

©1995 г.

## ТРАНСФОРМАЦИЯ СИСТЕМЫ ДЕФЕКТОВ ПО ТОЛЩИНЕ ПЛАСТИНЫ CdTe ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ЛЕГИРОВАНИИ ГАЛЛИЕМ

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

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,  
252650, Киев, Украина

(Получена 9 июня 1994 г. Принята к печати 26 июля 1994 г.)

По толщине пластин CdTe исследовано распределение интенсивности линий низкотемпературной (4.2 К) фотолюминесценции экситонов, связанных на донорах и акцепторах, а также полос донорно-акцепторной излучательной рекомбинации после кратковременного отжига пластин в расплаве Ga, в вакуумированной ампуле или в парах Cd. Установлено, что картина преобразования дефектов по толщине неоднородна и определяется наличием трех областей, в которых преобладают следующие процессы: I — диффузия донорной примеси Ga<sub>Cd</sub> путем замещения остаточной примеси I группы (Li<sub>Cd</sub>), доминировавшей в образцах; II — обратная диффузия на поверхность части Li, исходно входившей в состав (Li<sub>Cd</sub>-Li<sub>Cd</sub>)-комплексов; III — однородная термическая диссоциация таких комплексов или включений Te.

### Введение

Известно, что электрофизические свойства теллурида кадмия в большой мере определяются процессами взаимодействия примесей и собственных дефектов при легировании и термообработке материала. В этой связи большое значение имеет снижение температуры легирования и способность контролировать изменения примесно-дефектного состава. В данной работе задача контроля решается методом измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции по сколу пластины до и после ее легирования и термообработки. В частности, исследовано распределение интенсивности линий связанных экситонов и полос излучения типа D-A (донор-акцептор) при 4.2 К по толщине пластины после ее кратковременного отжига в парах Cd или жидком Ga, а также в вакуумированной ампуле.

Для исследований использовался монокристаллический, специально не легированный теллурид кадмия *p*-типа проводимости. Образцы вырезались из одного монокристалла в виде плоскопараллельных пластин размером  $4 \times 6 \times 1 \text{ мм}^3$  по плоскостям (111), механически шлифовались и полировались химически в растворе брома в метаноле. Толщина пластин после обработки составляла (0.5–0.8) мм.

Отжиг образцов проводился в запаянных, предварительно вакуумированных ампулах с навеской металлического галлия, кадмия или без навески. Объем ампулы не превышал  $5 \text{ см}^{-3}$ . Температура отжига равнялась  $600^\circ\text{C}$ , время отжига — 1 ч. После отжига образцы быстро охлаждались погружением ампулы в воду при 300 К. Перед измерением фотолюминесценции (ФЛ) образцы раскальвались по плоскости (110), перпендикулярной широкой стороне пластин.

ФЛ исследовалась по сколу путем возбуждения излучения из образца сфокусированными (30 мкм) лучом гелий-неонового лазера ( $\lambda = 632.8 \text{ нм}$ ) при температуре 4.2 К. Пятно возбуждения перемещалось по сколу от одного края образца к другому вдоль направления диффузии компонент, оставаясь при этом сфокусированным на входную щель монохроматора МДР-23 [1]. Такая методика позволяла проследить за изменением спектрального состава и интенсивностей полос фотолюминесценции кристалла в зависимости от изменения по толщине концентрации галлия, кадмия и вакансий кадмия. Анализ этих изменений с учетом известного для исходного образца примесно-дефектного состава и характера атмосферы отжига позволяет сделать вывод о механизмах легирования, диффузии и взаимодействия примеси и собственных дефектов.

