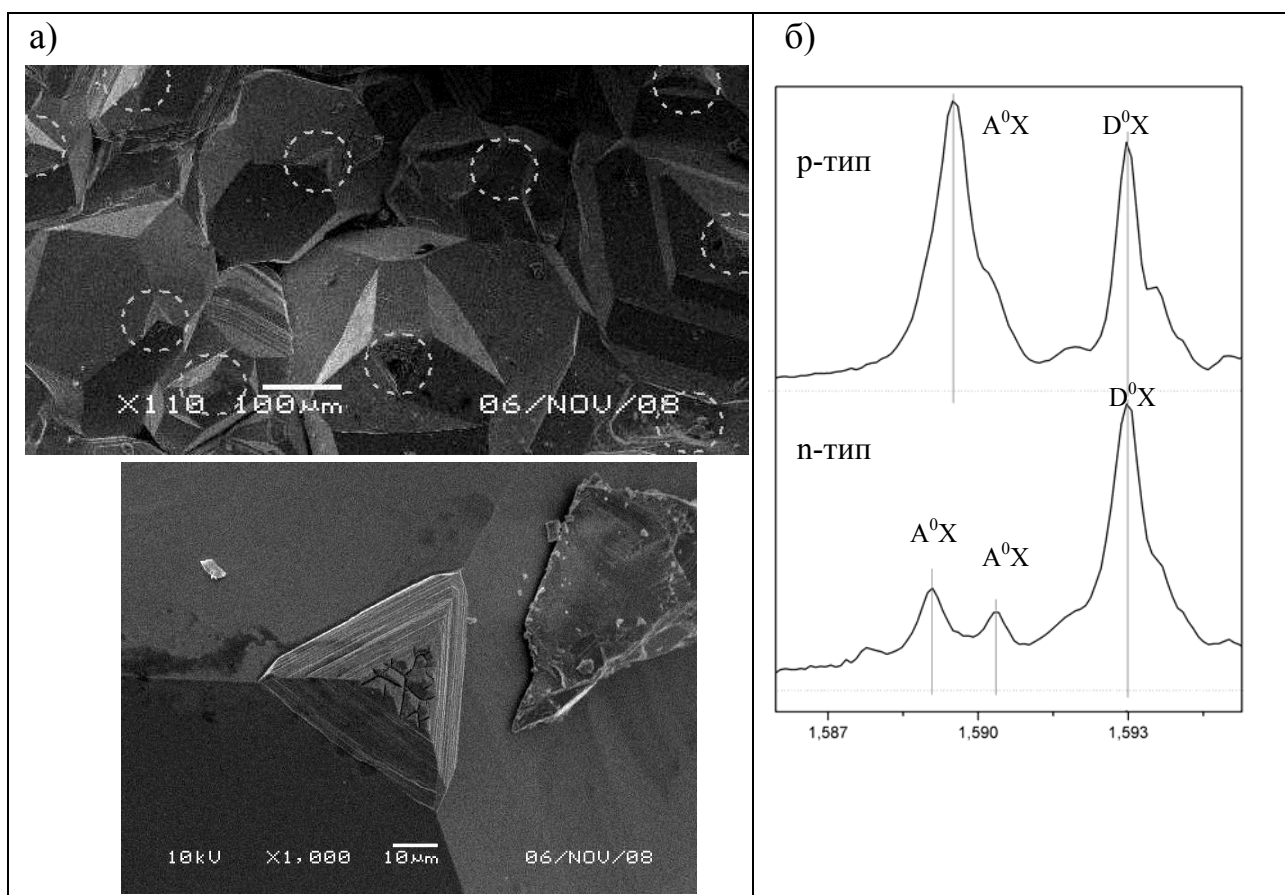


Рис. 1 а) Микрофотографии поверхности текстуры, сделанные с помощью растрового электронного микроскопа. Область вблизи одного из пунктирных кругов увеличена на нижнем снимке;  
 б) Спектры НФЛ вблизи края собственного поглощения, демонстрирующие разный тип проводимости. А<sup>0</sup>X и D<sup>0</sup>X – линии излучения экситонов, связанных на нейтральных акцепторах и донорах, соответственно.

Часть кристаллов была выращена методом многократной пересублимации для приведения к стехиометрическому составу и очистки от основных фоновых примесей до уровня менее  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Этот метод характеризуется наименьшим отклонением от термодинамического равновесия. **Раздел 2.2** посвящен характеристике всех полученных структур. В разделе приведен анализ ростовой поверхности текстур, проведенный с помощью растровой электронной микроскопии. **Раздел 2.3** посвящен исследованию кристаллов электрофизическими методами. В нем приведены измерения электрофизических свойств материалов при различных температурах

**Третья глава** посвящена исследованию выращенных кристаллов CdTe люминесцентными методами. В данной главе представлены основные результаты диссертационной работы. В **разделе 3.1** описаны методики экспериментов по измерению НФЛ кристаллов CdTe, и приведены схемы оптических установок. В **разделе 3.2** изложены результаты исследований крупнозернистого CdTe, выращенного при незначительном отклонении от термодинамического равновесия. В полученных таким образом кристаллах наблюдается три типа дефектов. Первый тип связан с типичными для CdTe фоновыми примесями, включающими водородоподобные доноры с характерной для них энергией связи  $\sim 14$  мэВ и акцепторы (Li, Cu). По-видимому, к акцепторам относится также центр с нетипичной для CdTe энергией активации  $\sim 52$  мэВ, наблюдаемый в спектрах НФЛ. Вторым типом дефектов являются центры, ответственные за полосы в области 1.3–1.5 эВ. Общим для этих центров является чрезвычайно низкая величина константы фре-лиховского взаимодействия (отношение интенсивности первого LO оптического фононного повторения к интенсивности бесфононной линии), а также быстрое гашение этих линий с температурой в спектрах НФЛ. Такое поведение нехарактерно для электронных состояний, образованных точечными дефектами. По-видимому, все эти центры относятся к протяженным дефектам, для которых основная часть локализуемого в пространстве потенциала равномерно распределена на несколько элементарных ячеек.

