

©1994 г.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИФФУЗИЯ КАДМИЯ В p -CdTe: АНАЛИЗ ПРОФИЛЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И РЕНТГЕНОВСКОГО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.Н.Бабенцов, С.В.Клецкий, Н.И.Тарбаев

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,
252650, Киев, Украина
(Получена 11 мая 1994 г. Принята к печати 6 июня 1994 г.)

Проведено комплексное исследование диффузии кадмия в p -CdTe при низкотемпературном отжиге (600°C) в парах кадмия. Профиль распределения концентрации кадмия измерялся по интенсивности рентгеновского характеристического излучения. Профиль распределения мелких донорных центров, образованных при диффузии кадмия в результате реакции $\text{Cd}_{\text{vap}} + \text{Cu}_{\text{Cd}} \Rightarrow \text{Cu}_i + \text{Cd}_{\text{Cd}}$, регистрировался по интенсивности линии экситона, связанного на доноре. Определены численные значения коэффициентов диффузии кадмия в электрически неактивном состоянии $D = 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и донорном состоянии $1.26 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Показано, что различные методы исследования регистрируют распространение кадмия по разным механизмам.

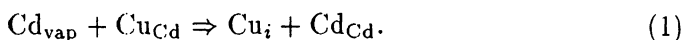
Введение

Практическое применение нелегированного теллурида кадмия p -типа в ряде случаев требует осуществления конверсии типа проводимости. Наиболее распространенным методом изменения проводимости с p - на n -тип является изотермический отжиг под давлением паров кадмия [1]. При этом выбор температуры, времени и давления паров при отжиге играют главную роль в формировании системы электрически активных дефектов в материале.

При охлаждении образцов до комнатной температуры в них могут происходить значительные изменения концентрации и состава дефектов, поэтому желательно понижать T_{ann} до 500 – 600°C . Во-первых, при таком нагреве материала в нем растворяются микровключения кадмия и теллура и, таким образом, возможна гомогенизация образца. Во-вторых, при послеотжиговом охлаждении быстро достигается порог подвижности таких дефектов как вакансии кадмия или атомов примесей I группы (Cu, Ag, Li, Na), находящихся в решетке в положении замещения атомов кадмия [2].

Давление паров кадмия выбирается из тех соображений, чтобы обеспечить конверсию проводимости, но при этом не слишком отклониться от стехиометрического состава материала в сторону избытка кадмия. Опасность такого отклонения обусловлена возможностью образования при охлаждении микрообластей с разной степенью отклонения от стехиометрии, вплоть до появления включений кадмия.

Наконец, временем отжига можно регулировать активность процессов дефектообразования в катионной и анионной подрешетках. Поскольку коэффициент диффузии кадмия в CdTe намного больше, чем теллура, при кратковременных режимах отжига в тонких пластинах можно достичь только однородного распределения концентрации кадмия и дефектов в его подрешетке. При этом, как показано в ряде работ [3-5], изменение проводимости материала вызвано изменением положения примесей I группы в решетке вследствие реакции типа



Цель данной работы — исследование динамики распространения фронта этой реакции (т.е. фронта преобразования типа проводимости) в глубь пластины CdTe при низкотемпературном отжиге, а также выяснение доминирующего механизма доставки кадмия в область протекания указанной реакции. Как акцепторы типа Cd_{Cd} (в левой части формулы реакции), так и доноры типа Cu_i (в правой части) образуют экситон-примесные комплексы при фотовозбуждении, которым соответствуют различные, хорошо разрешаемые линии в спектрах низкотемпературной (4.2 К) фотолюминесценции. Последнее обстоятельство позволяет по профилю распределения этих линий регистрировать продвижение именно фронта реакции замещения, а не интегрального количества кадмия, что имеет место при исследовании характеристического рентгеновского излучения возбужденных атомов кадмия или использовании его радиоактивных изотопов.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовались монокристаллы специально не легированного *p*-CdTe, выращенного методом Бриджмена, из которого вырезались образцы в виде плоскопараллельных пластин размером 4×6×1 мм, ориентированных вдоль плоскости (111). Затем образцы шлифовали и полировали в 2% растворе брома в метаноле до толщины 0.8 мм и подвергали отжигу в запаянной и предварительно откачанной ампуле с навеской металлического кадмия при 600°C в течение 1-4 ч. После отжига образцы быстро охлаждались опусканием ампулы в воду. Профили распределения величины сигнала характеристического рентгеновского излучения кадмия по толщине образца и интенсивности линии люминесценции экситонов, связанных на мелких донорах, регистрировались на сколах по плоскостям спайности (110), перпендикулярным большей плоскости образца. Профили характеристического излучения получены на установке YSXA-733 при площади пятна 10⁻⁴ мм², а профили низкотемпературной фотолюминесценции в области линии I₂ регистрировались на установке КСВУ-23 при площади пятна 10⁻³ мм².