### Экспериментальные результаты

*Исходный образец.* В спектре фотолюминесценции исходного кристалла (рис. 1, а) наблюдалась одна сильная линия излучения 779.9 нм ( $I_1$ ), которая обусловлена рекомбинацией экситона, связанного на нейтральном акцепторе, и слабая линия экситона, связанного на нейтральном доноре 778.2 нм ( $I_2$ ). С длинноволновой стороны от линии  $I_1$  наблюдается ярко выраженный второй максимум при 781 нм (линия  $I'_1$ ), который, как показано в работах [2,3], связан с образованием пар  $\text{Li}_{\text{Cd}} - \text{Li}_{\text{Cd}}$  в микрообластях с повышенной до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  концентрацией лития (у дислокаций, вблизи включений Те и т.д.). В области краевых ( $D-A$ )-полос в спектре доминирует полоса с  $\lambda_m = 803 \text{ нм}$ , характерная для *p*-CdTe, содержащего в качестве основной примеси  $\text{Li}_{\text{Cd}}$  [4]. Неконтролируемыми мелкими донорами в CdTe могут быть дефекты и примеси  $\text{Cu}_i$ ,  $\text{Li}_i$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Cl}$  и др. [5]. На типичных профилях распределения интенсивностей линий  $I_1$ ,  $I_2$  и полосы 803 нм по сколу неотожженного образца флуктуации интенсивностей коррелируют для всех трех каналов излучательной рекомбинации. Это указывает на то, что эти изменения связаны с локальной неоднородностью образца, влияющей на квантовый выход люминесценции [1].

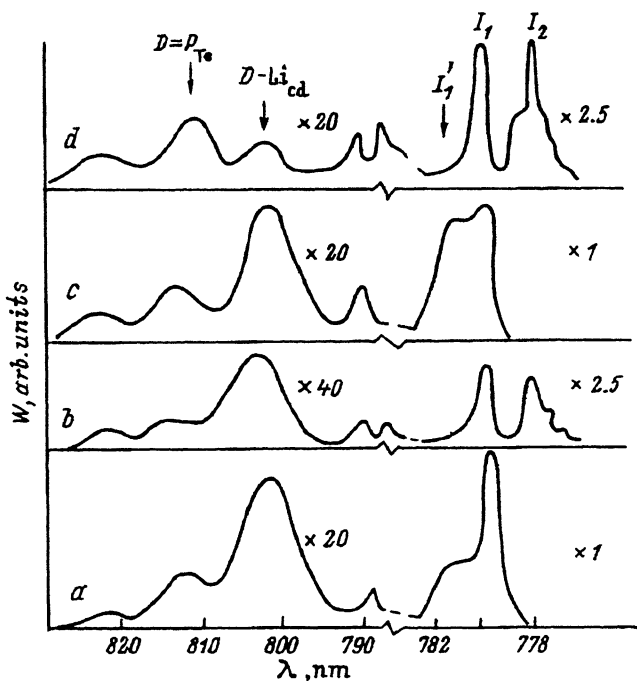


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции CdTe при 4.2 К. а — исходного образца, б — на краю скола после отжига в расплаве Ga, с — в средней части скола после отжига в Ga, д — на краю скола после отжига в парах Cd.

*Отжиг в галлии.* После отжига в расплаве Ga в течение 1 ч спектр ФЛ существенно изменился как в средней части скола образца (рис. 1, с), так и на краю (рис. 1, б). В середине образца в 1.5–2 раза уменьшилась интенсивность линии  $I_1$  и полосы 803 нм. Уширение линии  $I_1$  в длинноволновую сторону стало еще более заметно, чем на исходном образце (отношение интенсивностей  $I'_1/I_1$  возросло в 2 раза).

На краю скола изменения спектра ФЛ более существенны. Уменьшение интенсивностей линии  $I_1$  и полосы 803 нм достигает 4–5 раз, однако полуширина линии  $I_1$  уменьшается по сравнению с исходной. При этом более чем в 20 раз увеличилась интенсивность линии  $I_2$  (рис. 1, б), что свидетельствует о появлении доноров у поверхности образца, находившейся в контакте с жидким галлием. Максимум при  $\lambda = 781$  нм практически полностью исчезает.

