

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ CdTe ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ОТЖИГЕ МЕТОДОМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ

Бабенцов В. Н., Рашковецкий Л. В., Сальков Е. А., Тарбаев Н. И.

Исследовано преобразование дефектов, обусловленных остаточными примесями Cu, Li, P в теллуриде кадмия p -типа.

Для анализа преобразования состояния примесей в решетке кристалла использованы профили распределения интенсивности излучения донорно-акцепторных ($D-A$) пар и экситонов, связанных на изолированных донорах и акцепторах (I_2 и I_1).

Стехиометрию кристаллов изменяли кратковременным отжигом в насыщенных парах кадмия или в вакуумированной ампуле при 600 °С. Контроль распределения избыточных кадмия и теллура в образце после отжига проводили рентгеновским микроанализатором.

Обнаружено, что в области фронта диффузии кадмия наблюдается трансформация спектра связанных экситонов, соответствующая реакции $Cu_{Cd} + Cd_i = Cu_j$. Кроме того, установлено, что интенсивность линии I_1 коррелирует по толщине кристалла с интенсивностью $D-A$ -полосы 850 нм.

Это доказывает, что в исследованных кристаллах CdTe остаточная медь является важной примесью, определяющей в зависимости от положения в решетке донорные или акцепторные уровни, а избыточный кадмий в излучательных переходах не проявляется.

Одной из проблем управления электрофизическими свойствами теллурида кадмия, технология получения которого до настоящего времени не достигла необходимой степени чистоты, является контроль содержания остаточных примесей и их взаимодействия с собственными дефектами. При этом уже на уровне концентраций $n, p = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и менее установление химической природы рекомбинационно-активных примесей является довольно трудной задачей, для решения которой может быть успешно использован метод анализа низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ). Этот метод является особенно плодотворным для исследования акцепторного состояния таких примесей в теллуриде кадмия, как элементы I группы (Li, Na, Cu, Ag), замещающие кадмий в катионной подрешетке, и элементы V группы (P, As), которые замещают теллур в анионной подрешетке [1].

Согласно принятой в литературе модели, в спектре низкотемпературной ФЛ акцепторные состояния проявляются в виде линий излучения связанных экситонов I_1 и в виде полос «краевой» донорно-акцепторной ($D-A$) эмиссии с участием тех же акцепторов.

Фактором, осложняющим контроль содержания акцепторных примесей в CdTe по ФЛ, является то, что положение линий связанных экситонов слабо чувствительно к такому параметру, определяющемуся индивидуальностью примеси, как энергия ионизации, а полосы $D-A$ -излучения в свою очередь часто перекрываются друг с другом, что также затрудняет идентификацию дефекта.

Оптимальным для фотолюминесцентного анализа примесно-дефектного состава являлось бы варьирование внешних условий для одновременного наблюдения в спектре ФЛ линий I_1 и полос $D-A$, связанных с одним и тем же акцептором. Подходящие условия наблюдения спектров ФЛ можно достичь, например, используя кратковременный термический отжиг в парах компонент полупроводникового

соединения. При этом, наблюдая за изменением интенсивностей всех имеющихся в исходном кристалле полос ФЛ при послойном удалении материала или по профилю скола, параллельного направлению диффузии компонент, можно получить информацию о взаимодействии собственных дефектов с остаточными примесями.

В данной работе проведено сравнительное исследование распределения по глубине кристалла интенсивностей линий I_1 , I_2 и полос $D-A$ -излучения. Примесно-дефектное состояние образца $CdTe$ изменялось в процессе кратковременного отжига при $600^\circ C$ в вакуумированной запаянной ампуле или в атмосфере насыщенных паров Cd при той же температуре.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала для исследований был использован монокристаллический специально не легированный теллурид кадмия p -типа проводимости. Образцы вырезались из одного монокристалла в виде плоскопараллельных пластин размером $4 \times 6 \times 1$ мм по плоскостям (111) , шлифовались и полировались химически в растворе брома в метаноле. Финишная толщина пластины составляла 0,8 мм. Для внедрения междоузельного Cd пластины отжигались в запаянной, предварительно вакуумированной кварцевой ампуле при избыточном давлении паров Cd при температуре $600^\circ C$. Атмосфера паров кадмия создавалась за счет навески металлического кадмия, находящегося в ампуле при той же температуре, что и образец $CdTe$. При этом давление насыщенных паров кадмия составляло величину $P_{Cd}^0 = 10^{-1}$ атм, что значительно превышало значение давления паров Cd , соответствующее поддержанию стехиометрического состава соединения $CdTe$ при $600^\circ C$ ($P_{Cd} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ атм) [2, 3]. Такие условия определяют создание в приповерхностной области образца состояния с отклонением от стехиометрии в сторону избытка кадмия и способствуют выпадению Cd в виде второй фазы.

