

ВЛИЯНИЕ ГАЛЛИЯ НА СПЕКТРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ ЛЕГИРОВАНИИ

В. Н. Бабенцов, А. И. Власенко, Н. В. Сочинский, Н. И. Тарбаев

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина
(Получена 30 ноября 1992 г. Принята к печати 15 декабря 1992 г.)

В работе исследовано влияние примеси галлия на низкотемпературную фотолюминесценцию p -CdTe, легированного при 550 °С диффузией из расплава. Показано, что при отжиге галлий распространяется в кристалл, активно взаимодействуя с остаточными примесями 1-й группы (Cu, Li), и переводит их из состояния Cu_{Cd} , Li_{Cd} в междоузлия, проявляя донорные свойства в положении Ga_{Cd} .

Редиффузия теллура из образца снижает концентрацию V_{Cd} и уменьшает тем самым концентрацию доноров Ga_{Cd} , что препятствует трансформации проводимости $p \rightarrow n$ в приповерхностной области.

1. Введение

Применение полуизолирующего теллурида кадмия для целей детектирования ионизирующих частиц и рентгеновского излучения предъявляет относительно высокие требования к таким его электрофизическим параметрам, как к концентрации носителей заряда, их подвижности, времени жизни и др. Трудности получения материала с большими временами жизни и сохранение его свойств в процессе изготовления приборов (нанесение контактов, обработка поверхности) в основном связаны с образованием дефектов с глубокими уровнями (ГУ) в запрещенной зоне и реакциями взаимодействия между дефектами и остаточными примесями при нагреве и охлаждении, в результате которых нарушается условие взаимокompенсации мелких доноров (D) и акцепторов (A).

В кристаллах CdTe приемлемую концентрацию ГУ обычно достигают путем длительного программного охлаждения. Точная компенсация мелких D - и A -центров комбинация может быть достигнута за счет низкотемпературных реакций между дефектами при контролируемом введении примеси. В качестве донорной примеси используют, например, элементы III группы: Al, In, Ga.

В данной работе исследовано влияние примеси галлия на спектр низкотемпературной фотолюминесценции (НФЛ) p -CdTe, содержащего остаточные примеси акцепторного типа.

К настоящему времени известно несколько работ по изучению методом НФЛ теллурида кадмия, легированного галлием в процессе роста или путем имплантирования [¹, ²], в которых сделана попытка связать ряд полос НФЛ с присутствием Ga в образце путем сравнения спектров легированных и исходных образцов.

Более информативным представляется нам метод изучения спектров НФЛ при сканировании точки возбуждения вдоль направления диффузии примеси.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы на основе данных об изменении спектрального состава и профилей интенсивностей полос НФЛ, связанных с мелкими акцепторными и донорными примесями, сделать вывод о поведении Ga в решетке теллурида кадмия.

2. Методика эксперимента

Для исследований использовался монокристаллический исходно специально не легированный p -CdTe. Образцы для легирования и отжига вырезались из одного монокристалла в форме плоскопараллельных пластин размером $4 \times 6 \times 0.8$ мм вдоль плоскостей (111). После шлифовки и химической полировки в растворе брома в метаноле их толщина уменьшалась до 0.5 мм.

Легирование галлием проводилось отжигом образцов в вакуумированной ампуле и расплаве галлия в течение 4.8 ч при $T = 550$ °C.

Аналогичные отжиги проводились с навеской теллурида ртути и без какой-либо навески. После отжига образцы быстро охлаждались погружением ампулы в воду.

Условия отжига обеспечивали установление в образцах равномерного распределения кадмия по толщине образца и неравномерного распределения избыточного теллура (в середине образца — больше, а по краям — меньше), поскольку коэффициент диффузии кадмия превышает коэффициент диффузии теллура примерно на 2 порядка величины [3].

Непосредственно перед фотолюминесцентными исследованиями отожженные образцы и исходный образец раскалывались по плоскости спайности (111) перпендикулярной широкой стороне образца. Низкотемпературная фотолюминесценция исследовалась на этом сколе путем сканирования вдоль направления диффузии от одной стороны образца к другой пятна излучения гелий-неонового лазера ЛГН-215 (632.8 нм), сфокусированного до диаметра 30 мкм.

Для получения профилей пространственного распределения интенсивности полос НФЛ образец, помещенный в гелиевый криостат ($T \approx 4.2$ K), равномерно перемещался параллельно плоскости входной щели монохроматора МДР-23 так, что облучаемая лазером область образца всегда фокусировалась на щель спектрального прибора.