Дополнительную информацию о распределении доноров по толщине образца дает профиль распределения интенсивности линии  $I_2$  по сколу (рис. 2, кривая а). Видно, что фронт распространения доноров продвинулся за время отжига (в течение 1 ч) вглубь образца на расстояние около (50–60) мкм от его поверхности. В этих областях (на рис. 2 обозначены цифрами I) наблюдается резкое падение интенсивностей линий  $I_1$ ,  $I'_1$  и полосы 803 нм (рис. 2, кривые б–д), что связано с исчезновением акцепторного состояния  $\text{Li}_{\text{Cd}}$  при вхождении галлия в образец. Как видно из рис. 2, кривая б, по краям профиля  $I_1$  наблюдается возрастание интенсивности (области II на рис. 2) в сравнении с центральной частью профиля (область III на рис. 2).

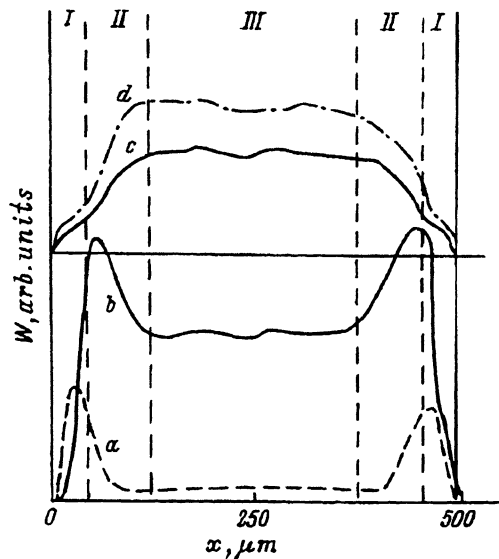


Рис. 2. Распределение интенсивности линий фотолуминесценции по сколу образца после отжига в Ga в течение 1 ч при  $600^{\circ}\text{C}$ : а —  $I_2$ , б —  $I_1$ , в — 803 нм, д —  $I_1'$ .

Как следует из сравнения профиля  $I_1$  с профилем  $I_1'$ , показанным на том же рисунке, уменьшение интенсивности  $I_1$  наблюдается в средней части образца, где максимальна интенсивность линии  $I_1'$ . Это связано, по-видимому, с образованием  $(\text{LiCd}-\text{LiCd})$ -комплексов за счет скопления в процессе нагрева лития вблизи теллурических включений или дислокаций. Вместе с тем у края образца наблюдается падение интенсивности линии  $I_1$ , а в областях максимумов на профиле  $I_1(x)$  видны ступеньки на зависимости  $I_1'(x)$ . Такое же падение интенсивности у краев образца наблюдается и на профиле  $(D-A)$ -полосы 803 нм. Эти факты свидетельствуют о распаде сложного акцептора  $\text{LiCd}-\text{LiCd}$  и образовании одиночных акцепторов  $\text{LiCd}$ .

**Отжиг в вакууме.** Отжиг образцов в вакуумированной ампуле в течение 1 ч приводит к результатам, отличающимся от результатов при отжиге в галлии (рис. 3). Интенсивности линий  $I_1$  и полосы 803 нм однородно распределены по сколу, будучи в 2–5 раза выше, чем в исходном образце. Интенсивность линии  $I_2$  соответствует на всем сколе уровню интенсивности в исходном образце, что свидетельствует об отсутствии процесса образования доноров. Вблизи краев образца наблюдается падение интенсивности только на профиле  $I_1'$  (рис. 3, кривая д). В этих областях роста интенсивности линии  $I_1$  или полосы 803 нм, отмеченного в работе [1] при аналогичном отжиге, мы не наблюдали.

**Отжиг в паре кадмия.** Для сравнения изменений интенсивности линий и полос ФЛ, образцы также отжигали при  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч в атмосфере паров кадмия. Спектр ФЛ образца после такого отжига при возбуждении излучения из точки вблизи края скола представлен на рис. 1, кривая д. Видно, что, как и при отжиге в галлии, в спектре резко возросла интенсивность линии  $I_2$ , а интенсивность линий  $I_1$ ,  $I_1'$  и полосы 803 нм понизилась.

