

## ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТРАВЛЕНИХ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe НА ПРОЦЕСИ ЕКСИТОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

П. М. Ткачук<sup>1</sup>, В. І. Ткачук<sup>1</sup>, С. В. Мельничук<sup>1</sup>, М. В. Курик<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

<sup>2</sup>Інститут фізики НАН України, пр. Науки 46, Київ, 03028, Україна  
(Отримано 24 січня 2005 р.)

При оптичному збудженні орієнтованих монокристалів CdTe, що містять домішку хлору внаслідок травлення поверхні у бром-метанолі, спостерігається випромінювання за краєм фундаментального поглинання, зумовлене процесами розсіювання електрон-діркових станів LO-фононами. Електронна структура приповерхневого шару монокристалів ідентифікується на основі дослідження двофононного поглинання світла. Особливості спектрів ІЧ-поглинання відповідають правилам відбору в точці зони Бріллюена (ЗБ) зниженої симетрії порівняно з Г-мінімумом. Утворення розсіюючих фононів пояснюється непрямыми переходами в Г-мінімум с-зони електронів із домішкової донорної зони, асоційованої з рівнями хлору, розміщеними в X-точці ЗБ. Визначені механізми одно- і двофононного розсіювання екситонних станів з урахуванням правил відбору коливних мод для двох орієнтацій поверхні монокристалів.

**Ключові слова:** CdTe, зона Бріллюена, ІЧ-поглинання, фонон, екситон, фотолюмінесценція.

PACS number(s): 71.55.–i

### I. ВСТУП

Операція травлення поверхні є важливим етапом технологічного процесу, від якого можуть залежати остаточні параметри приладів, створюваних на основі напівпровідникових матеріалів, зокрема телурид кадмієвих детекторів ядерного випромінювання [1]. Дія травника часто супроводжується порушенням стехіометрії поверхневого шару.

Виявлене у [2] випромінювання поза краєм фундаментального поглинання телуриду кадмію пов'язувалося з наявністю домішки хлору внаслідок травлення кристалів бром-метаноловим травником (використання моделі “non-Г-center” [3]). Аналіз позакрайової фотолюмінесценції (ПФЛ) [3] показав очевидну кореляцію між енергетичним розташуванням елементарних смуг випромінювання й розташуванням піків “тонкої” структури краю поглинання спеціально легьованого CdTe [4]. Указана кореляція дає змогу пояснити природу ПФЛ адекватно інтерпретації експериментальних результатів, отриманих у праці [4], де для екситонних піків поглинання на фоні континууму розглянуто можливість утворення екситон-фононних комплексів (ЕФК) або непрямих переходів у позацентровий мінімум екситонної зони.

У [5] досліджено іншу, ніж у [2], структуру ПФЛ, унаслідок чого на основі моделі “non-Г-center” визначено деякі закономірності утворення кінцевих екситонних станів у результаті LO-фононного розсіювання екситонного резонансу, екситон-домішкових комплексів (ЕДК) та вільних носіїв заряду. Проте проблему екситон-фононної взаємодії не можна вважати розв'язаною, оскільки досі немає усталених поглядів щодо електронної структури поверхні, яка визначає

особливості протікання процесів анігіляції носіїв заряду.

Метою нашої статті є вивчення електронної структури приповерхневого шару травлених монокристалів CdTe та визначення нових особливостей її впливу на процеси випромінювання екситонів.

### II. ХАРАКТЕРИСТИКА ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Спеціально нелеговані монокристали CdTe (*p*- і *n*-типу провідності) з низьким рівнем залишкових електрично активних домішок ( $N_D = 6.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_A = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) отримували з розплаву методом Бріджмена. Після термообробки в рідині Cd+CdTe (рідиннофазна екстракція) зразки характеризувалися електронною провідністю та зниженою концентрацією акцепторів ( $N_A = 5.0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  [6]). Методики термообробки монокристалічних платівок, орієнтування зразків паралельно площинам (110) і (111) та контролю досконалості кристалічної структури описані в працях [5, 6]. Густина дислокацій в екстрагованих зразках становила  $< 10^4 \text{ см}^{-2}$ , густина включень другої фази не перевищувала  $5.0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ .

Топограми по схемі Берга–Баррета для вихідного CdTe високої якості (без включень другої фази (Te)) характеризувались чіткими, невикривленими дублетними лініями. Поява темних плям на лініях  $\text{Cu } K_\alpha$ -дублета для екстрагованих зразків та їх викривлення зв'язувалося із включеннями Cd та деформаціями кристалічної ґратки в ділянці преципітатів. У спектрах низькотемпературної ФЛ таких кристалів з'являється лінія з максимумом при 1.5870 eV [7].

Результати дослідження стану травленої у бром-метанолі поверхні платівок методом ожеспектроскопії [5] показали високу концентрацію домішки хлору ( $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). У зв'язку з цим цікавим видається вивчення особливостей електронної структури приповерхневого шару різними методами, зокрема оптичними.

У нашій роботі для вимірювання ІЧ-спектрів поглинання застосовували метод фур'є-спектрометрії, у якому отримання спектрів відбувається у два прийоми: спочатку з допомогою інтерферометра Майкельсона реєструється інтерферограма досліджуваного випромінювання, а потім з допомогою її фур'є-перетворення обчислюється спектр.

Установка складалася з фур'є-спектрометра IFS-113v, комп'ютера з програмним забезпеченням. Роздільна здатність при вимірюванні спектрів поглинання становила  $0.03 \text{ см}^{-1}$ .

Для дослідження процесів ІЧ-поглинання світла необхідно використовувати зразки з найнижчим вмістом дрібних домішок, оскільки, по-перше, такі домішки змінюють фононний спектр і порушують правила відбору, а, по-друге, у процесі фотойонізації вони можуть давати лінійчатий спектр, який накладається на спектр ґратки. У зв'язку з цим використовували тонкі ( $\sim 200 \text{ мкм}$ ) травлені зразки (111)- і (110)-CdTe, очищені від дрібних акцепторних домішок методом рідиннофазної екстракції.

Спектри ФЛ поверхні досліджуваних зразків збуджували при 4.2 К випромінюванням He-Ne лазера з густиною потужності  $10 \text{ мВт/см}^2$ . Методика вимірювання описана в [2].

### III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### A. Електронна структура травлених монокристалів

Тонка структура спектра ІЧ-поглинання (111)-CdTe в ділянці  $180\text{-}300 \text{ см}^{-1}$  складається з великої кількості піків, розшифровка яких потребує додаткових даних (з дослідження непружного розсіювання нейтронів, температурних залежностей ІЧ-

поглинання тощо). Водночас для (110)-CdTe спостерігаються окремі домінуючі піки (рис. 1), результати розшифровки яких занесено в таблиці 1.

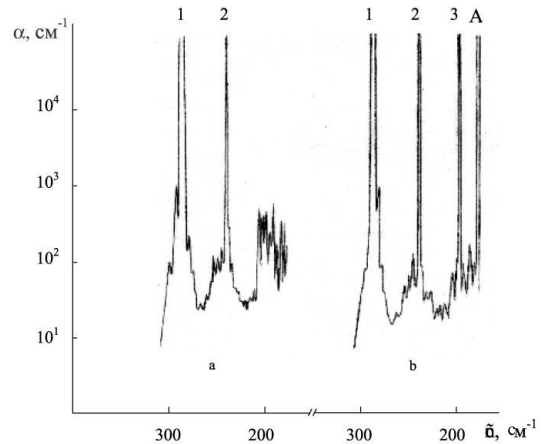


Рис. 1. Спектр оптичного поглинання екстрагованих монокристалів CdTe з травленою поверхнею. Товщина зразків — 200 мкм, травник — бром-метанол. Екстракція: газофазна (а), рідиннофазна (б).  $T = 300 \text{ К}$ .

Подані у таблиці 1 комбінації значень енергій фононів не узгоджуються з відомими правилами відбору для двофононних процесів поглинання світла ґраткою типу сфалериту у випадку Г точки зони Бріллюена, де є дозволеними тільки три комбінації:  $2LO$ ,  $TO + LO$  і  $2TO$ . При цьому слід зазначити, що для поверхні (110)  $LO$ -фонони не повинні входити в комбінації, оскільки вони є забороненими (правила відбору для орієнтованих поверхонь платівок розглядаються нижче). Урахування додаткового правила відбору мусить давати тільки одну лінію обертоноу — синглет  $2TO$  (Г). Водночас спостерігається кілька домінуючих ліній — 1, 2 і 3. Такі особливості спектрів двофононного ІЧ-поглинання відповідають точкам X або L зони Бріллюена [8], оскільки без урахування додаткового правила відбору комбінації  $2TO$ ,  $TO + LA$ ,  $TO + TA$ ,  $TO + LO$ ,  $LO + LA$ ,  $LO + TA$ ,  $LA + TA$ ,  $2TA$  є дозволеними для точки X, а комбінації  $2TO$ ,  $TO + LA$ ,  $TO + TA$ ,  $TO + LO$ ,  $2LO$ ,  $LO + LA$ ,  $LO + TA$ ,  $2LA$ ,  $LA + TA$ ,  $2TA$  дозволені для точки L.