3. Экспериментальные результаты

Исходный образец. В спектре НФЛ специально не легированного p -CdTe доминировала линия 779.8 нм экситона, связанного на акцепторе (рис. 1, кривая 1). Кроме нее в спектре присутствовала полоса $D-A$ -излучения с максимумом бесфонного пика при 855 нм. Наличие такого спектра НФЛ свидетельствует о том, что в исходном состоянии p -CdTe активной остаточной примесью является акцептор Cu_{Cd} [4]. Особенностью исходного образца являлось присутствие в спектре его НФЛ также полосы 840 нм, характерной для кристаллов CdTe с протяженными дефектами структуры, образующимися при релаксации механических напряжений, как при одноосном сжатии, в результате абразивной обработки, в областях несоответствия решеток у гетеропереходов [5].

Отжиг в Ga. После отжига образца в Ga по всему профилю скола спектр НФЛ существенно изменился. На рис. 1 (кривая 2) представлен спектр НФЛ из средней части скола. Видно, что основной особенностью спектра есть появление интенсивной линии I_2 экситона, связанного на мелком доноре (778.2 нм). Эта линия часто наблюдалась при отжиге p -CdTe в насыщенных парах Cd и связывалась с образованием в результате отжига мелких доноров, таких как Cd или Li_i , Cu_i , вследствие протекания реакции типа: $Cd_i + Cu_{Cd} = Cu_i$ [6]. При отжиге в галлии, как мы видим, также происходит обогащение объема мелкими

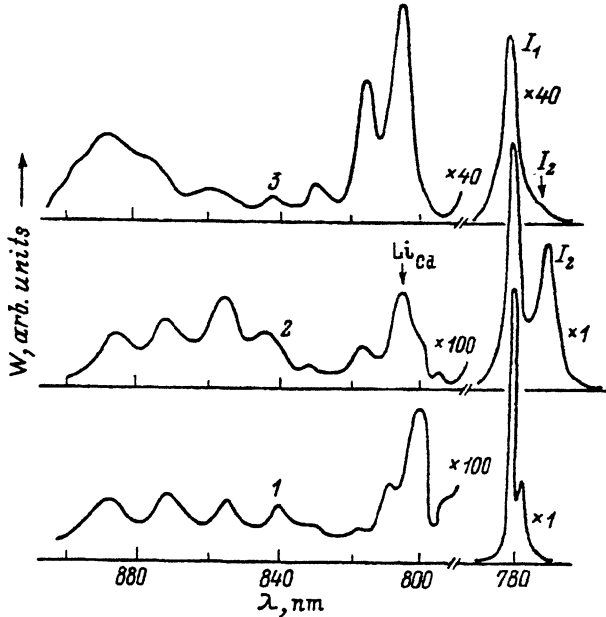


Рис. 1. Спектры ФЛ *p*-CdTe при 4.2 К: 1 — исходный образец, 2 — после отжига в Ga при 550 °С в течение 48 ч (середина образца), 3 — после отжига в вакууме.

донорами в результате диффузии Ga, что проявляется в появлении линии I_2 . Неясно только, являются ли эти доноры собственно атомами Ga или, как и в случае отжига в Cd, это остаточные примеси, вытесненные в междуузельное положение.

Отжиг образца в вакуумированной ампуле при той же температуре не приводит к усилению линий I_2 в спектре. Кроме того, при отжиге в вакууме увеличивается интенсивность D -А-полосы 804 нм (рис. 1, кривая 3), обусловленной появлением акцепторов Li_{Cd} [4, 7], по-видимому, вследствие выхода Li из стоков и заполнения V_{Cd} , не занятых медью.

Важная дополнительная информация была получена при исследовании распределения интенсивностей линий I_1 , I_2 и D -А-полос по профилю скола, представленных на рис. 2. После 48-часового отжига в вакууме наблюдалось неравномерное распределение линий I_1 и I_2 по толщине образца. В средней части образца интенсивности I_1 и I_2 оказались меньше, чем в исходном образце при отношении интенсивностей W_{I_1}/W_{I_2} , примерно равном 30 (рис. 2, кривая 3). При приближении к краю (на расстоянии около 100 мкм от него) интенсивность I_2 начинает возрастать, а I_1 — падать, что отражает переход части атомов Li, Cu из состояния Li_{Cd} , Cu_{Cd} в состояния Li_i , Cu_i вследствие редиффузии избыточного теллура из образца и приближения состава материала в этих областях к стехиометрическому. Особая роль Te-компоненты в формировании профилей при длительных отжигах определяется различием коэффициентов диффузии Te и Cd в CdTe на 2 порядка величины $D_{Te}/D_{Cd} \sim 10^{-2}$ [3], так что процессы, связанные с редиффузией Cd, успевают прийти в равновесие, а соответствующие процессы для Te — нет.