Кроме этого в спектре ФЛ появилась полоса  $D-A_2$  с  $\lambda_m = 810$  нм, которая в работе [6] связывается с наличием в CdTe акцептора  $\text{P}_{\text{Te}}$ . По-

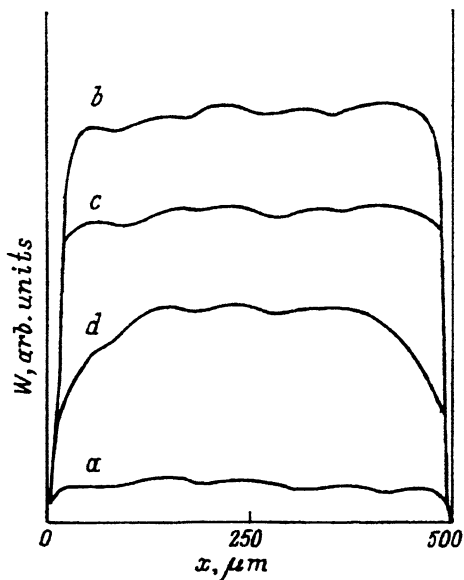


Рис. 3. Распределение интенсивности линий фотолюминесценции по сколу образца после отжига в вакуумированной ампуле в течение 1 ч при 600°C:  $a - I_2$ ,  $b - I_1$ ,  $c - 803$  нм,  $d - I'_1$ .

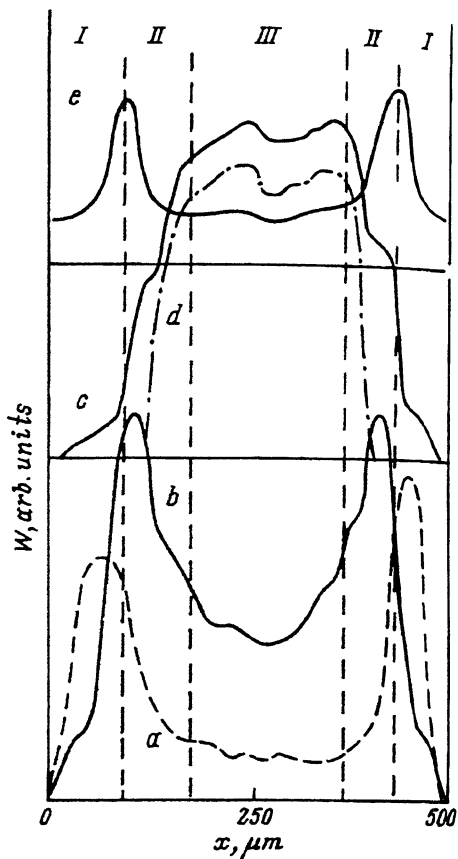


Рис. 4. Распределение интенсивностей линий фотолюминесценции по сколу образца после отжига в парах Cd в течение 1 ч при 600°C:  $a - I_2$ ,  $b - I_1$ ,  $c - 803$  нм,  $d - I'_1$ ,  $e - 810$  нм.

сколькx положение линий  $I_1$ , обусловленных акцепторами  $Li_{Ca}$  и  $P_{Te}$ , в спектре ФЛ очень близко (1.5892 и 1.5897 эВ, соответственно, [6]), то в наших образцах после отжига в Cd они сливаются в одну линию.

Профили распределения линий  $I_1$ ,  $I'_1$ ,  $I_2$  и полос ФЛ 803 нм, 810 нм представлены на рис. 4. Видно, что распределения интенсивности линии  $I'_1$  и полосы 803 нм похожи друг на друга: оба спадают по мере приближения к краю скола. Напротив, профиль интенсивности линии  $I_2$  имеет два максимума вблизи краев скола.

