

# Изменение электрических и фотоэлектрических свойств твердых растворов $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$ под действием импульсного излучения лазера из области прозрачности кристаллов

© А. Байдуллаева<sup>¶</sup>, Е.Ф. Венгер, А.И. Власенко, А.В. Ломовцев, П.Е. Мозоль

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 18 сентября 2001 г. Принята к печати 30 октября 2001 г.)

Исследованы изменения равновесной проводимости, фотопроводимости образцов  $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$  от плотности мощности импульсного излучения лазера из области прозрачности кристаллов. Обнаружено увеличение фотопроводимости, сдвиг длинноволновой границы фотопроводимости в сторону больших энергий. Установлено, что изменение электрических свойств кристаллов обусловлено увеличением концентрации доноров в приповерхностной области кристаллов с энергиями ионизации  $E_1 = 0.015$  эВ и  $E_2 = 0.035$  эВ. Рассмотрены и проанализированы возможные причины и механизмы изменения фотоэлектрических свойств кристаллов  $A^{II}B^{VI}$ , подвергнутых лазерному облучению.

Твердые растворы  $Mg_xCd_{1-x}Te$  относятся к числу мало изученных соединений  $A^{II}B^{VI}$ , которые как отмечено в работах [1,2], перспективны для создания светодиодов. Поскольку их функциональные параметры определяются в основном электрическими и фотоэлектрическими свойствами материалов, представляет интерес изучение возможности управления этими свойствами.

Как показали проведенные нами исследования, эффективным способом управления электрофизическими свойствами материала является облучение его импульсами излучения лазеров наносекундной длительности из области фундаментального поглощения света [3,4], так как собственные дефекты кристаллической структуры, возникающие при облучении, оказывают на свойства соединений  $A^{II}B^{VI}$  не меньшее влияние, чем примеси.

При облучении монокристаллов  $Mg_{0.20}Cd_{0.80}Te$  излучением рубинового лазера из области фундаментального поглощения света наблюдалось изменение электрофизических свойств, которое обусловлено как образованием пленки  $Te$  на поверхности кристаллов, так и увеличением концентрации мелких водородоподобных доноров с энергией ионизации  $E_1 = 0.015$  эВ и образованием более глубоких доноров с энергией ионизации  $E_2 = 0.035$  эВ. Обнаружено образование слоя с большей шириной запрещенной зоны в приповерхностной области кристаллов, что обусловлено обеднением твердых растворов кадмием и связано с меньшей энергией связи  $Cd$  по сравнению с  $Mg$  в подрешетке металла твердого раствора  $Mg_{0.20}Cd_{0.80}Te$ .

В настоящей работе объектом исследований являлись монокристаллы  $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$  (ширина запрещенной зоны  $E_g \approx 1.7$  эВ). Высокоомные объемные монокристаллы с кубической решеткой типа сфалерита были получены методом кристаллизации из расплава, приготовленного путем совместного сплавления компонентов  $Cd$ ,  $Mg$  и  $Te$  в соответствующих атомных соотношениях в эвакуированных до остаточного давления  $\sim 10^{-5}$  Торр

кварцевых ампулах. Молярная концентрация устанавливалась методом рентгенофазового анализа.

Для исследования темновой проводимости и фотопроводимости (ФП) приготавливались образцы размерами  $2 \times 2 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Контакты наносились на торцы образца. Для измерения распределения дефектов по толщине образцы последовательно стравливались в полирующем травителе.

Образцы обрабатывались при комнатной температуре импульсами излучения неодимового лазера с энергией фотонов  $h\nu = 1.17$  эВ (из области прозрачности кристаллов) длительностью  $\tau = 1.5 \cdot 10^{-8}$  с при плотности мощности ниже порога разрушения материала, при которой нагрев образца был незначительным, до 40°C [5].