Третьим типом дефектов, которые присутствуют в исследуемой текстуре, являются глубокие центры, ответственные за широкие бесструктурные полосы в длинноволновой части спектров  $\sim 1.0$  эВ и 1.2 эВ. Эти дефекты могут быть связаны как с изолированными центрами, так и с сильно локализованными состояниями на протяженных дефектах (например, областями вблизи отдельных оборванных связей).

Интересным результатом, касающимся обнаруженных электронных

состояний, является концентрация  $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  акцепторных центров с энергией активации 0.25эВ, предположительно, ответственных за излучение в области  $\sim 1.36\text{эВ}$  (см. рис. 2). Возможной причиной такой концентрации электрически активных центров в высокочистой крупнозернистой текстуре с низкой плотностью отдельных дислокаций являются протяженные дефекты, вызванные двойникованием. Слабое электрон-фононное взаимодействие, характерное для линии  $\sim 1.36\text{эВ}$ , также указывает на связь данных центров с протяженными дефектами. Ввиду наличия различных типов двойников и связанных с ними протяженных дефектов в структуре сфалерита [1], выяснение точной природы акцепторов с энергией активации 0.25эВ требует дальнейших исследований.

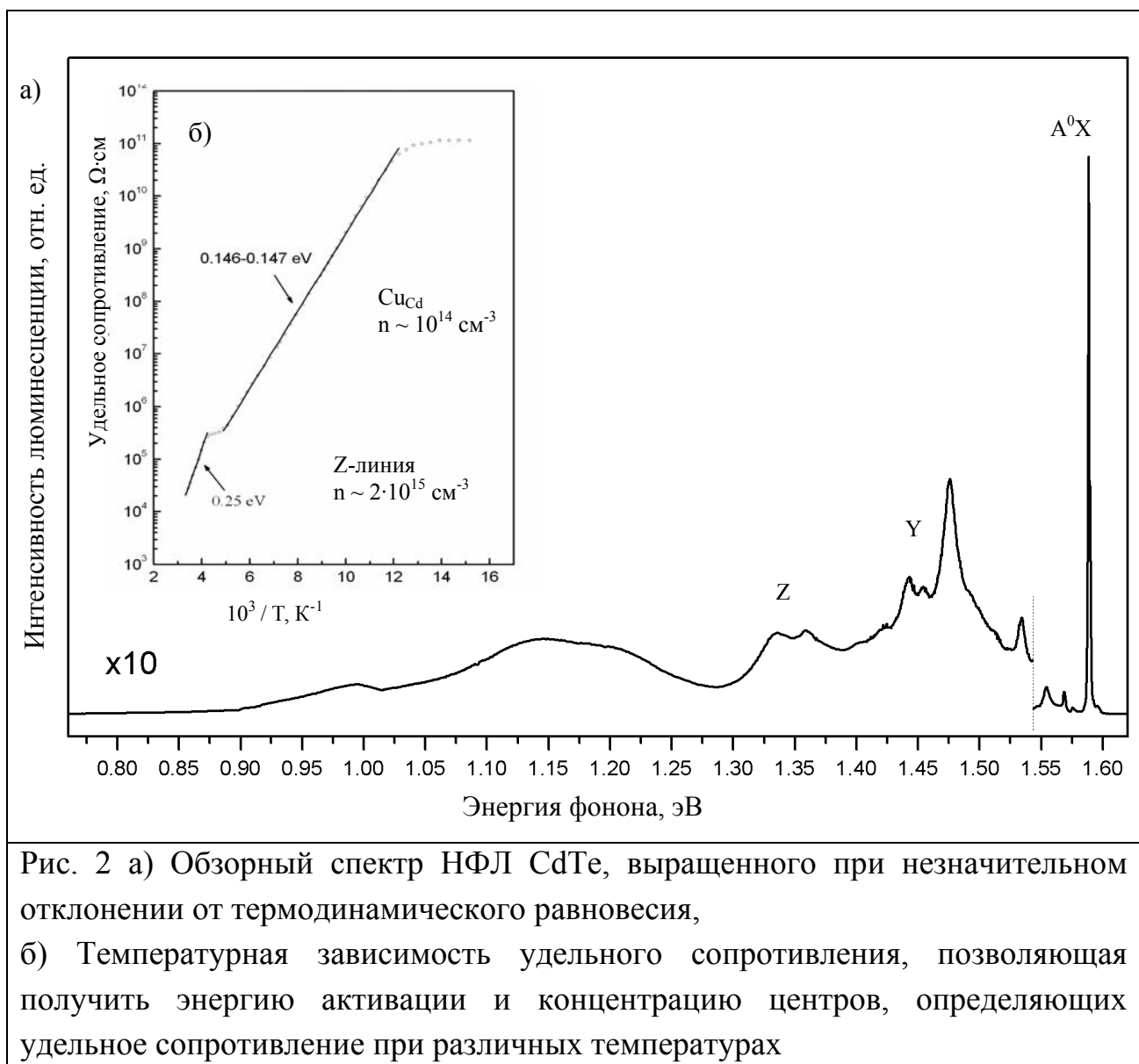


Рис. 2 а) Обзорный спектр НФЛ CdTe, выращенного при незначительном отклонении от термодинамического равновесия,  
 б) Температурная зависимость удельного сопротивления, позволяющая получить энергию активации и концентрацию центров, определяющих удельное сопротивление при различных температурах

