

Ю.С. Громовий, Л.В. Рашковецький, С.В. Пляцко

## Низькотемпературне осадження плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ лазерним розпорощенням та їх фізичні властивості

*Інститут фізики напівпровідників ім.В.Є.Лашкарьова НАН України, Київ, Україна*

Плівки  $CdZnTe$ , вирощені методом модульованого ІЧ-лазерного осадження при температурі підкладок  $T_{sub} \leq 120$  °C з відповідних джерел на орієнтованих монокристалічних підкладках Si, GaAs, InSb в однакових технологічних умовах і в одному технологічному циклі. Досліджувалися морфологія поверхні та спектри низькотемпературної фотолюмінесценції ( $T = 4,2$  К) в діапазоні енергій від 1,70 до 1,30 еВ. Спектри люмінесценції проаналізовано і представлено з трьох різних енергетичних областей: від 1,70 еВ до 1,60 еВ з емісією екситонів, від 1,60 еВ до 1,55 еВ переходами донор-акцептор (DAP) та областю А – центрів від 1,55 до 1,40 еВ. Наявність в спектрах низькотемпературної фотолюмінесценції смуг вільного екситону, екситонів на нейтральному акцепторі та нейтральному донорі і їх фонних повторень на плівках  $CdZnTe/InSb$  засвідчує високу структурну досконалість, притаманну матеріалам детекторної якості, зі складом, відповідним джерелу  $CdZnTe$ .

**Ключові слова:** пасивуючі покриття, телурид кадмію, тонкі плівки, лазерна епітаксія, низькотемпературна фотолюмінесценція.

*Подано до редакції 20.07.2021; прийнято до друку 28.02.2022.*

### Вступ

Бінарні напівпровідники  $CdTe$  та тверді розчини на їх основі становлять значний інтерес для створення детекторів інфрачервоного випромінювання, перетворювачів сонячної енергії включно з тандемними сонячними елементами, детекторів  $\gamma$ - і рентгенівського випромінювання [1-5], а також в якості буферних напівізолюючих плівок при формуванні гетероструктур та пасивуючих покриттів гетероструктур на основі вузькощілинних напівпровідників. Дотепер велика зацікавленість була зосереджена на монокристалічних детекторах  $CdZnTe$ , однак існують певні труднощі при виготовленні ідеального монокристалічного об'ємного матеріалу  $CdZnTe$  для отримання кристалів достатньо високої оптичної якості з задовільними електрофізичними властивостями. Тому для отримання однорідних і відносно недорогих однорідних матеріалів великої площі в останні роки

було розроблено плівкові технологічні методи росту твердих розчинів  $CdZnTe$ . Окрім того, інтерес до плівок  $CdZnTe$  також викликаний можливістю створення на їх основі квантових точок для спінових і квантових інформаційних систем з характерним часом релаксації спіна [6.]. Існують різні методи отримання плівок  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ : молекулярно-променева епітаксія [7-8], електроосадження [9], сублимація в закритому просторі [10], лазерна абляція [11], гаряча стінка [12], металоорганічне хімічне вакуумне осадження (MOCVD) [13] та магнетронне розпорощення [14, 15].

Основна задача цієї роботи полягала у вивченні можливості перспективного використання ІЧ-лазерних методів осадження багатокомпонентних напівпровідникових джерел з низькою енергією дисоціації (атомізації), яка для твердих розчинів телуриду кадмію менша 1 еВ. У традиційних технологічних тонкоплівкових методах ця проблема є серйозною перешкодою і вимагає відносно високих (більше 120 °C) температур росту плівки, що призводить до відхилення від стехіометричного складу матеріалу вже в процесі росту.

## I. Експеримент

Плівки  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  вирощувалися в вакуумі  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  торг. з монокристалічних пластин із заданою концентрацією цинку, вирізаних із монокристалів  $\varnothing 40$ мм, вирощених вертикальним методом Бріджмена. Для усунення splashing ефекту і реалізації конгруентного випаровування застосовувалася геометрія X-Y сканування сфокусованого інфрачервоного лазерного випромінювання без перекриття зон розпорощення.