Профиль  $I_1$ , как и при отжиге в галлии, может быть разбит на три области. Область I соответствует падению  $I_1$  при максимальной интенсивности  $I_2$ , область II — возрастанию  $I_1$  при спаде  $I'_1$  и 803 нм и малой интенсивности  $I_2$ , область III — центральная часть образца, где наблюдается некоторый рост линии  $I'_1$  и небольшое (в 1.3–1.5 раза) уменьшение интенсивности линии  $I_1$ . Профиль распределения интенсивности полосы 810 нм (рис. 4, кривая  $e$ ) в общих чертах подобен суперпозиции профилей  $I_2$  и  $I_1$ , что отмечалось и в работе [1].

## Обсуждение результатов

Представленные выше изменения спектрального состава и интенсивности линий и полос ФЛ при кратковременном отжиге  $p$ -CdTe, содержащего доминирующую остаточную примесь  $\text{Li}_{\text{Cd}}$  в акцепторном состоянии, свидетельствуют о сложном характере взаимодействия исходных дефектов с дефектами, обусловленными влиянием газовой атмосферы ампулы при температуре отжига  $600^\circ\text{C}$ .

На профилях изменения интенсивности линий  $I_1, I_1', I_2$  и  $(D-A)$ -полосы (803 нм) после отжига в Ga и парах Cd можно выделить три области.

В областях I, примыкающих к краям образца, наблюдается рост интенсивности линий  $I_2$  и падение  $I_1, I_1'$  и полосы 803 нм, что обусловлено образованием донорного дефекта с мелким водородоподобным центром, локализирующим экситон. Таким донором при отжиге в атмосфере Cd, как показано в работах [1,7], является  $\text{Li}_i$ , образовавшийся в результате реакции  $\text{Cd}_{\text{gas}} + \text{Li}_{\text{Cd}} = \text{Li}_i + \text{Cd}_{\text{Cd}}$ . При отжиге в Ga мелким донором является  $\text{Ga}_{\text{Cd}}$ , образовавшийся либо в результате реакции  $\text{Ga} + \text{V}_{\text{Cd}} = \text{Ga}_{\text{Cd}}$ , либо в результате реакции  $\text{Ga} + \text{Li}_{\text{Cd}} = \text{Ga}_{\text{Cd}} + \text{Li}_i$ . Падение интенсивности линий  $I_1, I_1'$  и полосы 803 нм в области максимумов на профиле  $I_2$  указывает на реализацию второй из указанных выше реакций.

В областях II, расположенных глубже областей I, наблюдается спад интенсивности линии  $I_2$ , характеризующей диффузию доноров. Вместе с тем в этой области наблюдается рост интенсивности линии  $I_1$ , соответствующей экситону, связанному на изолированном акцепторе  $\text{Li}_{\text{Cd}}$ , при одновременном спаде интенсивности линии  $I_1'$  и полосы 803 нм. Этот факт свидетельствует о том, что изолированные акцепторы  $\text{Li}_{\text{Cd}}$  образуются в этой области в результате распада более сложного акцептора, который и обуславливает исходную интенсивность линии  $I_1'$  и полосы 803 нм.

На профилях интенсивности линии  $I_1$  и полосы 803 нм (рис. 4) четко видно наличие двух ступеней, соответствующих максимумам распределения излучений  $I_1$  и  $I_2$  по сколу образца. Первая ступенька образована в области максимальной интенсивности реакции  $\text{Cd}_{\text{gas}} + \text{Li}_{\text{Cd}} = \text{Li}_i + \text{Cd}_{\text{Cd}}$ , а вторая в области реакции диссоциации комплексов  $\text{Li}_{\text{Cd}} - \text{Li}_{\text{Cd}}$ .