На рис. 1 представлено распределение интенсивности характеристического излучения кадмия по толщине образца после его отжига при 600°C в течение 4 ч в атмосфере кадмия. Там же приведена расчетная кривая, аппроксимирующая экспериментальные данные выражением $C = C_0 \operatorname{erf}(x/k_1) + k_2$. Это выражение является точным решением линейной задачи диффузии из плоского поверхностного источника постоянной концентрации C_0 в глубь полупространства. Здесь $\operatorname{erf}(z)$ — интеграл вероятности, k_1 и k_2 — подгоночные параметры. Наиболее полное совпадение экспериментальных и теоретических кривых получено при значении коэффициента диффузии кадмия в CdTe: $D = 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

На рис. 2 показаны профили распределения по сколу двух образцов интенсивностей линии экситона, связанного на изолированном доноре ($\lambda = 778.2 \text{ нм}$ [6]). Образцы отжигались в течение 1 и 4 ч в атмосфере кадмия при 600°C . Эти кривые также описываются путем подбора численного значения интеграла вероятности. Для участков спада интенсивности на кривых 1 и 2 получено хорошее совпадение коэффициента диффузии: $D_1 = 1.39 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_2 = 1.26 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Следует отметить, что на профиле 2 (отжиг в течение 4 ч) в середине образца наблюдается рост интенсивности I_2 по сравнению с исходным образцом, поскольку часть атомов кадмия за это время успевает достичь середины образца с двух ближайших поверхностей пластины. По краям образца наблюдаются полочки интенсивности, что физически означает насыщение источников доноров. Как было показано ранее [4,5], в нелегированном CdTe при его отжиге в атмосфере паров кадмия источником доноров являются остаточные атомы I группы (Cu, Li и др.), занимающие узлы в подрешетке кадмия, а не межузельный кадмий. Эти доноры образуются в результате реакции замещения (1), и, таким образом, именно фронт распространения кадмия по механизму внедрения-замещения регистрируется путем измерения профиля I_2 .

Из сравнения рис. 1, 2 нетрудно видеть, что скорость распространения кадмия интегральна, т.е. независима от его состояния, значитель-

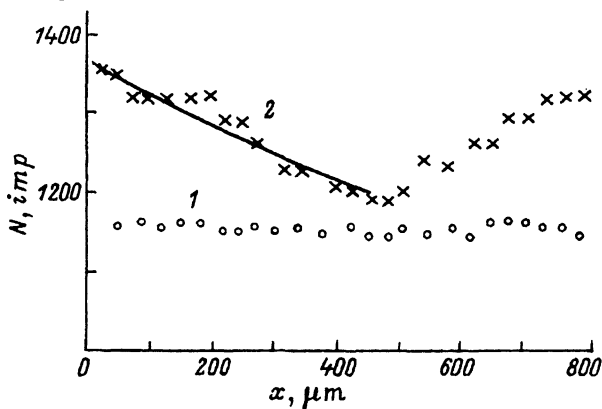


Рис. 1. Профиль распределения интенсивности рентгеновского характеристического излучения кадмия по сколу пластины p -CdTe, 1 — исходной, 2 — отожженной в течение 4 ч при 600°C в парах кадмия. Точки — данные измерений, сплошная линия — расчет.