В разделе 3.3 изложены результаты люминесцентных исследований крупнозернистого CdTe, выращенного при сильном отклонении от термодинамического равновесия (SCT 1,2,3). В соответствии с типами наблюдаемых каналов рекомбинации весь спектральный диапазон может быть условно разделен на две области, соответствующие излучению «глубоких» центров (см. раздел 3.3.1) и краевому излучению (см. раздел 3.3.2).

В разделе 3.3.1 представлены электронный спектр и механизмы образования «глубоких» (Deer) центров. В спектрах НФЛ всех полученных поликристаллов регистрируется широкая Deer-линия в области 0.85–1.2эВ. Относительная интенсивность и положение максимума этой линии меняются для образцов, взятых из различных ростовых процессов (SCT1,2,3). В частности, ее интенсивность наибольшая в спектрах НФЛ текстур, полученных в процессе максимального отклонения от термодинамического равновесия (SCT3), т.е. в случае максимального пересыщения. Предположительно, более неравновесный характер роста приводит к увеличению концентрации собственных точечных дефектов по сравнению с их равновесной концентрацией при температурах 550-600<sup>0</sup>С. Наблюдаемое изменение положения максимума Deer-линии в различных кристаллах, по-видимому, определяется модификацией константы, характеризующей фрелиховское взаимодействие, вследствие локальных напряжений и/или изменения среднего расстояния между центрами, участвующими в рекомбинации.

В разделе 3.3.2 приведено описание результатов краевой люминесценции кристаллов SCT1,2,3. Во всех спектрах регистрируется сравнительно интенсивная экситонная люминесценция, излучение донорно-акцепторных пар и излучение, которое определяется рекомбинацией дырок, локализованных на акцепторных уровнях со свободными электронами (e-A).

Спектры НФЛ текстур, полученных с наибольшим отклонением от термодинамического равновесия (SCT3), характеризуются излучением мелких водородоподобных акцепторов с энергией активации  $58 \pm 1$  мэВ, интенсивность люминесценции более глубоких акцепторов, предположительно  $Cu_{Cd}$  и  $Ag_{Cd}$ , в среднем на 1.5–2 порядка ниже.

В текстурах SCT1 и SCT2, полученных из более чистых исходных компонент при меньшей неравновесности, возрастает относительная интенсивность линий, связанных с нейтральными донорами. В частности, интенсивность линии  $D^0X$  в несколько раз превышает суммарную интенсивность линий экситонов, связанных на нейтральных акцепторах (рис 1б).

Результаты измерений спектров НФЛ при селективном возбуждении [2] указывают на чисто примесный характер этих доноров и исключают их возможную связь с собственными точечными дефектами (см. ниже). Это прямо указывает на увеличение растворимости донорных примесей в сильно неравновесных процессах. Также в таких кристаллах SCT1,2 присутствует радикально иной (по сравнению с текстурами SCT3 и литературными данными, касающимися нелегированного CdTe) набор акцепторных центров.