При облучении кристаллов  $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$  наблюдалось увеличение  $\sigma_d, \sigma_{ph}$  в  $10-10^{-3}$  раз ( $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$  — соответственно проводимость в темноте и при освещении видимым светом лампы накаливания, освещенность 500 лк) (рис. 1). Как видно из рисунка,  $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$  с ростом числа импульсов излучения  $N$  при плотности мощности  $I = 5$  МВт/см<sup>2</sup> (ниже некоторой пороговой)

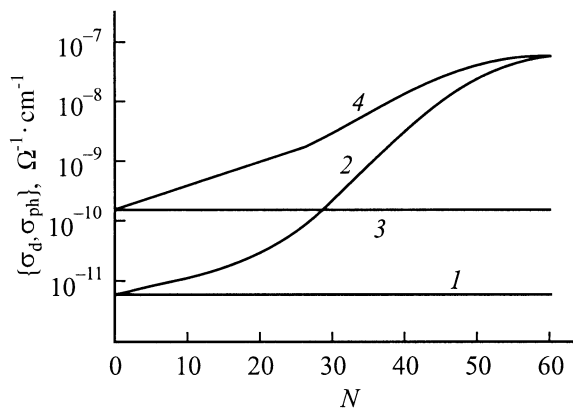
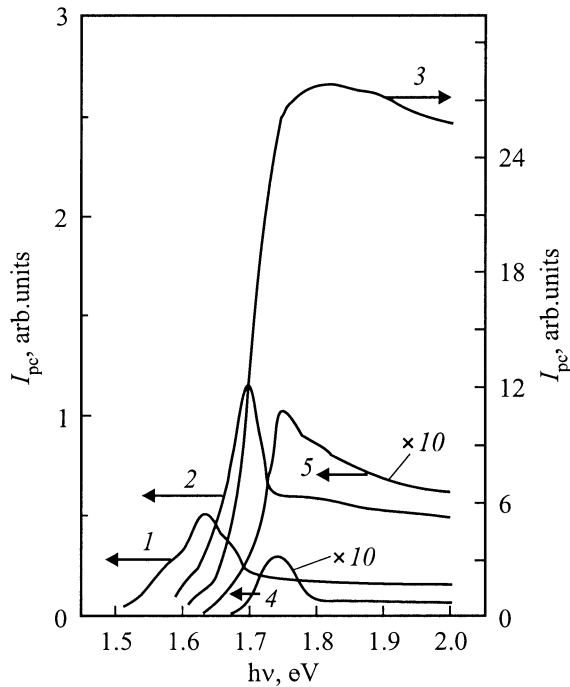


Рис. 1. Зависимость темновой проводимости  $\sigma_d$  (1, 2) и фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  (3, 4) образца  $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$  от числа импульсов излучения лазера  $N$  при плотности мощности, МВт/см<sup>2</sup>: (1, 3) — 5, (2, 4) — 20.

<sup>¶</sup> E-mail: baidulla@class.semicond.kiev.ua



**Рис. 2.** Спектральные зависимости фотопроводимости исходного (1, 4) и облученного (2, 3, 5) образцов  $\text{Mg}_{0.15}\text{Cd}_{0.85}\text{Te}$ . Плотность мощности излучения  $I_2 < I_3$  для 2, 3 соответственно.  $T$ , К: (1–3) — 300; 4, 5 — 77.

не изменяются (кривые 1, 3). При большой величине  $I$  (выше пороговой)  $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$  сначала увеличиваются с ростом  $N$ , затем достигают насыщения (кривые 2, 4).

Анализ спектральных зависимостей фотоотклика  $I_{pc}$  (рис. 2) исходного образца  $\text{Mg}_{0.15}\text{Cd}_{0.85}\text{Te}$  (кривые 1, 4 при температуре  $T = 300$  и  $77$  К соответственно) и облученного импульсами неодимового лазера (кривые 2, 3 при  $300$  К и кривая 5 при  $77$  К, доза облучения  $D = I\tau N$  соответствовала участку нарастания  $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$ ) показал, что облучение не приводит к появлению новых полос ФП, однако амплитудное значение ее возрастает, наблюдается сдвиг длинноволновой границы ФП в сторону больших энергий. Следует отметить, что исходные кристаллы были сильно неоднородными. Размытие длинноволновой границы спектра ФП как исходного, так и облученного кристаллов составляло  $\sim 0.11$  эВ.