При данной интерпретации профилей интенсивности люминесценции остается не ясным тот факт, что реакция распада  $(\text{Li}_{\text{Cd}} - \text{Li}_{\text{Cd}})$ -комплексов протекает как бы одинаково неоднородно по всей толщине образца при всех трех типах отжигов (в Cd, Ga и вакууме) независимо от внешней атмосферы. Однако с учетом того что Li является быстро диффундирующей примесью во всех соединениях  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  и легко может поглощаться поверхностью образца, неоднородное распределение интенсивности линии  $I_1'$  и полосы 803 нм можно объяснить не только неоднородностью скорости распада  $(\text{Li}_{\text{Cd}} - \text{Li}_{\text{Cd}})$ -комплексов по толщине образца, но и обратной диффузией изолированных атомов Li из объема образца к поверхности после распада комплексов в результате термического однородного нагрева. При этом коэффициент редиффузии Li должен быть больше, чем коэффициент диффузии Cd или Ga. Накопление Li в тонком поверхностном слое действительно наблюдалось нами ранее [8] при низкотемпературном отжиге образцов в вакууме или ионной бомбардировке  $\text{Ag}^+$ .

В работе показано, что в результате диффузионного легирования (после кратковременного (1 ч) низкотемпературного (600°C) отжига) образцов *p*-CdTe, содержащих в качестве доминирующей акцепторной примеси атомы лития в подрешетке кадмия, устанавливается неоднородное по толщине распределение рекомбинационно активных дефектов, определяющих люминесценцию в области связанных экситонов и полос донорно-акцепторной рекомбинации.

При отжиге в расплаве галлия происходит легирование образца донорной примесью Ga<sub>Cd</sub>, что проявляется в появлении вблизи краев образца (50–60 мкм) линии I<sub>2</sub>, соответствующей экситону, связанному с нейтральным водородоподобным донором. В этих областях (области I) наблюдается спад интенсивности линии I<sub>1</sub>, соответствующей экситону, связанному на нейтральном изолированном акцепторе Li<sub>Cd</sub> за счет реакции вытеснения лития диффундирующим галлием  $Ga + Li_{Cd} = Ga_{Cd} + Li_i$ .

В областях II, расположенных глубже областей I, происходит увеличение интенсивности линии I<sub>1</sub> за счет образования изолированных акцепторов Li<sub>Cd</sub> в результате термического распада (Li<sub>Cd</sub>-Li<sub>Cd</sub>)-комплексов. Частичная обратная диффузия Li<sub>Cd</sub> из образца к его поверхности определяет падение интенсивности линии I<sub>1</sub>'. Сходное поведение линии I<sub>1</sub> наблюдается при отжиге в Ga, Cd и вакууме.

В середине образца (область III) небольшое (до 1.5–2 раз) повышение интенсивности I<sub>1</sub>' в сравнении с исходной возможно связано с выходом акцепторов Li<sub>Cd</sub> из мест стока, например теллуровых включений, дислокаций.

### Список литературы

- [1] В.Н. Бабенцов, Л.В. Рашковецкий, Е.А. Сальков, Н.И. Тарбаев. ФТП, **26**, 1088 (1992).
- [2] E. Molva, N. Magnea. Phys. St. Sol. (b), **102**, 475 (1980).
- [3] В.Н. Бабенцов, С.И. Горбань, Л.В. Рашковецкий, Е.А. Сальков. Опт. и спектр. **68**, 1397 (1990).
- [4] E. Molva, J.P. Chamonal, J.L. Pautrat. Phys. St. Sol. (b), **109**, 635 (1982).
- [5] J.M. Franou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, J.P. Gaillard, A. Million, C. Fontain. J. Cryst. Growth, **72**, 220 (1985).
- [6] E. Molva, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, E. Ligeon. Sol. St. Commun., **48**, 955 (1983).
- [7] Н.Б. Агринская, В.В. Пашкова. ФТП, **22**, 1248 (1988).
- [8] В.Н. Бабенцов, Г.В. Бекетов, С.Н. Горбань. ФТП, **27**, 504 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

## Transformation of the defect system across the width of CdTe wafers under diffusional doping with gallium

*V.N. Babentsov, A.I. Vlasenko, N.I. Tarbayev*

Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences, 252650, Kiev, the Ukraine