

©1995 г.

ЭВОЛЮЦИЯ ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНОЙ СИСТЕМЫ НЕЛЕГИРОВАННОГО CdTe *n*- И *p*-ТИПА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

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

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650, Киев, Украина
(Получена 28 июля 1994 г. Принята к печати 11 ноября 1994 г.)

Исследована эволюция примесно-дефектной системы специально не легированного CdTe *n*- и *p*-типа, содержащего доминирующие остаточные примеси I группы (Li, Cu) в донорном или акцепторном состоянии при его хранении на воздухе при комнатной температуре в течение 6 месяцев. Показано, что профили интенсивности низкотемпературной фотолюминесценции, измеренные по толщине образца CdTe после его кратковременного отжига в парах кадмия или в вакууме, существенно изменяются со временем и могут дать информацию о процессах трансформации примесно-дефектной системы. В частности, показано, что в исследованных образцах в *n*-области падение интенсивности линии экситонов, связанных на нейтральных донорах, определяется уходом со временем межузельных атомов Li_i, Cu_i на стоки дефектов. В *p*-области падение интенсивности фотолюминесценции также связано с образованием микронеоднородностей, геттерирующих примеси. Кроме того, наблюдалась диффузия акцепторов Li_{Ca}, Cu_{Ca} и их спонтанный переход в донорные состояния Li_i, Cu_i. Сделан вывод о том, что характер эволюции примесно-дефектной системы за продолжительное время хранения образцов при комнатной температуре определяется ее исходным состоянием, полученным в результате термической обработки.

Введение

Одной из проблем легирования теллурида кадмия с целью получения структур для создания одноканальных и многоканальных детекторов радиационных потоков [1,2] является нестабильность во времени параметров как низкоомных (*n*- и *p*-типов), так и высокоомных областей материала [3,4]. Нестабильность, связанная с преобразованием системы дефектов, проявляется как в уменьшении со временем величины проводимости низкоомных областей *n*- и *p*-типа (эффект самокомпенсации), так и в ее увеличении в высокоомной области. Кроме того, со временем может уменьшаться подвижность носителей заряда.

В каждом случае действует, как правило, несколько механизмов преобразования системы дефектов, влияющих на электрические и рекомбинационные характеристики, но иногда из них можно выделить доминирующий. Например, согласно [4], уменьшение величины проводимости в p -CdTe (вплоть до значений удельного сопротивления $\rho = 10^8$ Ом·см) обусловлено протеканием при комнатной температуре реакции $\text{Li}_{\text{Cd}} \rightarrow V_{\text{Cd}} + \text{Li}_i$. Несколько моделей компенсации вследствие образования собственных дефектов рассмотрены в работе [3] при легировании p -CdTe донорными примесями.

Трудность экспериментального подтверждения модели преобразования дефектов в CdTe во многом обусловлена недостаточно совершенными методами исследования дефектов разных типов, в особенности их неэффективностью при выделении определенного дефекта. В данной работе методом анализа спектров низкотемпературной фотолюминесценции исследовано старение примесно-дефектной системы кристаллов CdTe, содержащих в качестве доминирующей остаточную примесь I группы Cu или Li в акцепторном или донорном состояниях (соответственно расположенную в узлах Cd или междоузлиях).

Информацию о состоянии примеси в кристалле и характере процессов старения мы получали путем регистрации интенсивности излучения линий экситонов, связанных на донорах и акцепторах Cu или Li, и анализа их изменения по толщине образца после его кратковременного отжига в парах Cd или в вакууме. Такой отжиг приводил либо к образованию по краям образца p -CdTe областей n -типа за счет перехода атомов I группы Cu, Li из узла Cd в междоузлия, либо областей p -CdTe — в образце n -типа за счет обратного перехода из междоузлия в пустые узлы кадмия [5,6]. Линии экситонов, связанных на других примесях (P, Ag, Ga, In и др.) в рассматриваемой области спектра, были значительно слабее, чем линии Cu, Li, и поэтому не анализировались.