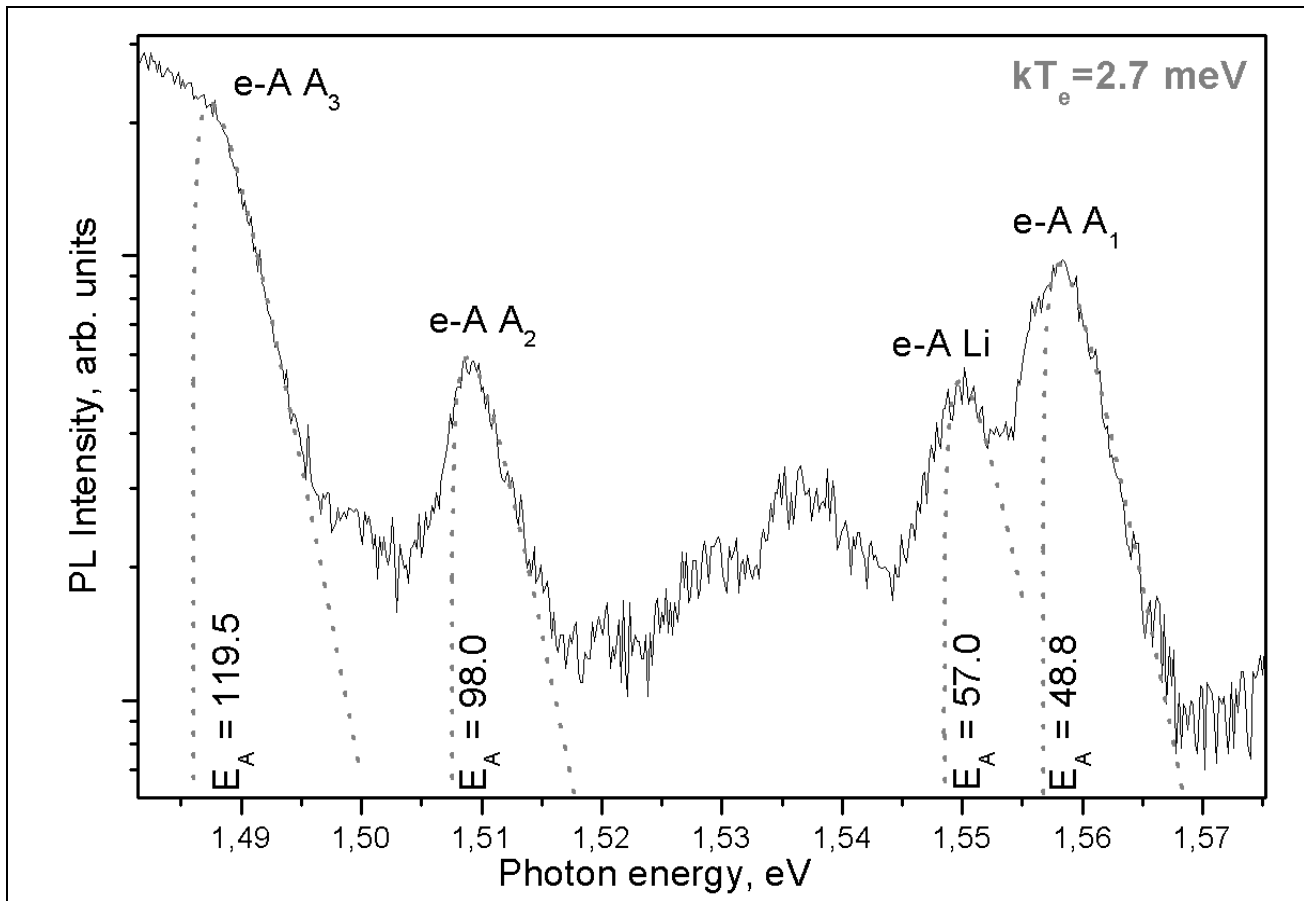


Рис. 3. Аппроксимация e-A переходов трех неидентифицированных акцепторов и лития, наблюдаемых при температуре 2К. Температура электронной подсистемы 2.7мэВ.

В разделе 3.3.3 подробно обсуждаются акцепторные центры, обнаруженные в текстурах SCT1 и SCT2. Как видно из рис. 3, в кристаллах присутствуют три типа нестандартных акцепторов ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ), которые ответственны за различные e-A полосы. Спектральное положение e-A полос позволяет заключить, что каждый из отмеченных акцепторов не относится к известным примесным центрам в CdTe [3]. В то же время, появление в спектрах

НФЛ излучения, связанного с  $A_3$  (А-центр [4, 5] и  $A_1$  ( $\alpha$ -акцептор [6]), типично для классического механизма компенсации, реализующегося в CdTe, легированном донорами. Отметим, что акцептор  $A_2$  также может присутствовать в легированном материале, но его прямая связь с самокомпенсацией является спорной.

Расчет энергий активации  $A_1$  ( $48.2 \pm 0.4$  мэВ),  $A_2$  ( $97.9 \pm 0.6$  мэВ),  $A_3$  ( $119.7 \pm 1.0$  мэВ) производился с помощью аппроксимации формы линии излучения, возникающего при рекомбинации дырок, локализованных на акцепторах, со свободными электронами. Для выделения этих переходов анализировались спектры НФЛ, записанные при повышенных температурах и низких плотностях возбуждения [7]. Чтобы избежать смещения линий, не связанного с перестройкой каналов рекомбинации, при анализе спектров учтены изменения ширины запрещенной зоны [8], которые измерялись экспериментально по сдвигу различных экситонных линий. Форму линии e-A перехода можно приближенно описать следующим выражением [9]:

$$S(h\nu) = \sqrt{h\nu - E_g + E_A} \cdot e^{\left(\frac{E_g - E_A - h\nu}{kT_e}\right)} \quad (1)$$

в котором  $T_e$  – эффективная температура электронов,  $k$  - постоянная Больцмана,  $E_A$  – энергия активации акцепторов и  $E_g$  – ширина запрещенной зоны.

**Раздел 3.4** посвящен изучению примесных центров с помощью квазирезонансного возбуждения экситонов, локализованных на нейтральных донорах, и селективного возбуждения донорно-акцепторных пар.

В **разделе 3.4.1** приведены исследования доноров в кристаллах CdTe. Из экспериментальных данных следует, что в исследуемых текстурах проявляется два типа донорных центров с расстояниями между подуровнями  $\Delta E_1(1S-2S) = 10.39 \pm 0.03$  мэВ,  $\Delta E_1(1S-3S) = 12.25 \pm 0.08$  мэВ и  $\Delta E_2(1S-2S) = 10.85 \pm 0.03$  мэВ,  $\Delta E_2(1S-3S) = 12.75 \pm 0.10$  мэВ. Полученные величины позволяют заключить, что донор, доминирующий в спектрах НФЛ, соответствует примеси  $Ga_{Cd}$  [10]. Второй донор, характеризующийся в несколько раз меньшей концентрацией, является примесью другой подрешетки -  $Cl_{Te}$ . Таким образом, несмотря на существенно неравновесный характер ростовых процессов, донорными центрами в спектрах НФЛ являются фоновые примеси, и они не связаны с собственными точечными дефектами.

В **разделе 3.4.2** представлены результаты, касающиеся селективного возбуждения донорно-акцепторных пар, для характеристики акцепторных

центров. Основной эффект резонансного возбуждения состоит в появлении сравнительно узких линий на коротковолновом крыле полос донорно-акцепторных пар (см. рис. 4а).