Спектральна область лазерного випромінювання була значно нижче краю власного поглинання  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $h\nu \ll E_g$ ). Дискретність і час розпорощення в кожній точці джерела задавалося виходячи з поставленої задачі. Температура підкладок контролювалася в процесі росту і не перевищувала  $120^\circ C$ .

Плівки осаджували на монокристалічні підкладки орієнтації (111) – Si, GaAs та (001) InSb, які мають різні постійні ґратки і коефіцієнти термічного розширення.

## II. АСМ дослідження морфології плівок

Морфологія поверхні плівок однакової товщини ( $h = 2,5 \mu m$ ), вирощених в одному технологічному циклі лазерної епітаксії на підкладках з різною постійною ґратки, але з однаковою кристалографічною орієнтацією, досліджена методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). Кремнієві зонди мали номінальний радіус кривизни вістря до 10 нм. З детального аналізу топології осаджених плівок встановлено, що в залежності від постійної ґратки підкладок формується різний рельєф поверхні, а параметри поверхні більш чутливі не стільки до товщини плівки, як до матеріалу підкладки (рис. 1). Осадженим плівкам на неузгоджених підкладках характерна, на відміну від монокристалічних плівок  $CdZnTe/InSb$ , нанокристалічна структура з різними не тільки розмірами і шорсткістю, а й різною кристалічною структурою, яка формується з переходом від двовимірного росту до нанокластерних структур.

## III. Низькотемпературна фотолюмінесценція

Детальні дослідження низькотемпературної фотолюмінесценції (НФЛ) проводилися в спектральній області 1,3 – 1,7 еВ при температурі 4,2 К. Збудження здійснювалося аргоним лазером на довжині хвилі  $\lambda = 488,0$  нм.

Головну увагу було приділено дослідженню поведінки ліній НФЛ в трьох характерних спектральних областях люмінесценції - зв'язаного екситона (на нейтральному акцепторі  $A^0X$  і на нейтральному донорі  $D^0X$ ), донорно-акцепторної емісії (DA) і в низькоенергетичній області - (A центри). Всім плівкам характерна наявність екситонної області складної структури, але різної інтенсивності в залежності від типу підкладки (рис. 1). Найбільш інтенсивною є екситонна область у плівок, отриманих на напівпровідникових підкладках з близькими значеннями постійних ґратки.

Однак структурування екситонної смуги спостерігається тільки на плівках, вирощених на підкладках (001) InSb. Форма екситонної смуги в плівках на інших підкладках розширена, і відповідає нанокристалічній структурі.

Відповідно до положення та інтенсивності екситонних смуг на нейтральному акцепторі  $A^0X$  ( $h\nu = 1,6305$  еВ) і донорі  $D^0X$  ( $h\nu = 1,6355$  еВ) в вихідному кристалі (рис. 2) і плівках  $CdZnTe/InSb$  можна судити про те, що концентрація мілких донорів в кристалі вища, ніж в отриманих плівках, оскільки  $(A^0X/D^0X)_{кр} < (A^0X/D^0X)_{пл}$ . Визначена  $E_g$  отриманих плівок в порівнянні з  $E_g$  джерела показала незначну відмінність в ширині забороненої зони ( $E_g \approx D^0X + 0,0128 \approx 1,6483$  еВ), що є підтвердженням конгруентності випаровування мішені-джерела лазерним ІЧ випромінюванням. Окрім того, в короткохвильовій області спектру спостерігаються поперечні та поздовжні поляритонні гілки ( $X_T = 1,6377$  еВ,  $X_L = 1,639$  еВ) вільного екситону FE та їх фононні повторення ( $X_T - 1LO = 1,6170$  еВ та  $X_L - 1LO = 1,6192$  еВ) та смуга збудженого стану