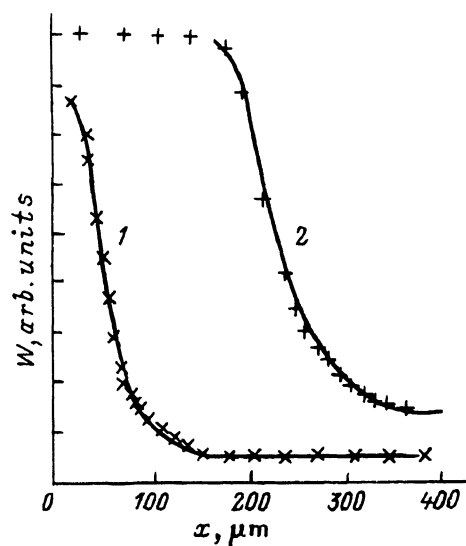


Рис. 2. Профиль распределения интенсивности излучения линии I_2 по сколу пластины p -CdTe, отожженной при 600°C в парах кадмия в течение: 1 — 14, 2 — 4 ч. Точки — данные измерений, сплошная линия — расчет.

но опережает скорость продвижения фронта преобразования I_2 . В то же время кривые 1 и 2 на рис. 2 хорошо описываются линейной моделью диффузии из постоянного внешнего источника. Из этого можно сделать вывод о том, что каналы доставки кадмия, отражаемые кривыми на рис. 1 и 2, практически не взаимодействуют друг с другом. Это в свою очередь возможно только тогда, когда эти каналы разделены пространственно. Например, продвижение кадмия с наибольшей скоростью происходит по протяженным дефектам кристалла (дислокации, дислокационные стенки и др.), где кадмий находится в связанном, электрически не активном состоянии. В свою очередь с меньшей скоростью, но образуя фронт мелких донорных состояний (Cu_i), кадмий диффундирует по механизму внедрения-замещения.

Значения коэффициентов диффузии кадмия в p -CdTe, полученные нами и вычисленные по данным работы [7], собраны в таблице. Там же приведено значение коэффициента самодиффузии кадмия в предварительно отожженных в парах Cd образцах из работы [8]. Сравнение величин, приведенных в таблице, показывает, что значение коэффициента диффузии Cd в p -CdTe превышает значение коэффициента самодиффузии на несколько порядков величины. Объяснение этого факта

| D_{Cd} , $\text{cm}^2/\text{с}$ | $0.7 \cdot 10^{-10}$ | $1.39 \cdot 10^{-9}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ | $2.6 \cdot 10^{-7}$ |
|--|----------------------|-------------------------------------|---------------------|--|
| Источник информации | [1] | Профиль ФЛ данной работы | [3] | Рентгеновское характеристическое излучение |
| Механизм | Самодиффузия | Внедрение-замещение атомов I группы | По вакансиям кадмия | По протяженным дефектам решетки |

состоит в том, что при наличии в материале p -типа значительного количества примесей I группы (Li_{Cd} , Cu_{Cd} и др.) или вакансий кадмия дополнительным механизмом диффузии, приводящим к существенному росту D_{Cd} , является диффузия путем замещения Li_{Cd} , Cu_{Cd} или по вакансиям кадмия. Аналогичная ситуация наблюдается в материале n -типа, легированном In_{Cd} [9]. Важно отметить, что численные значения коэффициента диффузии, определенные из измерений профиля распределения разных физических параметров, существенно отличаются друг от друга.

Методом рентгеновского характеристического излучения измеряется профиль распределения кадмия, проникшего в образец сразу по нескольким каналам диффузии: дислокациям, вакансиям, внедрение-замещение и т.д.

Методом поглощения инфракрасного излучения фактически измеряется профиль величины, пропорциональной полной концентрации некомпенсированных акцепторов, поскольку поглощение происходит на дырках в валентной зоне [1]. При комнатной температуре ионизованы все акцепторы с глубиной залегания, равной $E_g/2$ и более. К таким акцепторам в p - CdTe относятся как мелкие акцепторы (атомы I группы в решетке кадмия, атомы V группы в решетке теллура), так и глубокие акцепторы (вакансии кадмия или комплексы, включающие ее, [1]).