Отжиг в вакуумированной запаянной ампуле без навески Cd проводился также при температуре $600^\circ C$. Такой отжиг создавал условия для выхода Cd из образца и образования вблизи поверхности слоя с отклонением от стехиометрии в сторону избытка Te . Для контроля вхождения Cd в образцы использовался метод рентгеновского микроанализа на установке JSXA-733 с пространственным разрешением 10 мкм.

После отжигов того и другого типов образцы быстро охлаждались. Кроме того, для контроля была сохранена пластина исходного, нетермообработанного материала из смежной области того же монокристалла.

Непосредственно перед измерениями отожженные и исходные пластины раскалывались по плоскости спайности $(1\bar{1}0)$, перпендикулярной плоскости пластины, и ФЛ впоследствии исследовалась по сколу.

Для возбуждения ФЛ использовалось излучение гелий-неонового лазера ЛГН-215 ($\lambda = 632.8$ нм), фокусируемое на образец в пятно диаметром 30 мкм, что и определяло пространственное разрешение по ФЛ. Излучение от образца анализировалось с использованием монохроматора МДР-23. Для получения профилей пространственного распределения ФЛ в заданном спектральном интервале образец, помещенный в гелиевый криостат, перемещался параллельно плоскости входной щели монохроматора с постоянной скоростью, так что облучаемое лазерным излучением место образца постоянно фокусировалось на щель спектрального прибора.

Такая методика позволяла исследовать преобразование различных дефектов структуры кристалла под влиянием градиента концентрации кадмия по толщине образца.

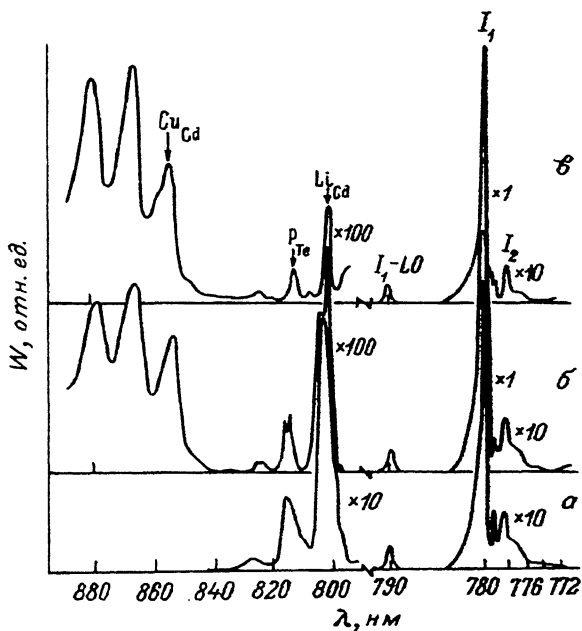


Рис. 1. Спектры ФЛ теллурида кадмия при 4.2 К.
 а — исходный, б — отжиг 1 ч в вакуумированной ампуле, в — отжиг 1 ч в парах Cd.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Отжиг в вакууме. В спектре ФЛ исходного кристалла доминировали краевая полоса $\lambda = 805$ нм ($D-A_1$) и в области экситонно-примесных комплексов — I_1 (779.9 нм), экситон, связанный на нейтральном акцепторе $A_1 - Li_{Cd}$ [1]. Линия I_2 (экситон, связанный на нейтральном мелком доноре) практически отсутствовала, как это показано на рис. 1, где наблюдается отношение интенсивностей $I_2/I_1 \approx 10^{-2}$. Мелкими донорами могут быть, в частности, Cd_j , Cu_j , Li_j .