Індекс лінії	Енергія лінії, $\text{см}^{-1}$	Комбінація	Сумарна енергія, $\text{см}^{-1}$
1	328.5*	$TO + LO$	290
	290.5	$2TO$	242
2	288.5*	$LO + LA$	200
	242.5	$TO + LA$	193
3	249.5*	$LO + TA$	187
	200	$TO + TA$	
A	190	$2TO - LA$	
C	181.5	$TO + LA - TA$	

Таблиця 1. Ідентифікація домінуючих піків для тонкої структури ІЧ-поглинання екстрагованих платівок (110)-CdTe.

Примітка: 1)  $LO = 183.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $TO = 145 \text{ см}^{-1}$ ,  $LA = 97 \text{ см}^{-1}$ ,  $TA = 55 \text{ см}^{-1}$ ; 2) дво- і трифононні процеси позначено відповідно цифрами й літерами; 3)\* слабо виражена або відсутня лінія згідно з правилами відбору для поверхні даної орієнтації.

Отже, для травлених монокристалів CdTe особливості спектра двофоновного поглинання квантів світла відповідають точкам зони Бріллюена нижчої симетрії порівняно з вихідним CdTe, тобто електронна структура приповерхневого шару та основної матриці суттєво відрізняються. При цьому симетрія ґратки приповерхневого шару узгоджується із симетрією "non-Г-center", асоційованого з домішкою хлору.

**В. Особливості екситонної ФЛ, зумовлені взаємодією з акустичними фононами**

Типові спектри ФЛ зображені на рис. 2. Спектр ФЛ вихідного (110)-CdTe *p*-типу провідності (рис. 2, а) характеризується домінуванням лінії  $x_1$  при 1.5906 еВ, природа якої пояснюється [1,5] випромінюванням екситонів, зв'язаних на нейтральних акцепторах  $A^0$ ,  $X$ . Енергетичне положення максимумів та інтерпретаційне позначення інших супутніх ліній ( $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  і  $n$ ) показано в таблиці 2.

У випадку вихідного та екстрагованого (111)-CdTe (рис. 2, криві 1 і 2) спостерігаються досить широкі

лінії (напівширина 4.5 меВ), проте можна стверджувати, що тут не проявляються екситони поверхневого типу, оскільки у спектрах відбивання немає відповідних резонансних структур.

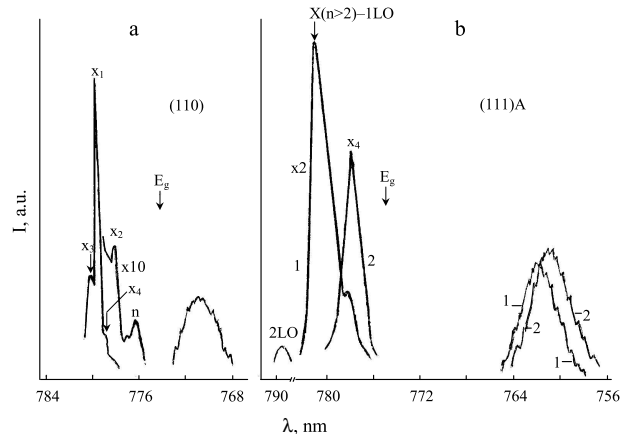


Рис. 2. Спектри фотолумінесценції орієнтованих кристалів CdTe, поверхня яких протравлена у бром-метанолі.  $T = 4.2$  К. а — вихідний (110)-CdTe; б — вихідний (111)-CdTe до (1) і після (2) екстракційного відпалу.