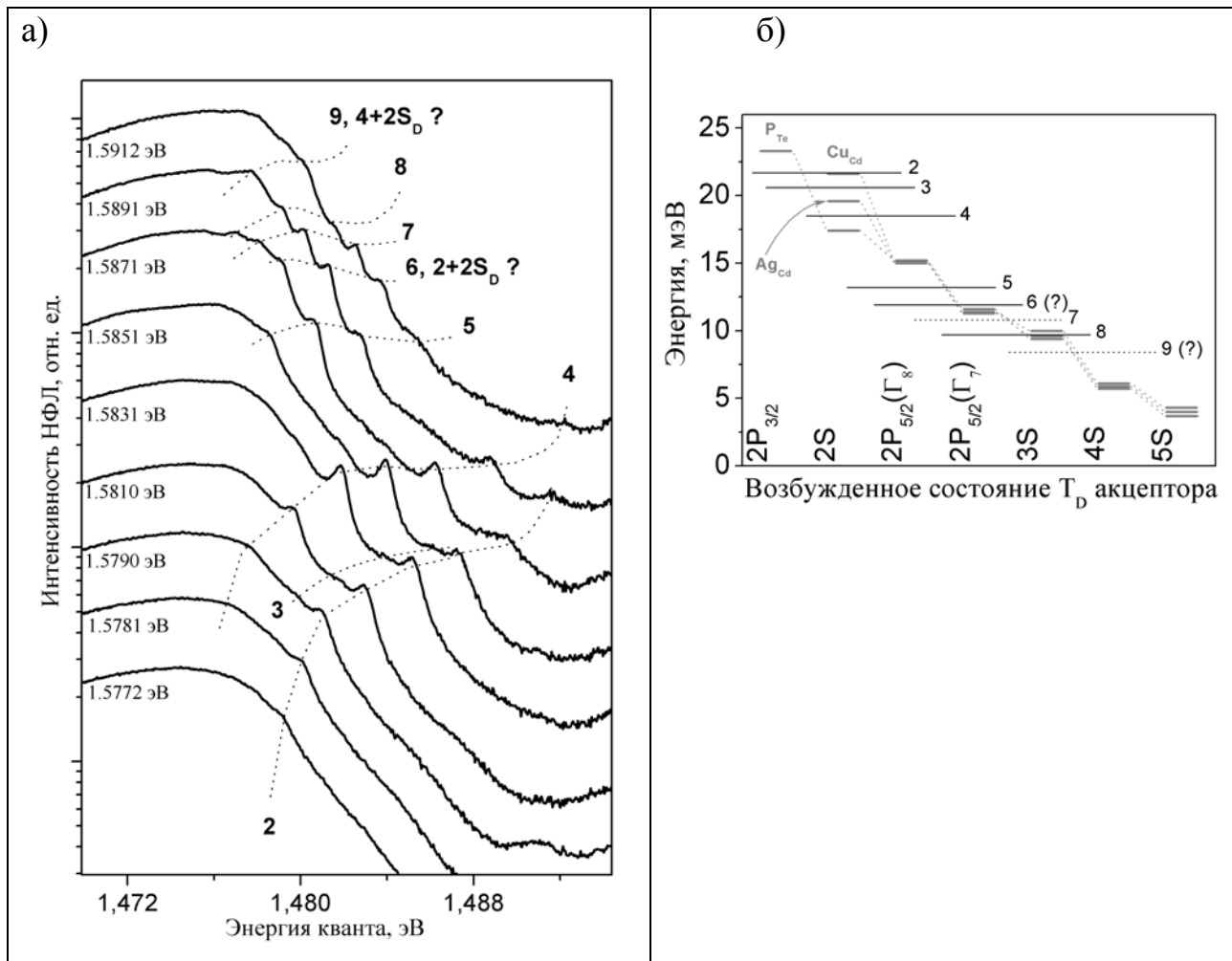


Рис. 4 а) Фрагменты спектров, демонстрирующие детали селективной люминесценции донорно-акцепторных пар с участием центра А<sub>3</sub>. Энергии возбуждающих квантов приведены слева; температура – 2К. б) Сравнение возбужденных состояний для А<sub>3</sub> (черные линии) и некоторых примесных акцепторов (Р<sub>Те</sub>, Аg<sub>Сd</sub>, Сu<sub>Сd</sub>) с энергиями активации в диапазоне 68-146мэВ (серые линии).

Каждая из линий представляет собой селективную люминесценцию донорно-акцепторных пар, для которых возбуждающий квант попадает в одну из полос поглощения, образованных возбужденными состояниями донора и/или акцептора. В простейшем случае расстояние между донором и акцептором в

паре ( $R_{DA}$ ) связано с энергиями возбуждающего ( $h\nu_{ex}$ ) и испущенного ( $h\nu_{lum}$ ) квантов следующими выражениями [11]:

$$\begin{aligned} h\nu_{ex} &= E_g - E_A^m - E_D^n + \frac{e^2}{\varepsilon R_{DA}} \\ h\nu_{lum} &= E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{\varepsilon R_{DA}} \end{aligned} \quad (2)$$

в которых  $E_A$  и  $E_A^m$  обозначают, соответственно, энергии основного и возбужденных состояний акцептора,  $E_D$  и  $E_D^n$  – энергии основного и возбужденных состояний донора,  $e^2/\varepsilon R_{DA}$  – энергия кулоновского взаимодействия между заряженными донором и акцептором,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны. При известном спектре донорного центра и заданной энергии активации выражения (2) позволяют вычислить энергии возбужденных состояний  $E_A^m$ , характеризующие акцепторный центр.