На рис. 2 представлены типичные профили распределения интенсивностей линий I_1 и I_2 и полосы 805 нм (W_{805}) по сколу исходного образца. Нетрудно

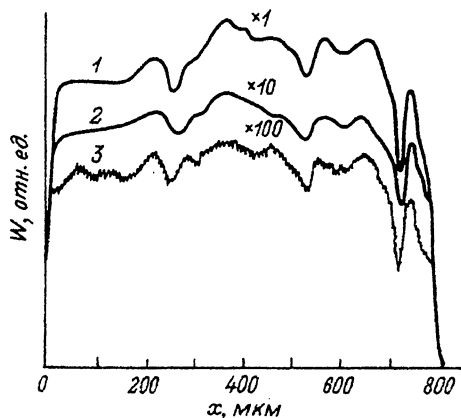


Рис. 2. Профили распределения интенсивностей полос ФЛ по сколу исходного образца.
 1 — I_1 , 2 — 805 нм, 3 — I_2 .

Рис. 3. Профили распределения интенсивностей полос ФЛ по сколу образца, отожженного в вакуумированной ампуле.

1 — I_1 , 2 — 850 нм, 3 — 805 нм, 4 — I_2 .

заметить, что флуктуации на различных профилях повторяют друг друга, что указывает на то, что колебания интенсивности рассматриваемых полос ФЛ обусловлены в данном случае локальной неоднородностью пространственного распределения квантового выхода ФЛ, наиболее вероятно, за счет флуктуаций плотности центров безызлучательной рекомбинации.

После отжига в вакууме в течение 1 ч спектр ФЛ образца заметно изменяется (рис. 1, б). Интенсивность полосы 805 нм в объеме (в средней части профиля) уменьшается примерно в 5 раз, а по краям скола, где проявилось воздействие внешней атмосферы отжига (выход Cd из образца), это уменьшение заметно слабее (приблизительно в 2.5 раза).

Результатом отжига является также появление в спектре ФЛ полосы 850 нм, которую связывают с акцептором $\text{Cu}_{\text{Cd}} + \text{V}_{\text{Cd}}$ [4]. Положение линии I_1 остается тем же, что и в исходном состоянии образца, с точностью до 0.1 нм, а ее интенсивность по профилю скола коррелирует с интенсивностью полос 805 и 850 нм (рис. 3). Интенсивность I_1 возрастает к краю образца, тогда как в середине она сохраняется на уровне значения, характерного для исходного образца. Профили распределения интенсивностей полос по сколу показаны на рис. 3 после проведения геометрического усреднения флуктуаций интенсивностей.

Сходство профилей I_1 и полос 805 и 850 нм объясняется тем, что вследствие большой упругости паров при отжиге в вакууме из образца выходят преимущественно атомы Cd, образуя диффундирующий в глубь образца фронт повышенной концентрации V_{Cd} , которые заполняются примесями I группы из междоузлий. Этот процесс приводит к росту концентрации акцепторов A_1^0 , A_2^0 , на которых связываются экситоны (I_1), и росту концентрации $D-A_1$ - и $D-A_2$ -пар, обуславливающих подъем интенсивности полос 805 и 850 нм при приближении к периферии скола. За время 1 ч продвижение фронта V_{Cd} охватывает только приповерхностные области и не успевает распространиться на центральную часть скола образца.

Здесь уместно подчеркнуть наличие двух факторов воздействия отжига: теплового нагрева всего объема и собственно влияния внешней атмосферы через поверхность образца. Таким образом, общее падение интенсивности полосы 805 нм в центральной части скола после отжига в сравнении с исходным образцом (при неизменной интенсивности I_1) связано с первым из упомянутых факторов отжига, а именно с процессом уменьшения концентрации $D-A_1$ -пар (диссоциации) в результате нагрева и последующей закалки. Вместе с тем из неизменности уровня I_1 в центральной части профиля следует, что добавка акцепторов за счет диссоциации невелика по отношению к исходной концентрации изолированных акцепторов. Увеличение же уровня I_1 на краях профиля свидетельствует о росте концентрации акцепторов A_1 , A_2 в результате отжига в вакууме.

Как показывают измерения профиля распределения доноров D (посредством регистрации интенсивности I_2), он практически не изменяется в результате отжига.

Таким образом, показано, что интенсивности полос I_1 и 805 нм, а также 850 нм возрастают от центра к краям скола образца скоррелированно.