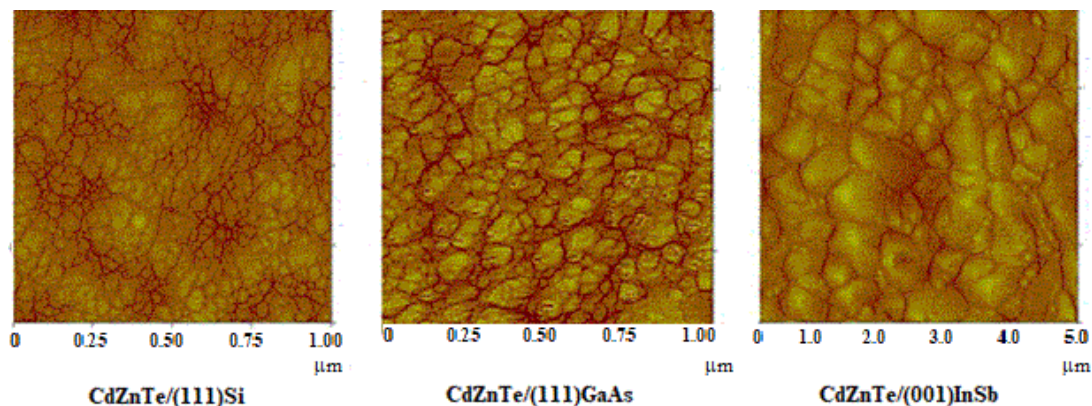
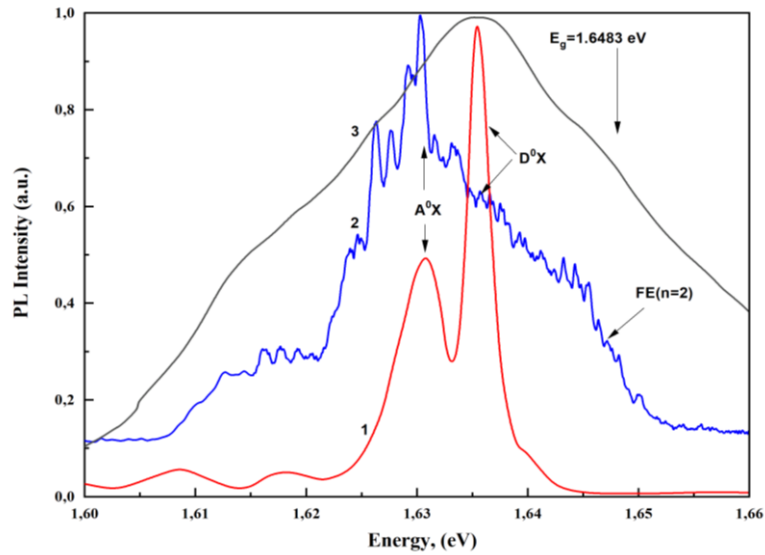
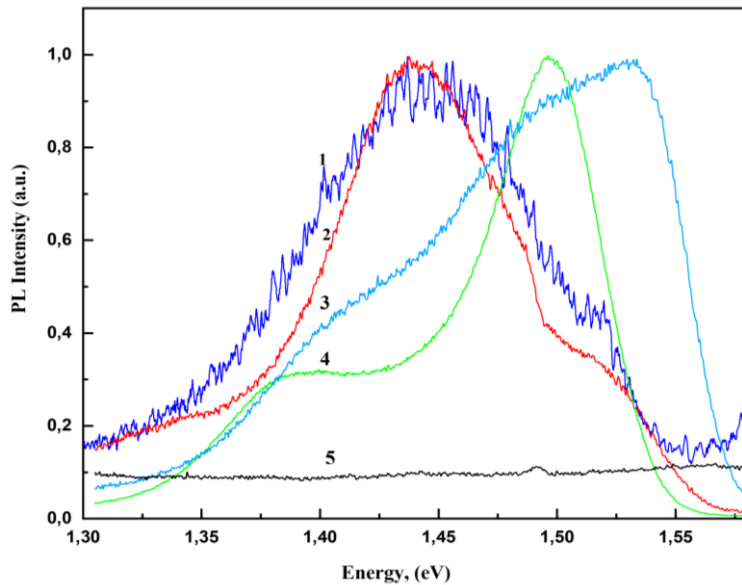


Рис. 1. АСМ морфологія поверхні плівок  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  на підкладках Si, GaAs і InSb.