Наиболее наглядно нестандартные особенности электронного спектра можно проиллюстрировать на примере акцептора  $A_1$ . Схожий спектр возбужденных состояний, а также близкие энергии активации у  $A_1$  и водородоподобных акцепторов, позволяют заключить, что для нейтрального состояния  $A_1$  потенциал, локализирующий дырку, определяется, в основном, кулоновским взаимодействием  $V_K$ . В этом случае некулоновская часть локализирующего потенциала  $V_N$ , как и для большинства мелких акцепторов в CdTe, может быть рассмотрена как возмущение.

Естественным объяснением наблюдаемой структуры возбужденных состояний является понижение симметрии у некулоновской части локализирующего потенциала  $V_N$ . Низкая симметрия возмущения приводит к перемешиванию состояний P- и S- типа. Кроме того, если допустить понижение симметрии акцепторного центра до  $C_{3V}$  или ниже, естественное объяснение находит и тонкая структура возбужденных состояний  $A_1^3(a,b)$  и  $A_1^4(a,b)$ . Подобной тонкой структуры возбужденных состояний следует ожидать при снятии вырождения, характерного для  $T_D$  акцепторов в CdTe. Причиной снятия вырождения являются возмущения, связанные с локальной деформацией, спин-орбитальными и обменными взаимодействиями, характеризующиеся пониженной симметрией. В частности, при тригональном строении центра четырехкратно вырожденное состояние  $\Gamma_8$ , соответствующее полному угловому моменту  $J=3/2$ , расщепляется на два подуровня, отвечающих разным проекциям  $J=3/2$  и  $J=1/2$  на ось симметрии центра. Отметим, что у линий, соответствующих состояниям  $A_1^2$  и  $A_1^5$ , тонкую структуру разрешить не удастся. По-видимому, это связано с



уменьшением вероятности нахождения дырки вблизи центральной ячейки и, как следствие, снижением роли нететраэдрического возмущения.