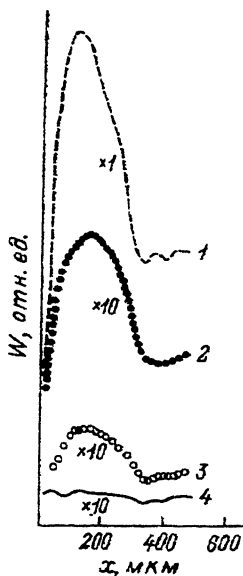
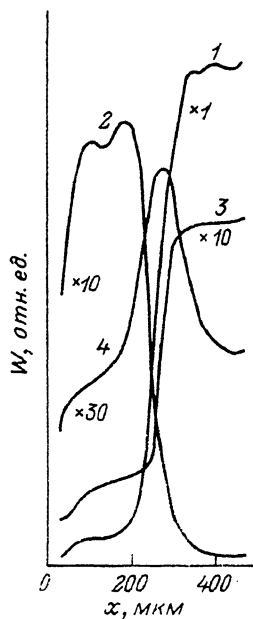


Рис. 4. Профили распределения интенсивностей полос ФЛ по сколу образца, отожженного в парах Cd в течение 1 ч.

1 — I_1 , 2 — I_2 , 3 — 850 нм, 4 — 810 нм.



Отжиг в парах кадмия. Отжиг в атмосфере паров Cd приводит к результатам, в значительной степени обратным тем, что получаются при отжиге в вакууме. В спектре ФЛ полностью повсеместно по сколу исчезает полоса 805 нм, но появляются полосы 850 и 810 нм. На краях профиля I_2 наблюдается сильный рост интенсивности (рис. 1, в). На рис. 4 представлены профили I_1 , I_2 , 850 и 810 нм. Видно, что по мере приближения точки фотовозбуждения к краю скола наблюдается падение интенсивности I_1 и 850 нм, в середине образца эти интенсивности максимальны. Причем интенсивность I_1 в средней части остается практически той же, что и в исходном образце (с точностью до 10%). Такое коррелированное поведение I_1 и W_{850} свидетельствует в пользу модели, в которой акцептор A_2 ($Cu_{Cd} + V_{Cd}$) входит в состав $D-A_2$ -пар и он же является центром, связывающим экситон.

В данном случае в процессе отжига Cd входит в образец и вытесняет атомы Cu_{Cd} из узлов катионной подрешетки в междоузлия. В результате этого атомы Cu утрачивают акцепторные свойства и в междоузельном состоянии проявляют донорные свойства, что приводит к уменьшению концентрации A_2 и соответственно уменьшению интенсивности линии I_1 , а также росту интенсивности линии I_2 .

Поскольку в спектре исходного кристалла полоса 850 нм не наблюдалась, а после отжига она появилась в центральной части скола, по-видимому, акцепторы Cu_{Cd} образовались при термическом воздействии не за счет притока атомов Cu извне образца и не вследствие возрастания числа V_{Cd} , а в результате выхода атомов Cu из внутренних стоков и заполнения ими имеющихся исходно вакансий кадмия. Это хорошо согласуется с представлениями о высокой подвижности Cu в соединениях [5]. С края образца, где наблюдался сильный рост I_2 , вследствие диффузии кадмия с поверхности полоса 850 нм значительно менее интенсивна (рис. 4), так как здесь меньше вакансий кадмия, чем в центре.

Существенной особенностью отжига в атмосфере кадмия является то, что полоса 805 нм сразу после отжига не наблюдалась по всему сколу. Тем не менее она проявилась в спектре ФЛ центральной части скола (куда не дошел фронт Cd извне) после выдержки образца на воздухе при комнатной температуре в течение недели. Профиль распределения ее интенсивности при этом коррелирует с профилем I_1 . Следовательно, можно сделать вывод, что $D-A_1$ -центры термически диссоциируют при 600 °C, а при комнатной температуре медленно образуются вновь.

В приведенных нами результатах экспериментов наблюдалась корреляция интенсивностей двух различных полос $D-A$ -излучения (805 и 850 нм), связываемых с различными акцепторными примесями — Li_{Cd} и Cu_{Cd} соответственно, с интенсивностью одной и той же линии I_1 . Это, очевидно, вызвано весьма близкими энергетическими положениями линий экситонов, связанных на Li_{Cd} и Cu_{Cd} , в низкотемпературных спектрах ФЛ (779.9, 779.8 нм соответственно). Практически эти линии сливаются в одну при наличии в кристалле одновременно Cu_{Cd} и Li_{Cd} . Общим свойством поведения этих примесей при отжиге образца в парах Cd является выход их в междоузлия их катионной подрешетки.