Путем регистрации профиля интенсивности линии экситона, связанного на доноре (I_2), определяется только коэффициент диффузии кадмия, распространяющегося путем выталкивания примеси I группы из узлов кадмия в междоузлия. Численное значение этого коэффициента на порядок величины меньше значения коэффициента диффузии, определенного из данных по ИК поглощению. Это означает, что фронт ИК пропускания соответствует продвижению в глубь пластины фронта реакции $\text{Cd} + A(\text{V}_{\text{Cd}}) \Rightarrow \text{Cd}_{\text{Cd}}$, где $A(\text{V}_{\text{Cd}})$ — акцепторы с глубиной залегания, большей глубины залегания акцепторов, образуемых атомами I группы.

Наконец, коэффициент самодиффузии измеряется в материале, предварительно выдержанном в атмосфере кадмия при тех же условиях, при которых впоследствии и исследуется диффузия кадмия. В этом случае каналы диффузии по дислокациям, вакансиям и путем замещения примеси в катионной подрешетке насыщены уже исходно. Диффузия в этом случае идет в чистом виде путем обмена атомов кадмия между атмосферой ампулы и кристаллической решеткой [9].

Выводы

В работе проведено комплексное исследование диффузии кадмия в p - CdTe при относительно низкой температуре (600°C) и насыщающем давлении паров кадмия в ампуле. Профиль концентрации кадмия регистрировался по интенсивности рентгеновского характеристического излучения атомов кадмия, а также независимым методом по пространственному изменению интенсивности излучения линии экситона, связанного на мелких донорных центрах, которые образуются вследствие протекания реакции замещения типа $\text{Cd}_{\text{var}} + \text{Cu}_{\text{Cd}} \Rightarrow \text{Cu}_i + \text{Cd}_{\text{Cd}}$. Проведено сравнение численных значений коэффициентов диффузии кадмия в p - CdTe с литературными данными, полученными методами

радиоизотопов и ИК поглощения. Отличие этих значений объяснено тем, что различные методы регистрируют распространение кадмия по разным механизмам. Диффузия атомов кадмия по протяженным дефектам структуры является наиболее быстрым механизмом доставки кадмия в глубь кристалла, хотя в этом случае кадмий остается связанным и практически не участвует в процессе внедрения-замещения атомов I группы. Таким образом, при низкотемпературном отжиге внедрение-замещение является доминирующим механизмом доставки кадмия в область протекания указанной реакции преобразования типа проводимости. Вместе с тем кадмий диффундирует в образец и по более быстрому дислокационному каналу. Взаимное влияние этих каналов в эксперименте не обнаружено.

Список литературы

- [1] K. Zanio. *Semiconductors and semimetals. Cadmium telluride* (Academic Press, 1978) v. 13, p. 235.
- [2] M. Caillot. *Rev. de Phys. Appl.*, **12**, 241 (1977).
- [3] S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, S. Dairaku, M. Kawashima. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1524 (1988).
- [4] Н.В. Агринская, В.В. Пашкова. *ФТП*, **22**, 1248 (1988).
- [5] В.Н. Бабенцов, Л.В. Рашковецкий, Е.А. Сальков, Н.И. Тарбаев. *ФТП*, **26**, 1088 (1992).
- [6] E. Molva, J.R. Chamonal, J.L. Pautrat. *Phys. St. Sol.*, **109**, 635 (1982).
- [7] W.J. Kim, M.J. Park, S.U. Kim, T.S. Lee, J.M. Kim, W.J. Song, S.H. Suh. *J. Cryst. Growth*, **104**, 677 (1990).
- [8] E.D. Jones, N.M. Stewart. *J. Cryst. Growth*, **84**, 289 (1987).
- [9] S.S. Chern, F.A. Kroger. *Sol. St. Chem.*, **14**, 44 (1975).

Редактор В.В. Чалдышев