Умовне позначення ліній ФЛ	Інтерпретаційне позначення	$E_{max}$ , еВ	Інтерпретація за результатами деконволюції
$n_{\infty}$	$(e-h)$	1.6040	$E = E_g$
$x_5$	$D^+, X$	1.5870	$E = E_X - E_b$
$x_3$	$A^0, X$	1.5894	-/-/-
$x_4$	$D^+, X$	1.5920	-/-/-
$x_2$	$D^0, X$	1.5936	-/-/-
$x_5''$		1.6267	$E_2 = E^{x_5} + 2\hbar\omega_{LO} - \Delta E$
$x_3''$		1.6291	$E_3 = E^{x_3} + 2\hbar\omega_{LO} - \Delta E$
$x_4''$		1.6317	$E_4 = E^{x_4} + 2\hbar\omega_{LO} - \Delta E$
$n'_{\infty,h}$		1.6228	$E_1 = E^{x_{\infty}} + 2\hbar\omega_{LO} - \Delta E'$
$n'_{\infty,e}$		1.6255	$E_2 = E^{x_{\infty}} + 2\hbar\omega_{LO} - \Delta E''$

Таблиця 2. Енергетичне положення елементарних (гауссових) смуг ПФЛ для зразка (111)-CdTe після рідиннофазної екстракції.

Примітка:  $E_b$  — енергія зв'язку екситона;  $\hbar\omega_{LO} = 0.0216$  еВ;  $\Delta E = 3.5$  меВ;  $\Delta E' = 2.8$  меВ;  $\Delta E'' = 0.7$  меВ.

З іншого боку, така особливість спектрів ФЛ може зумовлюватися екситон-фононою взаємодією. У цьому аспекті для вихідного (111)-CdTe слід урахувати високу досконалість кристалічної структури [5]. Відсутність взаємодії акустичних фононів з дефектами кристалічної ґратки забезпечує високий рівень їх взаємодії з екситонами, у результаті чого відбувається дисоціація зв'язаних електрон-діркових станів, що підтверджується наявністю двох фононних повторень (рис. 2, б) сильно збудженого екситонного резонансу.

Слід зазначити, що явище дисоціації вільного екситона, який перебуває у збудженому стані, відповідає даним [9], де розраховано функції екситон-фононної взаємодії для перших трьох рівнів водневоподібного спектра екситонів у кристалах CdS. У роботі показа-

но, що зі збільшенням номера рівня тривалість життя екситонного збудження різко зменшується. При цьому важливим чинником слід уважати зміщення максимуму екситон-фононної взаємодії в бік малих значень хвильового вектора коливань ґратки.

Лінія  $x_4$ , яка на кривій 1 спостерігається у вигляді сходинки, проявляється у структурі ПФЛ на рівні шумів, що може також свідчити про дисоціацію цього ЕДК.

Для екстрагованого (111)-CdTe передусім необхідно враховувати погіршення порівняно з вихідним (111)-CdTe структурної досконалості внаслідок появи преципітатів Cd і зв'язаних з ними локальних напруг кристалічної ґратки (підтверджується аналізом X-топограм, у спектрах ФЛ появляється лінія  $x_5$ ).

У зв'язку з погіршенням структурної досконалості повної дисоціації ЕДК не відбувається, проте дисоціє стан екситонного резонансу, що пояснюється впливом великої кількості  $V_{Te}$  ( $> 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [6]).

### С. Особливості екситонної ФЛ, зумовлені взаємодією з ЛО-фононами

Спектри ФЛ досліджуваних кристалів мають важливу особливість: поза краєм фундаментального поглинання телуриду кадмію спостерігається досить інтенсивна ПФЛ, докладний аналіз структури якої, залежно від технологічних чинників, ми провели в праці [5]. У таблиці 2 подано результати застосування методу деконволюції для зразка (111)-CdTe, очищеного методом рідиннофазної екстракції.

На відміну від результатів досліджень плівок телуриду кадмію, легованого йодом [10], спостерігаємо досить інтенсивну ПФЛ, що пояснюється утворенням “непрямої” зони домішкових рівнів хлору. У праці [10] враховано поглинання ґраткою ЛО-фононів, проте відношення ймовірності їх випромінювання до ймовірності поглинання визначається множителем  $\exp(\hbar\omega/kT)$ , який при гелієвих температурах дорівнює  $\sim 10^{23}$ . У зв'язку з цим позакрайова ФЛ була дуже слабкою, що вимагало застосування спеціальної апаратури.