**Рис. 2.** Екситонна область НТФ плівок  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  при температурі  $T = 4,2$  К. 1 - кристал мішень-джерело  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ; 2 - плівка  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  на підкладці InSb; 3 - плівка  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  на підкладці GaAs.



**Рис. 3.** Спектральна залежність НФЛ в області зона – акцепторних (ВА), донорно-акцепторних пар (DAP) та А-центрів: 1 - кристал мішень-джерело  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ; 2 -  $Cd_{1-x}Zn_xTe/GaAs$ ; 3 -  $Cd_{1-x}Zn_xTe/(111)Si$ ; 4 -  $Cd_{1-x}Zn_xTe/(001)Si$ , 5 -  $Cd_{1-x}Zn_xTe/InSb$ .

вільного екситону  $FE(n=2) = 1,6470$  eВ з фоновим повторенням  $(FE(n=2)-ILO) = 1,6263$  eВ. Розщеплення в  $CdZnTe$  між поляритонними гілками становить близько 2 меВ.

Слід також зазначити, що наявність в екситонній спектральній області складної структури смуг і особливо  $FE(n=2)$  та  $(FE(n=2)-ILO)$  є свідченням структурної досконалості вирощених плівок, на відміну від плівок на підкладках-супутниках GaAs та Si, де екситонна область випромінювальної рекомбінації проявляються вкрай слабо і є неструктурована.

Низькоенергетична область спектру – DA + ВА (1,55 - 1,6 eВ) випромінювання, область DAP – 1,5-1,55 eВ) та А-центрів – 1,4 - 1,5 eВ найбільш інтенсивно проявляються на монокристалічних підкладках GaAs та Si. На рис. 3

видно, що смуги цієї спектральної області є інтенсивними, широкими і не структурованими, що ускладнює їх інтерпретацію з одного боку, але з іншого вказує на наявність дефектів однієї і тієї ж природи різної концентрації.

На напівпровідникових підкладках InSb випромінювання в цій спектральній області відсутнє, що свідчить про значно меншу концентрацію відносно глибоких донорних та акцепторних центрів в  $CdZnTe$  та випромінювальних центрів в області інтерфейсу гетеропари (ГП)  $CdZnTe-InSb$ , що можна пояснити практично співпадінням їхніх кристалічних структур і постійних ґраток ( $a_{InSb} = 6,479$  Å,  $a_{CdTe} = 6,477$  Å). Розрахунки показують, а НФЛ підтверджує, що очікувана густина станів на межі ГП InSb–CdTe не повинна перевищувати величину  $N_s = 6,2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ . У всіх інших випадках плівки

CdZnTe/Si(GaAs) змінюють свою морфологію від аморфної до полікристалічної з різною величиною кристалітів. Не виключена також і аморфна фаза на міжкристалічних межах. Тому області - DA+BA, DAP і А-центрів випромінювання обумовлені також і наявністю рекомбінаційних каналів міжкристалічних меж різної природи.

## Висновок

На основі проведених досліджень показано, що при виконанні вимог щодо застосування методу ІЧ лазерної епітаксії, які визначаються теплофізичними властивостями напівпровідникового джерела і параметрами лазерного випромінювання, розроблений технологічний метод може бути застосовано для отримання досконалих плівок на основі твердих розчинів CdZnTe на різного типу підкладках при низьких температурах росту, що може бути застосовано для низькотемпературної пасивації

ІЧ- приймачів на основі HgCdTe, створення детекторів іонізуючого випромінювання та в тандемних (багатокаскадних) технологіях сонячних елементів. Встановлено, що плівкам CdZnTe, отриманим методом ІЧ-лазерного осадження на підкладках з близькими параметрами ґраток та коефіцієнтами температурного розширення, характерна висока структурна досконалість зі складом відповідним джерелу матеріалу при значно нижчих температурах осадження  $T_{\text{підкл}} < 120$  °С, що надає можливість отримання багатопарових структур з заданими властивостями і архітектурою і, тим самим сприяє вирішенню проблем в реалізації високоєфективних активних та пасивних елементів на їх основі.