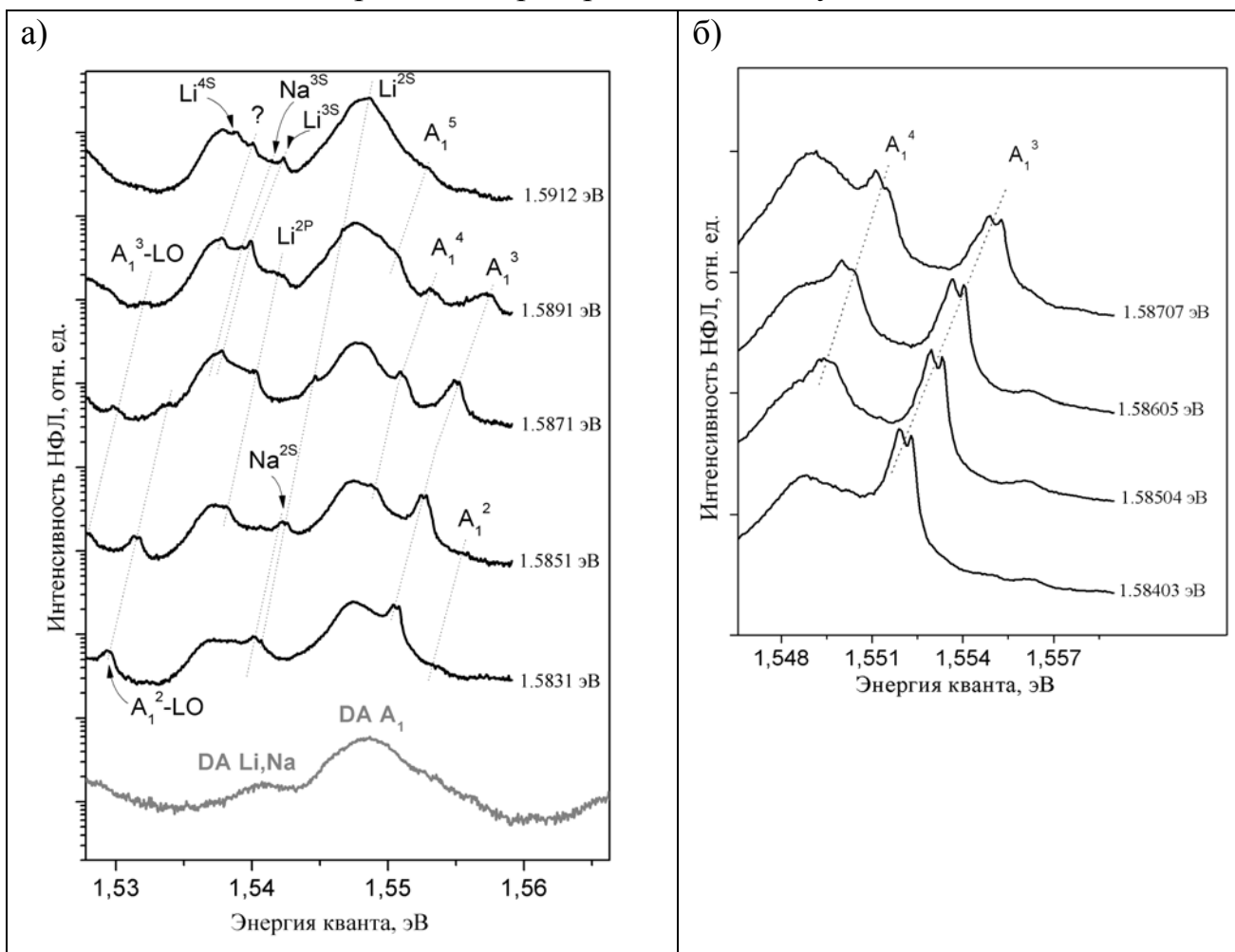


Рис. 5. Фрагменты спектров селективной НФЛ при температуре 2К в области излучения донорно-акцепторных пар с участием мелких акцепторов. Энергии возбуждающих квантов приведены справа. а) Нижняя кривая - спектр НФЛ при возбуждении выше края собственного поглощения. Отмеченные на рисунке сателлиты представляют собой селективную НФЛ донорно-акцепторных пар, для которых возбуждающий квант попадает в одну из полос поглощения, образованных возбужденными состояниями донора и/или акцептора; б) Фрагменты спектров селективной НФЛ, демонстрирующие тонкую структуру линий  $A_1^3$  и  $A_1^4$ .

Более сложная ситуация реализуется для сравнительно глубокого акцептора  $A_3$ . Так как энергия активации данного центра существенно превышает энергию активации водородоподобных акцепторов, то при анализе  $A_3$  некулоновская часть локализирующего потенциала  $V_N$  не может быть рассмотрена как возмущение. Данный факт значительно осложняет последовательный анализ электронного спектра. Тем не менее, из рис. 4 видно,

что структура состояний  $A_3$  существенно отличается от типичной для акцепторов с близкой энергией активации –  $Cu_{Cd}$  и  $Ag_{Cd}$ . В частности, наиболее ярким отличием центра  $A_3$  является отсутствие уровня в области, характерной для состояния  $2P_{5/2}(\Gamma_8)$ . Как отмечалось выше, из-за низкой вероятности нахождения дырки вблизи центральной ячейки, энергия этого состояния должна слабо зависеть от химического сдвига. В отличие от  $A_3$ , для примесных акцепторов наблюдается именно такая тенденция. Кроме того, нестандартной особенностью  $A_3$  является увеличение общего количества возбужденных состояний в диапазоне энергий  $\sim 8\text{--}22\text{ мэВ}$  - для  $A_3$  в этом диапазоне удается зарегистрировать, по крайней мере, шесть возбужденных состояний вместо четырех для известных примесных акцепторов с энергией активации  $58\text{--}150\text{ мэВ}$ . Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что в случае  $A_3$  также имеет место снятие вырождения, вызванное пониженной симметрией центра. Данный вывод согласуется с имеющимися представлениями о А-центрах в CdTe [4].

**Раздел 3.4.3** посвящен анализу особенностей дефектообразования в различных режимах быстрого роста. Одним из важных результатов проведенных исследований является демонстрация возможности получения высококачественных кристаллов с низкой концентрацией собственных точечных и протяженных дефектов решетки при значительном отклонении условий роста от квазиравновесных. Установлено, что с точки зрения структурных дефектов наиболее эффективными являются режимы быстрой кристаллизации, при которых преобладающими направлениями роста являются  $[110]$  и  $[100]$ . В этом случае резко подавляется образование двойников и связанных с ними протяженных дефектов. Интересной особенностью быстрого роста является изменение типа проводимости кристаллов в зависимости от конкретных условий их кристаллизации. Наблюдаемые изменения проводимости связаны, в первую очередь, с разным составом мелких примесных центров. Появление новых нететраэдрических акцепторов в нелегированных кристаллах, полученных в процессах быстрой кристаллизации, согласуется с выводами ряда теоретических работ, предсказывающих увеличение нестабильности решетки в CdTe с электронной проводимостью. Результаты, полученные в данной работе, указывают, что такая нестабильность может приводить к образованию точечных дефектов кадмиевой подрешетки. В то же время, сохранение качества кристаллической решетки и определяющая роль примесей замещения, при возможности изменения их растворимости, позволяет рассматривать быструю кристаллизацию как потенциальную альтернативу существующим методам

роста кристаллического CdTe.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации.

**Основные результаты диссертационной работы:**

1. Показано, что основные параметры, характеризующие кристаллическую решетку и зонную структуру нелегированного CdTe, полученного в процессах быстрой (0.1–1 мкм/сек) кристаллизации из паровой фазы с хорошей точностью совпадают с литературными значениями для монокристаллического CdTe. Изменение дефектного состава при изменении режимов быстрой кристаллизации позволяет получать материал как p-, так и n-типа проводимости без специального легирования.

2. Обнаружено, что в зависимости от условий быстрого роста нелегированного CdTe в кристаллах регистрируются три вида дефектов, отличающихся характером и величиной локализуемого потенциала. К первому виду относятся сравнительно мелкие центры, включающие  $Li_{Cd}$ ,  $Na_{Cd}$ ,  $Cu_{Cd}$ , водородоподобные доноры и четыре неидентифицированных акцептора с энергиями активации в диапазоне 49–120 мэВ. Ко второму типу дефектов относятся центры, ответственные за излучение в области 1.47–1.33 эВ, характеризующееся низкой величиной константы фрелиховского взаимодействия. К третьему типу дефектов относятся глубокие центры (в области 0.8–1.2 эВ), образованные с участием сильно локализованных электронных состояний. Определена зависимость доминирующих типов дефектов от условий роста.