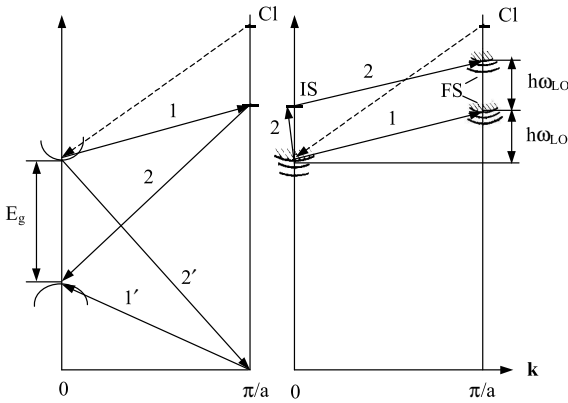


Рис. 3. Схематичні діаграми для ілюстрації механізмів розсіювання електрон-діркових станів в оптично збуджених монокристалах CdTe з домішкою хлору: а — процес в одночастинному наближенні без урахування електрон-діркової взаємодії. 1(1') — розсіювання електрона (дірки) з утворенням FS-стану, що містить у собі дірку (електрон) з  $k \approx 0$  і електрон (дірку) з  $k' = \pi/a$ ; 2(2') — випромінювальні переходи; б — одно- (1) і двофоновий (2) процеси розсіювання екситон-домішкових комплексів; орієнтація поверхні кристалів: 1 — (110); 2 — (111). Проміжні стани при однофоновому розсіюванні екситонів заборонені правилами відбору фононних мод. Пунктиром позначено непрямої перехід електрона з позацентрової домішкової зони рівнів хлору в  $\Gamma$ -мінімум дозволеної зони.

У праці [5] на основі відомих теоретичних розробок для непрямих оптичних переходів припускається про-

тікання електронних процесів за схемою *екситон+ЛО-фонон*  $\rightarrow$  *IS-стан*  $\rightarrow$  *екситонний FS-стан*. Застосування цієї схеми для зв'язаних і вільних екситонів з урахуванням закону зберігання імпульсу й енергії дає величину екситонної енергії віддачі

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2M} = E_{x,n}^{\text{ex}}(k) + \hbar\omega_{LO} - E_{x',n'}^{\text{ex}}(k'), \quad (1)$$

яка дорівнює нулеві, якщо  $k \approx k' \approx 0$ , або  $\approx 3.5 \text{ meV}$ , якщо  $k \approx 0$  і  $k' = \pi/a$  (тут  $M = m_h + m_e = 0.466 m_0$ ,  $a = 6.48 \text{ \AA}$ ).

Процеси, зумовлені ЛО-розсіюванням вільних носіїв заряду з наступною їх анігіляцією (міжзонна рекомбінація), протікають за подібною схемою без урахування екситонних аспектів. Слід зазначити, що використана тут розрахункова енергія віддачі становить величину 0.7 меВ для електрона і 2.8 меВ для дірки.

Згідно з даними таблиці 2 та відповідно до виразу (1) природа всіх елементарних смуг, що формують інтегральний спектр ПФЛ (за виключенням розсіювання вільних дірок і електронів), пояснюється утворенням кінцевих екситонних станів у X-точці ЗБ (рис. 3, б).

### Д. Механізми одно- і двофонованого розсіювання екситонних станів

Важливою особливістю протікання електронних процесів при оптичному збудженні кристалів є наявність одно- та двофонованого механізмів розсіювання екситон-домішкових комплексів (рис. 3, б).

Усі кінцеві екситонні стани у структурі ПФЛ є результатом “непрямого” екситонного розсіювання. Звідси виходить, що вказані в [11] правила відбору фононних мод, згідно з якими для поверхні (110) ЛО-моди є забороненими, не стосуються фононів на межі зони Бриллюена. З іншого боку, другий фонон при двофонованій взаємодії характеризується хвильовим вектором  $k \approx 0$ , тобто спостерігається утворення проміжного екситонного стану. Для таких фононів у випадку поверхні (110) вступає в силу правило відбору, що й зумовлює однофонованний процес розсіювання екситон-домішкових комплексів.

Очевидно, що для площини (111) однофонованний механізм ЛО-розсіювання екситонного резонансу ( $n > 2$ ) зумовлений (рис.3, б) відсутністю проміжного стану, що пояснюється його дисоціацією в результаті вказаного у праці [9] ефекту сильної екситон-фононної взаємодії при  $k \approx 0$ .