**Громовий Ю.С.** - к.ф.-м.н., науковий співробітник;  
**Рашковецький Л.В.** - науковий співробітник;  
**Пляцко С.В.** - к.ф.-м.н., старший науковий співробітник.

- [1] S. Chander, M.S. Dhaka, Thin Solid Films 625, 131 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.052>.
- [2] S. Chander, A. Purohit, S.L. Patel, M.S. Dhaka, Phys. E. 89, 29 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.02.002>.
- [3] S. Chander, M.S. Dhaka, Sol. Energy 150, 577 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.013>.
- [4] G.Q. Zha, Y. Lin, D.M. Zeng, T.T. Tan, W.Q. Jie, Appl. Phys. Lett. 106, 062103 (2015); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4907973>.
- [5] H.Q. Le, J.L. Ducote, S. Molloy, Med. Phys. 37, 1225 (2010); <http://dx.doi.org/10.1118/1.3312435>.
- [6] C. Li, N. Murase, Chem. Lett., 34(1), 92 (2005); <https://doi.org/10.1246/cl.2005.92>.
- [7] X. Zhao *et al.*, Appl. Phys. Lett. 105(25), 252101 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4904993>.
- [8] C.L. Littler, B.P. Gorman, D.F. Weirauch, P.K. Liao, H.F. Schaake, J. Electron. Mater. 34, 768 (2005); <https://doi.org/10.1007/s11664-005-0018-4>.
- [9] M. Basol, V.K. Kapur, M.L. Ferris, J. Appl. Phys. 66, 1816 (1989); <https://doi.org/10.1063/1.344353>.
- [10] S.N. Alamri, Phys. Status Solidi (a) 200, 352 (2003); <https://doi.org/10.1002/pssa.200306691>.
- [11] Aydinli, A. Compaan, G. Contreras-Puente, A. Mason, Solid State Commun. 80, 465 (1991); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(91\)90051-V](https://doi.org/10.1016/0038-1098(91)90051-V).
- [12] J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi, T. Shoji, J. Cryst. Growth 269, 419 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.05.054>.
- [13] H. Zhou, D. Zeng, S. Pan, Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel. Spectrom. etect. Assoc. Equip. 698, 81 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.nima.2012.09.024>.
- [14] Q. Huda; M.M. Aliyu; M.A. Islam; M.S. Hossain; M.M. Alam; M.R. Karim; M.A.M. Bhuiyan; K. Sopian; N. Amin, (IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference, (PVSC), 2013); <https://doi.org/10.1109/PVSC.2013.6744242>.
- [15] E. Yilmaz; R. Turan; A. Aktağ; Ali Akgöl, 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2011); <https://doi.org/10.1109/PVSC.2011.6186216>.

Yu.S. Gromovyi, L.V. Rashkovetskyi, S.V. Plyatsko

## Low-Temperature Deposition of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te Layers by Laser Sputtering and their Physical Properties

*V. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [rashlv@ukr.net](mailto:rashlv@ukr.net)*

CdZnTe films were grown by the method of modulated infrared laser deposition at a substrate temperature  $T_{\text{sub}} \leq 120^{\circ}\text{C}$  from appropriate sources on oriented single-crystal substrates Si, GaAs, InSb in the same technological conditions in one technological cycle. Surface morphology and spectra of low-temperature photoluminescence ( $T = 4.2\text{ K}$ ) in the energy range from 1.30 to 1.70 eV were studied. Luminescence spectra were analyzed and presented from three different energy regions: from 1.70 eV to 1.60 eV with exciton emission, from 1.60 eV to 1.55 eV by donor-acceptor transitions (DAP) and region A-centers from 1.55 to 1.40 eV. The presence in the low-temperature photoluminescence spectra of free exciton bands, excitons on the neutral acceptor and neutral donor, and their phonon replicas on CdZnTe/InSb films testifies to the high structural perfection inherent in materials of detector quality with composition corresponding of the CdZnTe-target.

**Keywords:** passivating coatings, cadmium telluride, thin films, laser epitaxy, low temperature photoluminescence.