Отжиг в расплаве галлия приводит к противоположному результату (рис. 3). Отношение интенсивностей W_{I_1}/W_{I_2} начинает возрастать по мере приближения к краю образца уже на 100 мкм. Поскольку в середине образца отношение W_{I_1}/W_{I_2} составляло примерно 0.3, то его рост до 1.0—1.5 по мере приближения к поверхности соответствует компенсации доноров акцепторами. Поскольку и в

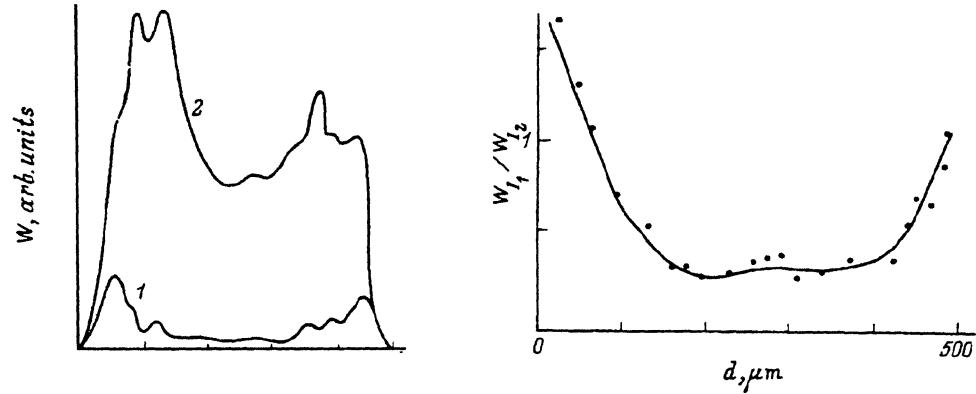


Рис. 3. Профиль распределения отношения интенсивностей линий I_1 и I_2 образца CdTe, отожженного в Ca при 550°C в течение 48 ч.

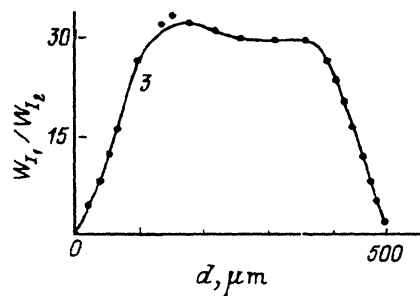


Рис. 2. Профили распределений интенсивностей ФЛ линий I_1 и I_2 образца, отожженного в вакууме при 550°C в течение 48 ч ($I_1 - I_2$, $2 - I_1$), и их отношения $W_{I_1}/W_{I_2} - 3$.

процессе этого отжига из образца выходит избыточный теллур (у края больше, а в середине — меньше), то эффективно уменьшается и количество вакансий кадмия вблизи края, в том числе заполненных примесными атомами (Cu_{Cd} , Li_{Cd} или Ga_{Cd}). Отсюда становится понятным, что отношение W_{I_1}/W_{I_2} растет в основном за счет уменьшения концентрации доноров Ga_{Cd} , более быстрого, чем увеличение концентрации доноров Cu_i , Li_i , образовавшихся при исчезновении акцепторов Cu_{Cd} , Li_{Cd} .

После отжига образцов в атмосфере теллура, которая создавалась в ампуле навеской $\text{Hg}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.6 \div 0.85$), наблюдалось примерно одинаковое отношение интенсивностей I_1 и I_2 по всему сколу образца, что свидетельствует об отсутствии редиффузии теллура и обусловленных ею процессов перехода остаточных примесей Cu_{Cd} , Li_{Cd} в междоузельное положение.

4. Обсуждение результатов

После отжига образца в галлии интенсивность линии I_2 в средней части кристалла возросла по сравнению с интенсивностью в исходном образце в 10—12 раз, а интенсивность линии I_1 уменьшилась в 4—5 раз. С учетом этого поведение галлия можно представить следующим образом: галлий входит в решетку теллурида кадмия в виде мелкого донора Ga_{Cd} , при этом уменьшая концентрацию акцепторов Cu_{Cd} , Li_{Cd} путем замещения этих примесей. В свою очередь эти вытесненные примеси в междоузельном положении также проявляют донорные свойства, что приводит к усиленному росту интенсивности линии I_2 в сравнении с темпом падения интенсивности линии I_1 .

Следует отметить, что наблюдение усиленного роста интенсивности линии I_2 по сравнению со скоростью падения интенсивности линии I_1 можно было бы объяснить и выходом доноров со стоков, однако этого не наблюдается при отжиге в вакууме или Te-содержащей атмосфере, когда галлий отсутствует.