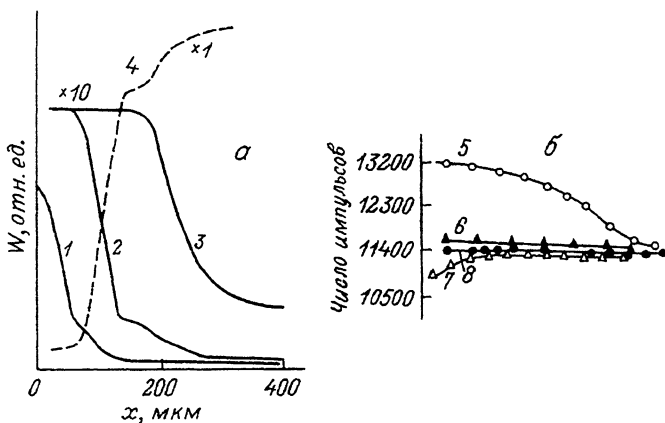


Рис. 5.

a — профили распределения интенсивностей полос ФЛ [I_2 (1—3) и I_1 (4)]. Отжиг в атмосфере Cd, ч: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 2. *б* — интенсивности характеристического излучения атомов Cd (5, 6) и Te (7, 8) после 4-часового отжига в атмосфере Cd (5, 7) и неотожженного (6, 8) образцов.

В анионной подрешетке при таком отжиге в результате изменения баланса собственных дефектов образуются вакансии теллура, которые могут быть заняты остаточными примесями P или As, которым соответствуют полосы $D-A$ -излучения 810, 820 нм [6]. В использованных образцах CdTe, по-видимому, исходно имелась примесь фосфора в виде P_i , поскольку после отжига в Cd появилась ($D-A_3$)-полоса 810 нм, связываемая с акцепторным состоянием P_{Te} . Профиль ее интенсивности имеет максимум в той области кристалла, где спадает интенсивность I_1 и нарастает I_2 , величины которых определяются наличием дефектов Cu_{Cd} и Cu_i . Таким образом, можно было бы предположить, что с края скола интенсивность $D-A_3$ -полосы 810 нм мала из-за малой концентрации доноров, а в середине образца эта интенсивность мала из-за нехватки A_3 (P_{Te}), так как там мала концентрация V_{Te} . Однако при повышении температуры измерений от 4.2 до 15 К механизм рекомбинации в полосе 810 нм изменяется с $D-A_3$ на c -зона— A_3 , а профиль распределения интенсивности не изменяется. Такое поведение интенсивности полосы 810 нм говорит о том, что распределение доноров не сказывается на профиле $D-A_3$ -полосы и его можно объяснить, только полагая, что A_3 — это сам по себе сложный акцептор, например, типа $V_{Cd}P_{Te}$. Такое предположение согласуется с моделью электрического состояния фосфора в CdTe, предложенной в [7], из которой следует, что при достаточно низких парциальных давлениях кадмия при отжиге основным состоянием фосфора является P_i , а при высоких — P_{Te} , а также с тем, что при диффузии Cd в глубь образца на спаде профиля распределения I_2 , где основное состояние фосфора изменяется, P_{Te} и V_{Cd} одновременно могут присутствовать в сравнимых концентрациях.

Профили распределения I_2 при отжиге в Cd. Как показано выше, профиль распределения интенсивности I_2 соответствует процессу перехода атомов меди из акцепторного состояния Cu_{Cd} в донорное Cu_i , т. е. отражает продвижение фронта реакции $Cu_{Cd} + Cd_i = Cu_i$. Эта реакция приводит к подъему интенсивности I_2 по краям скола. Фронт нарастания интенсивности I_2 продвигается к середине образца с увеличением времени отжига (рис. 5). Из этого рисунка также видно, что интенсивность I_2 не достигает максимального значения при отжиге в парах Cd в течение 1 ч (кривая 1), но уже для времени отжига 2 ч интенсивность I_2 насыщается и при дальнейшем увеличении времени отжига, например до 4 ч (кривая 3), не растет. Это соответствует полному вытеснению атомов меди из

положения Cu на месте Cd в междоузлия вошедшим при отжиге кадмием, что возможно в случае, когда концентрация кадмия значительно превышает концентрацию меди, при этом междоузельный кадмий (мелкий донор), на котором в принципе может связываться экситон, не дает заметного вклада в интенсивность I_2 . Действительно, можно установить, что в данном случае эти условия соблюдаются. Тот факт, что Cd вошел в кристалл при отжиге в значительных концентрациях, подтверждается прямым измерением профиля распределения Cd по данным рентгеновского микроанализа. При этом в приповерхностной области образца происходило выделение избыточного Cd в виде второй фазы, что и позволило зарегистрировать изменение концентрации Cd в кристалле при чувствительности метода с точностью до 1% изменения величины.