Методика эксперимента

Исследовались пластины монокристаллического теллурида кадмия n - и p -типов размером $4 \times 10 \times 0.8$ мм³, большая поверхность которых ориентирована в плоскости (111). Плотность дислокаций составляла приблизительно $(1 \div 5) \cdot 10^5$ см⁻², а концентрация остаточных примесей — не более 10^{16} см⁻³. Отжиг образцов производился в откачанных и запаянных кварцевых ампулах, содержащих (или не содержащих) навеску металлического Cd, при $T = (400-600)^\circ\text{C}$ с последующей быстрой закалкой.

Спектры люминесценции измерялись при 4.2 К с использованием для возбуждения излучения лазера с длиной волны 632.8 нм, сфокусированного в пятно диаметром 30 мкм. Перемещая точку возбуждения по сколу образца, перпендикулярному большой грани, или по клину, полученному химическим травлением, мы получали информацию о спектральном составе и интенсивности линий и полос излучения на различном удалении от поверхности. Для контроля изменений использовался аналогичный отожженному исходный образец. Экспериментальная установка и методика описаны в [5].

Отжиг в параз Cd. На рис. 1, *a-d* представлены профили распределения по толщине образца интенсивности линий излучения экситонов, связанных на нейтральных акцепторах I_1 (Li_{Cd} , Cu_{Cd} ; 779.9 нм) и на нейтральных донорах I_2 (Li_i , Cu_i ; 778.2 нм), измеренные на образцах *p*-CdTe