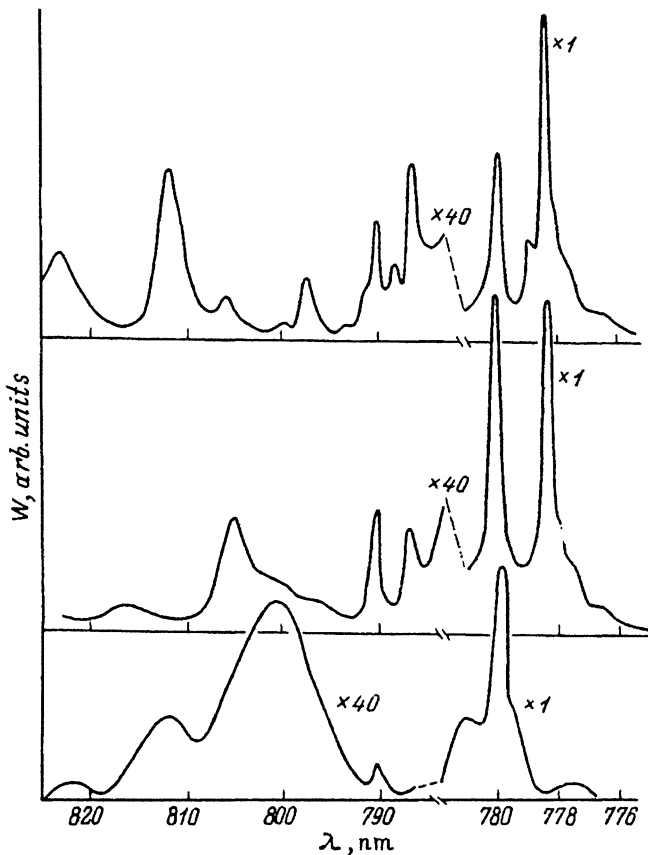


Рис. 4. Спектры ФЛ CdTe при 4.2 К: 1 — исходного; 2 — отожженного в Ga при 550 °С в течение 16 ч, 3 — отожженного в Cd при 550 °С в течение 16 ч.

Еще одним аргументом, подтверждающим вхождение галлия в подрешетку кадмия, является тот факт, что при отжиге в галлии существенно падает интенсивность *D*—*A*-полосы 801 нм и, в некоторой степени, полосы 805 нм (рис. 4, кривые 1, 2). Поскольку обе эти полосы в ряде работ связывают либо с Li_{Cd} , либо с V_{Cd} [7], то падение их интенсивности может быть обусловлено вхождением галлия на их место. С другой стороны, при этом не изменяется концентрация вакансий в теллуровой подрешетке. Действительно, при отжиге *p*-CdTe в парах кадмия также происходит уменьшение интенсивности полос 800 и 805 нм [6], но при этом появляется полоса 810 нм, связанная с акцептором, в состав которого входит P_{Te} (поскольку вхождение кадмия эквивалентно увеличению концентрации вакансий теллура). Как видно из сравнения спектров ФЛ, представленных на рис. 4 (кривые 2, 3), действительно при отжиге исходного кристалла *p*-CdTe в насыщенных парах кадмия (рис. 4, кривая 3) в спектре доминирует *D*—*A*-полоса 810 нм, а при отжиге аналогичного образца в галлии полоса 810 нм не образуется.

5. Выводы

Методом исследования спектров низкотемпературной фотолюминесценции (4.2 К) с пространственным разрешением вдоль направления диффузии по сколу

отожженных образцов p -CdTe показано, что: 1. в процессе низкотемпературного (при 550°C) отжига p -CdTe в галлии в течение 48 ч материал легируется мелкими донорами, которыми являются атомы галлия на месте кадмия Ga_{Cd} , на глубину более 0.25 мм; 2. при диффузии галлий переводит (вытесняет) остаточные акцепторные примеси Cu_{Cd} , Li_{Cd} в междоузельное донорное состояние, в результате чего на каждый атом Ga, вошедший в кристалл, в итоге образуется по два мелких донора; 3. редиффузия теллура из образца p -CdTe препятствует трансформации типа проводимости $p \rightarrow n$ при легировании галлием, поскольку уменьшает концентрацию вакансий кадмия и тем самым снижает концентрацию доноров Ga_{Cd} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] J. V. Wrobel, J. J. Dubovski, Becla P. J. Vac. Sci. Techn. A, 7, 338 (1989).
- [2] S. Seto, A. Tanaka, K. Kawashima. J. Cryst. Growth, 101, 430 (1990).
- [3] M. M. Henneberger, D. A. Stevenson. Phys. St. Sol. (b), 48, 231 (1971).
- [4] J. P. Chamonal, E. Molva, J. Z. Pautrat. Sol. St. Commun., 43, 801 (1982).
- [5] В. Н. Бабенцов, С. И. Горбань, Е. А. Сальков, Н. И. Тарбаев. ФТП, 21, 1724 (1987).
- [6] В. Н. Бабенцов, Л. В. Рашковецкий, Е. А. Сальков, Н. И. Тарбаев. ФТП, 26, 1088 (1992).
- [7] S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, S. Dairaku, M. Kawashima. Appl. Phys. Lett., 53, 1524 (1988).

Редактор В. В. Чалдышев