3. В кристаллах с ярко выраженным двойникованием обнаружен акцепторный центр с энергией активации 0.25 эВ, определяющий удельное сопротивление материала при комнатной температуре. Аномально низкое значение константы фрелиховского взаимодействия для оптических переходов с участием данного центра подтверждает его связь с протяженными дефектами, вызванными двойникованием.

4. В нелегированных высокочистых (с содержанием фоновых примесей на уровне  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) кристаллах, имеющих n-тип проводимости, обнаружены нестандартные центры акцепторного типа с энергиями активации  $48.2 \pm 0.4$  мэВ,  $97.9 \pm 0.6$  мэВ,  $119.7 \pm 1.0$  мэВ. В монокристаллическом CdTe, легированном в процессе роста донорными примесями, дефекты с энергиями активации 48.2 мэВ и 119.7 мэВ участвуют в самокомпенсации.

5. Использование нелегированных кристаллов, обладающих высокой степенью компенсации, позволило анализировать электронные состояния

дефектов при их сравнительно небольших концентрациях и избежать искажений спектра связанных с взаимодействием близкорасположенных центров. Это дало возможность впервые получить спектр возбужденных состояний для нестандартных акцепторов в сильнокомпенсированном CdTe и сделать предварительные выводы об их симметрии.

#### **Публикации по теме диссертации:**

1. А.А. Шепель, В.С. Багаев, Тезисы докладов “X Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике”, Санкт-Петербург, 1-5 декабря, 2008
2. V. Krivobok, V. Bagev, S. Chernook, Yu. Klevkov, S. Kolosov, V.P. Martovitskii, A. Shepel. Abstract book of 14th International conference on the II-VI Compounds (August 23 - 28, 2009), St Petersburg, Russia, p. 300
3. В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель. Оптические и электрофизические свойства дефектов в высокочистом CdTe, ФТТ, 52, 37 (2010)
4. Victor Bagaev, Vladimir Krivobok, Yuri Klevkov, Anna Shepel, Evgeny Onishchenko, Victor Martovitsky. High quality n-type CdTe produced by ultra-rapid crystallization. *Physica status solidi (c)*, v. 7, 6, 1470– 1472 (2010)
5. В.С. Багаев, В.С. Кривобок, А.А. Шепель, Ю.В. Клевков, Е.Е. Онищенко, С.Н. Николаев, М.Л. Скориков. Резонансная спектроскопия донорных и акцепторных состояний в нелегированных микрокристаллах CdTe. Тезисы докладов VII международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», с. 441, Санкт-Петербург, 28 июня-1 июля, 2010
6. В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, С.А. Колосов, А.А. Шепель. Самокомпенсация в нелегированном микрокристаллическом CdTe в условиях быстрого неравновесного синтеза. Тезисы докладов VII международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», с. 391, Санкт-Петербург, 28 июня-1 июля, 2010
7. Клевков Ю.В., Кривобок В.С., Шепель А.А. Резонансная спектроскопия донорных и акцепторных состояний в CdTe, полученном при быстрой кристаллизации. Тезисы XIII школы молодых ученых «Актуальные проблемы физики», с. 255, Звенигород, 14-19 ноября, 2010
8. В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко, А.А. Шепель. Фотолюминесценция CdTe, выращенного при значительном отклонении от термодинамического равновесия. ФТП, 45, 7, 908-915 (2011)

9. В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель. Эффект самокомпенсации в нелегированном поликристаллическом CdTe в условиях быстрого неравновесного синтеза, ФТТ, 53, 8, 1479-1487 (2011)

10. В.С. Багаев, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко, М.Л. Скориков, А.А. Шепель. Резонансная спектроскопия донорных и акцепторных центров в компенсированном теллуриде кадмия. ЖЭТФ, 140, 5, 929-941 (2011)

#### **Цитируемая в автореферате литература:**

1. В.С. Багаев, Ю.В.Клевков, В.С.Кривобок, В.П. Мартовицкий, В.В.Зайцев, С.Г.Черноок, Е.Е.Онищенко, ФТТ, 50, 5 (2008)
2. V. Bagaev, V. Krivobok, Y. Klevkov, A. Shepel, E. Onishchenko, V. Martovitsky, Phys. Stat. Sol., (c), 7, 6, 1470 (2010)
3. E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, N. Magnea, Phys. Rev. B, 30, 6, 3344 (1984)
4. D.M. Hofmann, P. Omling, and H.G. Grimmeiss, Phys. Rev. B 45, 11, 6247 (1992)
5. W. Stadler, B.K. Meyer, D.M. Hofman, B. Kowalski, P. Emanuelsson, P. Omling, E. Weigel, G. Muller-Vogt, F.T. Cox, Mater. Sci Forum. 143-147, 399 (1994)
6. V. Consonni, G. Feuillet, J. Bleuse, and F. Donatini, J. Appl. Phys, 101, 063522 (2007)
7. В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко, А.А. Шепель, ФТП, 45, 7, 908-915 (2011)
8. R. Passler, Phys. Stat. Sol., (b), 216, 975, (1999)
9. E. Molva, J. P. Chamonal, J.L. Pautrat, Phys. Stat. Sol., (b), 109, 635, (1982)
10. J.M. Francou, K. Saminadayar, and J.L. Pautrat, Phys. Rev. B, 41, 12035 (1990)
11. H. Tews, H. Venghaus, and P. J. Dean, Phys. Rev. B 19, 5178 (1979)