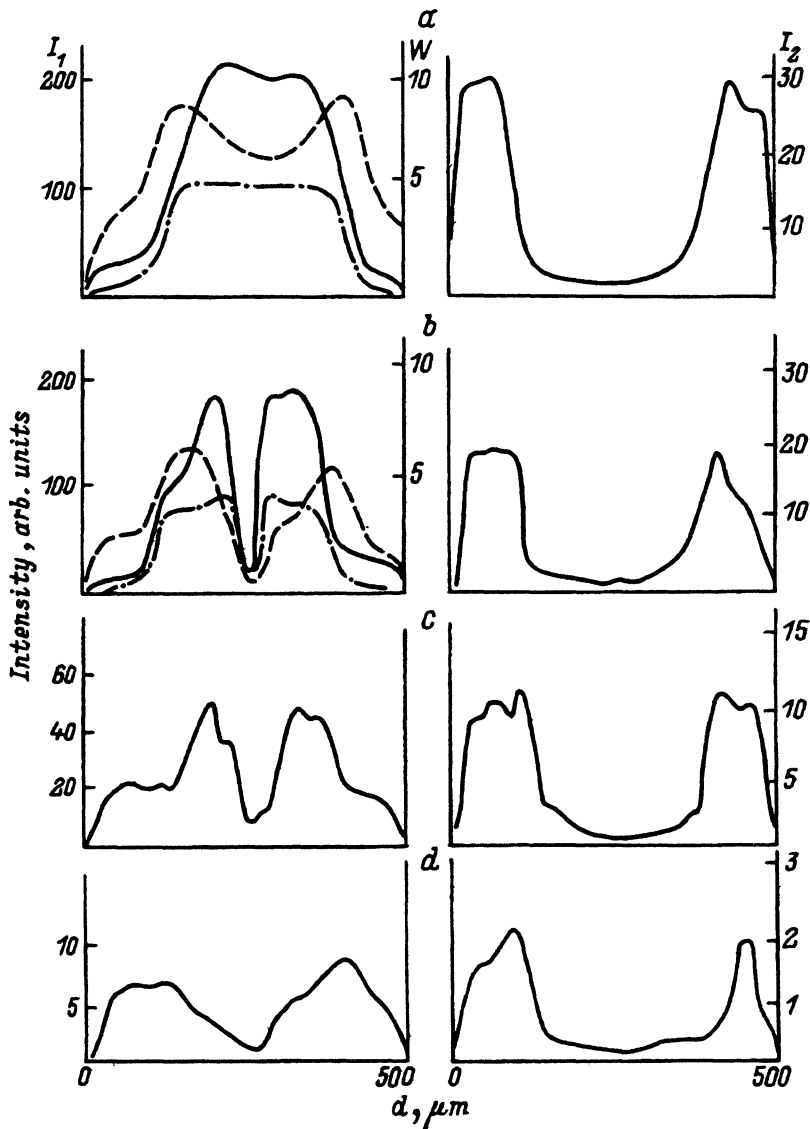


Рис. 1. Распределение по толщине d в образце *p*-CdTe интенсивности линий излучения экситонов I_1 , I_2 (сплошные линии) и полос донорно-акцепторного излучения W с длиной волны $\lambda = 810$ нм (штриховые линии) и $\lambda = 804$ нм (штрихпунктирные) после отжига образца в течение 1 ч. Временной интервал между отжигом образца и измерением спектра составлял: *a* — 1 ч, *b* — 10 сут, *c* — 1 месяц, *d* — 6 месяцев. Расположение шкал I_1 , I_2 и W для рис. *b*, *c*, *d* такое же, как и для рис. *a*.

через 1 ч, 10 сут, 1 и 6 месяцев после их отжига в атмосфере паров Cd при 600° С в течение 1 ч.

Как показано в работах [6,7], после отжига образца p -CdTe в атмосфере насыщенных паров Cd при 600° С он преобразуется в материал n -типа, который характеризуется наличием в спектре низкотемпературной фотолюминесценции интенсивной линии экситонов, связанных на нейтральных донорах. Интенсивность линий I_2 по краям кристалла после отжига в парах Cd возрастает примерно в 100 раз в сравнении как с исходной, так и с интенсивностью этой линии в середине образца (рис. 1, a). В этой же области (у краев) интенсивность линии экситонов, связанных на нейтральных акцепторах, I_1 падает в 100–200 раз по сравнению с серединой образца. Как показано нами ранее [5], поведение интенсивностей линий I_1 и I_2 соответствует протеканию реакции $\text{Li}_{\text{Cd}}, \text{Cu}_{\text{Cd}} + \text{Cd}_{\text{vap}} \rightarrow \text{Li}_i, \text{Cu}_i$ с вхождением Cd в узлы собственной подрешетки и сохранением общей концентрации примеси в акцепторном и донорном состояниях (Cd_{vap} — кадмий в паровой фазе). Из рис. 1, $a-d$ видно, что со временем хранения образца на воздухе при комнатной температуре интенсивность линии I_2 по краям образца уменьшается примерно в 10 раз без заметного расплывания диффузионных фронтов. Интенсивность линии I_1 в прикраевых областях практически не изменяется со временем.

В средней части образца после отжига сохраняется p -тип материала. При этом в спектре низкотемпературной фотолюминесценции наблюдается слабая линия I_2 и сильная линия I_1 , так что отношение $I_1/I_2 \simeq 100$, как и в исходном образце. Деградация люминесценции со временем в этой области образца начинает проявляться в виде провала интенсивности в середине профиля. Одновременно происходит падение интенсивностей линий I_1, I_2 и полос донорно-акцепторной люминесценции, связанных с разными акцепторами: Li_{Cd} (полоса с $\lambda = 804$ нм) [8] и P_{Te} (полоса с $\lambda = 810$ нм) [9]. Как видно из рис. 1, ширина провала на профиле I_1 увеличивается со временем.

Отжиг в вакууме. На рис. 2 представлены профили распределения интенсивности линии I_1 (кривая 1) и I_2 (кривая 2) для нелегированных кристаллов n -типа CdTe после их кратковременного (в течение 0.5 ч) отжига при 400° С в вакуумной запаянной ампуле. Профили, приведенные на рис. 2, измерены со стороны протравленной «на клин» поверхности.

Исходно спектр образца содержал обе линии, I_1 (779.9 нм) и I_2 (778.2 нм), интенсивность которых флуктуировала по величине по всему сколу, отражая неоднородность кристалла. После отжига величины интенсивности линий I_1 и I_2 в глубине образца соответствовали исходному состоянию, а вблизи краев претерпели существенные изменения. На профиле интенсивности линии I_1 появился максимум интенсивности, расположенный на расстоянии 2–4 мкм от края (кривая 1). В этой же области интенсивность линии I_2 упала в сравнении с исходной примерно в 100–200 раз (кривая 2). Ранее мы показали [5], что такое поведение интенсивностей линий I_1, I_2 соответствует редиффузии кадмия из образца в процессе отжига и образованию новых вакансий V_{Cd} , которые заполняются атомами примеси I группы, исходно находившейся в междоузлиях. Этот процесс увеличивает интенсивность линии I_1 и одновременно уменьшает интенсивность линии I_2 .