Вывод о незначительности вклада Cd_i в интенсивность I_2 можно сделать из анализа профилей I_1 и I_2 , поскольку междоузельный кадмий мог бы оказывать влияние на формирование профиля I_2 и не должен проявляться в профиле I_1 . Мы же не наблюдали изменения I_2 при постоянном уровне I_1 в процессе «легирования» кадмием. Более того, по нашим результатам, сумма $I_1 + \alpha I_2$ остается практически постоянной по всему профилю (рис. 5) при $\alpha \approx 11$, определенном как $\Delta I_1 / \Delta I_2$.

Коэффициент α по своему физическому смыслу задает различие вероятности связывания и излучательной рекомбинации экситонов на акцепторах и донорах.

Сам факт постоянства этой суммы хорошо согласуется с выводом о том, что линии I_1 и I_2 в нашем случае связаны с одной и той же примесью — Cu , которая под влиянием притока дополнительного кадмия изменяет свое состояние из акцепторного на донорное (из Cu_{Cd} на Cu_i соответственно). Суммарная же концентрация меди ($N_{Cu_i} + N_{Cu_{Cd}}$) не изменяется по всему профилю.

Характерной чертой профилей I_1 и I_2 при более детальном рассмотрении оказывается наличие на каждом из профилей особенности в виде ступеньки (рис. 5). Причиной образования этой ступеньки может быть взаимодействие различным образом заряженных частиц в процессе диффузии [8]. В случае диффузии Cd происходит реакция $Cd_i^+ + Cu_{Cd}^- = Cu_i^+ + e^-$, что приводит к диффузии Cu_i^+ и ее взаимодействию с имеющейся в кристалле Cu_{Cd} . Логично предположить, что в области равенства концентраций Cd_i^+ и Cu_{Cd}^- и происходит их наибольшее взаимодействие, приводящее к ускорению диффузии Cd_i^+ и Cu_i^+ встроенным электрическим полем, образованным при переводе Cu_{Cd}^- в состояние Cu_i^+ диффундирующим кадмием.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что метод регистрации профилей интенсивностей отдельных полос ФЛ является эффективным средством контроля распределения и преобразования дефектов, находящихся в определенном зарядовом состоянии, в полупроводниковом материале.

2. При диффузии кадмия в области фронта диффузии наблюдается линейная зависимость между интенсивностями I_1 и I_2 , соответствующая реакции превращения состояния примесной меди: $Cd_i + Cu_{Cd} = Cu_i$, что, кроме того, означает отсутствие заметного вклада Cd в интенсивность I_2 .

3. Данные отжига образца в вакуумированной ампуле, при котором, напротив, происходит образование V_{Cd} в приповерхностной области, также соответствуют реакции перераспределения Cu в катионную подрешетку из междоузельного состояния.

Таким образом, в данной работе доказано, что процессы излучательной рекомбинации через экситоны, связанные на примесях Cu , Li (I_1 и I_2), определяются положением, занимаемым этими примесями в решетке кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Molva E., Chamonal J. R., Pautrat J. L. // *Phys. St. Sol. B.* 1982. V. 109. N 2. P. 635—644.
- [2] Saraie J., Shiohara H., Edamatzu H., Tanaka T. // *J. Lumin.* 1980. V. 21. N 4. P. 337—351.
- [3] Chewart H., Hanani I. H., Schneider D., Triboulet R. // *J. Cryst. Growth.* 1990. V. 101. N 1-4. P. 270—274.
- [4] Агринская Н. В., Аркадьева Е. Н., Матвеев О. В. // *ФТП.* 1971. Т. 5. В. 5. С. 869—875.
- [5] Bensahel D., Dupuy M., Pfister // *Phys. St. Sol. A.* 1979. V. 55. N 1. P. 211—221.
- [6] Агринская Н. А., Шашкова В. В. // *ФТП.* 1988. Т. 22. В. 7. С. 1248—1251.
- [7] Selim F. A., Kröger F. A. // *J. Electrochem. Soc.* 1977. V. 124. N 3. P. 401—408.
- [8] Svob L., Marfaing Y. // *J. Cryst. Growth.* 1982. V. 59. N 2. P. 276—280.

Институт полупроводников
АН Украины
Киев

Получена 10.01.1992
Принята к печати 22.01.1992