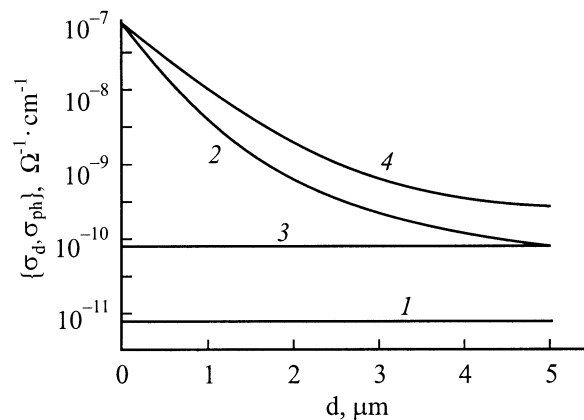
Для выяснения причин смещения максимума ФП осуществлялся сравнительный анализ спектров ФП при  $300$  и  $77$  К до и после облучения. Как оказалось, величина смещения при малых (допороговых) дозах облучения различна в разных образцах одного и того же состава и изменяется в пределах  $0.0035$ – $0.023$  эВ при  $77$  К. Величина смещения максимума ФП при  $300$  К составляет  $\sim 0.1$  эВ и превышает смещение максимума ФП при  $77$  К. Это связано, по-видимому, с тем, что максимум ФП до облучения при  $300$  К имеет примесную природу, в то время как при  $77$  К наблюдается собственная ФП. После облучения в спектре ФП при

$300$  К значительно увеличивается собственная ФП, так что примесный максимум слабо выделяется на фоне зона-зонного. О примесной природе максимума ФП до облучения свидетельствует тот факт, что особенность на этих энергиях сохраняется после облучения малой дозой, несмотря на то что величина фототока в собственной области (коротковолновое плечо) сильно возрастает.

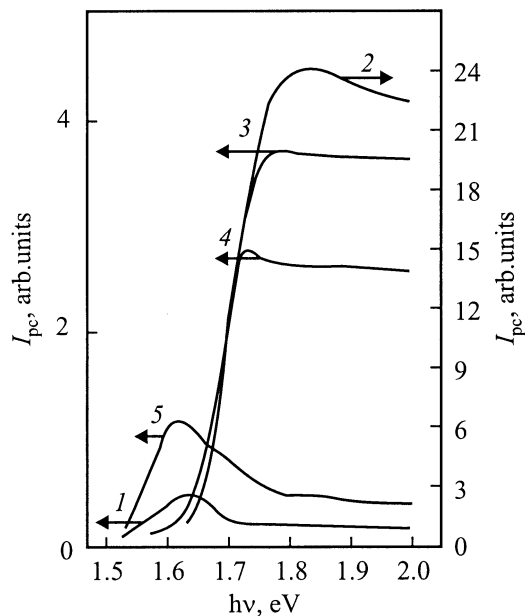
В спектрах ФП исходного кристалла при  $T = 77$  К (рис. 2, кривая 4) наблюдается разный коротковолновый спад, обусловленный интенсивной поверхностной рекомбинацией. После лазерной обработки коротковолновый участок спектра становится более пологим (рис. 2, кривая 5), что связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации облученных образцов (с  $10^5$  до  $10^3$  см/с) и обусловлено очисткой поверхности кристалла лазерным излучением.