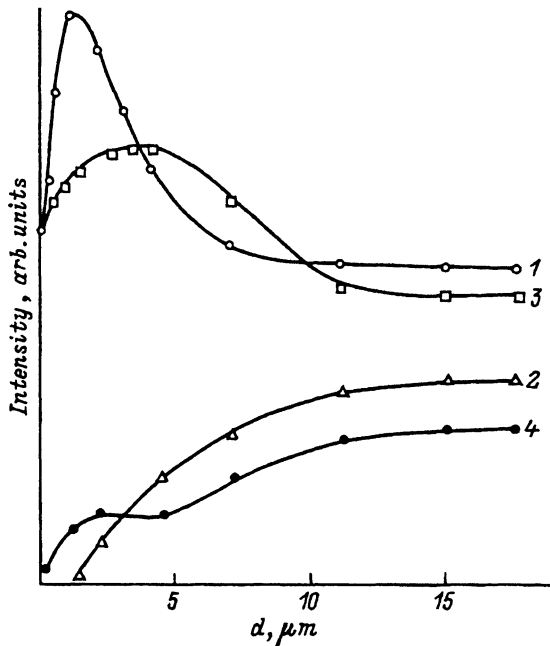


Рис. 2. Распределение интенсивности линий излучения экситонов I_1 (кривые 1, 3) и I_2 (кривые 2, 4) по толщине d в образце n -CdTe сразу после отжига в течение 0.5 ч в вакууме при 400°C (1, 2) и в результате хранения в течение 6 месяцев (3, 4).

Через 6 месяцев хранения образцов при комнатной температуре произошли следующие изменения на профилях интенсивности линий I_1 и I_2 (рис. 2, кривые 3, 4). Интенсивность свечения упала по всему клину. Максимум на профиле I_1 расплылся (кривая 3), а на профиле I_2 появился новый максимум, на 2.3 мкм отстоящий от поверхности образца (кривая 4).

Обсуждение результатов

Результаты, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что процессы старения примесно-дефектной системы в n - и p -областях образца CdTe при его хранении при комнатной температуре носят различный характер. После отжига образца p -CdTe в парах Cd в областях n -типа, образующихся у краев образца, остаточные примеси Li, Si находятся преимущественно в донорном состоянии, обуславливая высокую интенсивность линии излучения экситонов, связанных на донорах, I_2 . В этой области у краев образца интенсивность линии I_1 понижена в 10–20 раз в сравнении с интенсивностью в средней части p -области образца, и со временем дальнейшее уменьшение интенсивности I_1 вблизи краев не происходит. По-видимому, это связано с полным переходом атомов I группы Li, Si в межзельное положение уже в процессе отжига. В то же время, очевидно, что в этой области отсутствуют дефекты типа V_{Cd} , которые могли бы заполняться атомами I группы, образуя в процессе старения мелкие акцепторы и приводя к росту интенсивности линии I_1 .

Основной чертой, проявляющейся с возрастанием времени хранения является десятикратное уменьшение интенсивности линии I_2 . Этот факт нельзя объяснить ни переходом примеси из донорного в акцепторное состояние, что привело бы к росту I_1 , ни образованием центров безызлучательной рекомбинации из атомов избыточного кадмия, что привело бы к уменьшению в 10 раз наряду с I_2 и интенсивности линии I_1 . Поскольку в этой области отсутствуют пустые дефекты V_{Cd} , исключается и образование со временем сложных дефектов ($V_{Cd} + D$) с глубокими уровнями, что привело бы к росту интенсивности полосы 1.42 эВ [10]. Естественным объяснением падения со временем интенсивности линии I_2 остается геттерирование доноров внутренними микро- и макродефектами (малоугловыми границами, отдельными дислокациями, включениями), в результате чего они находятся в электрически неактивном состоянии.