## IV. ВИСНОВКИ

1. За результатами дослідження двофонованних процесів ГЧ-поглинання світла, електронна структура приповерхневого шару протравлених у бром-метанолі монокристалів CdTe відповідає точці зони Бриллюена зниженої симетрії порівняно з  $\Gamma$ -мінімумом, тобто

відбувається узгодження симетрії ґратки приповерхневого шару й симетрії “non- $\Gamma$ -center”, асоційованого з домішкою хлору.

2. Основні закономірності електронних процесів в оптично збудженому приповерхневому шарі травлених монокристалів CdTe пояснюються  $LO$ -фононним розсіюванням екситонних станів, що приводить до утворення прямих ( $\mathbf{k} \approx 0$ ) і непрямих ( $\mathbf{k} \approx \pi/a$ ) екси-

тонних зон у проміжних та кінцевих станах відповідно. При цьому встановлено:

1. Висока інтенсивність ПФЛ зумовлюється утворенням домішкової зони, асоційованої з рівнями хлору в  $X$ -точці зони Бріллюена.

2. Структура ПФЛ визначається, залежно від орієнтації поверхні, одно- або двофононним  $LO$ -розсіюванням вільних і зв'язаних носіїв заряду.

- 
- [1] K. R. Zanio, *Semiconductors and semimetals*, 13 (Academic press, New York, San Francisco, 1978).
- [2] P. N. Tkachuk, V. I. Tkachuk, N. D. Korbutjak *et al.*, *J. Cryst. Growth* **184/185**, 536 (1998).
- [3] G. W. Iseler, J. A. Kafalas, A. J. Strauss, *Solid State Commun.* **10**, 619 (1972).
- [4] М. А. Абдуллаев, С. И. Кохановский, О. С. Кошуг, Р. П. Сейсян, *Физ. техн. полупр.* **23**, 1160 (1989).
- [5] П. Н. Ткачук, В. И. Ткачук, Н. Д. Раранский, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 12 (2003).
- [6] А. В. Савицкий, П. Н. Ткачук, В. И. Ткачук, *Неорг. матер.* **28**, 2365 (1992).
- [7] В. І. Ткачук, *Наук. вісн. Чернівецького ун-ту, фізика, електроніка*, вип. 133 (Вид. ЧНУ, Чернівці, 2002).
- [8] Ю. И. Уханов, *Оптические свойства полупроводников*, под ред. В. М. Тучкевича (Наука, Москва, 1977).
- [9] К. Ю. Зенкова, Б. М. Ніцович, О. В. Дерев'янчук, *Наук. вісн. Чернівецького ун-ту, фізика, електроніка*, вип. 86 (Вид. ЧНУ, Чернівці, 2002), с. 16.
- [10] J. Lee, N. C. Giles, *Phys. Rev. B.* **49**, 11459 (1994).
- [11] P. M. Amirtharay, F. H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 789 (1984).

#### EFFECT OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE ETCHED CdTe SINGLE CRYSTALS ON THE EXCITON RADIATION PROCESSES

P. M. Tkachuk<sup>1</sup>, V. I. Tkachuk<sup>1</sup>, S. V. Mel'nychuk<sup>1</sup>, M. V. Kurik<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Fedkovych National University of Chernivtsi,*

*2 Kotsyubinskyi St., Chernivtsi, UA-58012, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute for Physics, National Academy of Science of Ukraine,*

*46, Nauka Ave., Kyiv, UA-03028, Ukraine*

Under optical excitation the structure of the radiation beyond fundamental absorption of the orientated CdTe single crystals caused by  $LO$ -phonon scattering processes of the electron-hole states is observed. Crystals have been doped with impurity of Cl as a result of the surface preparing by etching in Br-methanol. Electronic structure of the single crystals surface layer is identified on the basis of two-phonon radiation absorption investigation. Peculiarities of the IR-spectra are in accordance with the modes selection rules in the point of Brillouin zone (BZ) characterized by lower symmetry than  $\Gamma$ -minimum. The formation of the scattering phonons is explained by electronic undirect transitions into conduction band  $\Gamma$ -minimum from impurity band associated with Cl levels in  $X$  point of BZ. Taking into account the modes selection rules the one and two phonon scattering mechanisms for two crystals surface orientations are determined.