В средней части образца в области p -типа наблюдается общее уменьшение со временем интенсивности как линии I_1 , так и линии I_2 , а также присутствующих в спектре полос донорно-акцепторной люминесценции на длинах волн 804, 810 нм. Таким образом очевидно, что в середине образца в процессе старения преобладает образование микрогеттерированных областей, на которых геттерируются примеси, находящиеся как в донорном, так и в акцепторном состояниях. Предложенный в работе [4] механизм самокомпенсации низкоомной области p -CdTe за счет перехода примеси из узла в междоузлие наряду с падением интенсивности I_1 должен бы приводить к росту интенсивности линии I_2 , и, очевидно, он является доминирующим при концентрации легирующей примеси более $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и концентрации дислокаций менее 10^5 см^{-2} .

Обращает на себя внимание тот факт, что через полгода после отжига профиль I_1 стал подобен профилю I_2 по всей толщине образца при общем падении квантового выхода фотолюминесценции (рис. 1, d). Этот результат свидетельствует о том, что в p -области образца (центральной части) процессы геттерирования примеси, приводящие к гашению люминесценции, идут быстрее, чем в прикраевых n -областях. По-видимому, это обусловлено образованием различных микродефектов в n - и p -областях. В то же время процесс ухода примесей на стоки более энергетически выгоден, чем процесс преобразования дефектов.

Однако, как видно из рис. 2, в процессе старения образца n -типа, подвергнутого краткому отжигу в вакууме, проявляется расплывание профиля интенсивности I_1 за счет диффузии акцепторов не только на внутренние стоки, но и в объеме образца по образованным в процессе отжига вакансиям V_{Cd} . Вместе с тем образование со временем нового максимума на профиле I_2 , имеющее место в области падения интенсивности I_1 (рис. 2), может быть следствием перехода части атомов примеси из узлов кадмия в междоузлия, т.е. результатом действия механизма самокомпенсации, предложенного в [4].

Выводы

Процессы изменения при комнатной температуре системы дефектов в n - и p -областях образца теллурида кадмия после кратковременного отжига в парах кадмия и вакууме существенно влияют на рекомбинационные характеристики материала.

В области n -типа (центральной части) пластины со временем преобладает падение интенсивности линии экситонов, связанных на мелких нейтральных донорах, обусловленное преимущественным уходом межузельной остаточной примеси I группы (Li_i, Cu_i) на внутренние стоки.

В области p -типа (центральной части) наблюдается падение интенсивности всех линий и полос фотолюминесценции, что связано с наличием более мощного стока для примеси, чем в n -областях. Кроме того, в p -CdTe можно наблюдать диффузию акцепторов и переход части атомов I группы из акцепторного (узельного) в донорное (межузельное) состояние после отжига пластины в вакууме.

Характер доминирующего механизма преобразования системы дефектов в процессе хранения образцов при комнатной температуре определяется ее исходным состоянием, полученным в результате термической обработки и последующего режима охлаждения.

Список литературы

- [1] M.R. Squillante, G. Entine, E. Frederick, L. Cirignano, T. Hazlett. Nucl. Instrum. Methods. A, **283**, 323 (1989).
- [2] H. Tsutsui, T. Ohtsuchi, R. Ohmori, S. Baba. Japan. J. Appl. Phys., **32**, 228 (1993).
- [3] Y. Marfaing. Rev. de Phys. Appl., **12**, 211 (1977).
- [4] N.V. Agrinskaya, O.A. Matveev. Nucl. Instrum. Methods. A, **283**, 263 (1989).
- [5] В.Н. Бабенцов, Л.В. Рашковецкий, Е.А. Сальков, Н.И. Тарбаев. ФТП, **26**, 1088 (1992).
- [6] S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, S. Dairaku, M. Kamwashima. Appl. Phys. Lett., **53**, 1524 (1988).
- [7] Н.В. Агринская, В.В. Шашкова, ФТТ, **22**, 1248 (1988).
- [8] E. Molva, J.P. Chamonal, J.L. Pautrat. Phys. St. Sol. (b), **109**, 635 (1988).
- [9] E. Molva, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, E. Ligeon. Sol. St. Commun., **48**, 955 (1983).
- [10] D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius. Phys. Rev. B, **45**, 6247 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

Evolution of impurity-defect system of an undoped CdTe of n - and p -types at room temperature

V.N. Babentsov, A.I. Vlasenko, N.I. Tarbaev

Semiconductor Institute, Ukrainian Academy of Sciences, 252650 Kiev, The Ukraine