При послойном травлении образцов сдвиг края ФП, рост  $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$  после облучения неодимовым лазером происходят неравномерно по объему кристалла, эффекты максимальны у поверхности образца, потом спадают по мере продвижения вглубь, а затем изменяются слабо. Увеличение  $\sigma_d$  в объеме кристаллов значительное, а  $\sigma_{ph}$  — невелико. Толщина очувствленного слоя  $\sim 5$  мкм (рис. 3). При послойном травлении образцов на глубину  $\sim 3$  мкм величина ФП уменьшается, а форма спектра не изменяется (рис. 4, кривые 3, 4). При дальнейшем травлении образцов форма и край спектра возвращаются к исходному, но величина ФП остается повышенной по сравнению со значением необлученного образца (рис. 4, кривая 5).

При облучении поверхностно поглощающимся светом (излучение рубинового лазера) спектральные зависимости ФП подобны приведенным на рис. 2 (кривые 2–4), однако толщина очувствленного слоя  $\sim 0.1$  мкм, что коррелирует с глубиной поглощения  $\sim 1/K$ ,  $K$  — коэффициент поглощения света на частоте рубинового лазера.



**Рис. 3.** Зависимость темновой равновесной проводимости  $\sigma_d$  (1, 2) и фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  (3, 4) от толщины стравленного слоя  $d$ . Образцы: 1, 3 — исходные; 2, 4 — облученные.



**Рис. 4.** Спектральные зависимости фотопроводимости при 300 К исходного образца (1), облученного (2) и травленого (3–5) при толщине стравленного слоя 2 (3), 3 (4), 5 мкм (5).

В работе [3] показано, что при воздействии на кристаллы импульсным излучением рубинового лазера с  $h\nu = 1.78$  эВ на их поверхности образуется проводящая пленка Те  $p$ -типа проводимости. В нашем случае после облучения образцы травились в растворе  $In KOH$  в метаноле, что приводит к растворению Те без травления  $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$ .

Оказалось, что после смывки облученные образцы обладают повышенной по сравнению с исходной темновой проводимостью  $n$ -типа и в них наблюдалась остаточная проводимость. Наличие повышенной проводимости при травлении пленки Те свидетельствует об образовании в этом слое мелких донорных уровней (энергия активации 0.015 эВ). Поэтому остаточная проводимость может быть объяснена наличием тонкого низкоомного слоя на поверхности высокоомного кристалла [6].

При травлении  $CdTe$  в бромсодержащем полирующем травителе равновесная проводимость уменьшается, в ее температурной зависимости появляется наклон, соответствующий 0.035 эВ.

Уровень 0.015 эВ может быть связан с межузельным дефектом  $Cd_i$  или примесями  $In$ ,  $Cl$  [7]. Это означает, что при лазерном облучении образуются  $Cd_i$  или выходят  $Cl$ ,  $In$  из скоплений. Появление более глубокого уровня 0.035 эВ может быть связано, например, с образованием вакансий  $V_{Te}$  [8].

Таким образом, изменение электрических свойств кристаллов обусловлено увеличением концентрации доноров в приповерхностной области.

Понять причины изменения электрических и фотоэлектрических свойств можно из сопоставления ре-

зультатов лазерного облучения и термических отжигов для различных бинарных соединений  $A^{II}B^{VI}$  [9]. Такое сопоставление показывает, что процессы дефектообразования под действием лазерного облучения в различных полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$  обладают рядом общих особенностей.

1. Независимо от длины волны излучения ( $h\nu > E_g$  или  $h\nu < E_g$ ) процессы дефектообразования протекают наиболее интенсивно в приповерхностной области кристаллов.

2. Преимущественный тип образующихся в этой области дефектов — вакансии металла ( $V_m$ ) и халькогена ( $V_h$ ) (межузельные атомы испаряются), и часто соотношение между их концентрациями или соотношение между концентрациями вакансий и примесей определяет величину проводимости. Последнее обусловлено тем, что концентрация вакансий, образующихся в приповерхностной области кристалла, весьма значительна ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

3. Результаты воздействия лазерного излучения аналогичны результатам теплового отжига: соотношение скоростей испарения металла и халькогена (концентраций  $V_m$  и  $V_h$ ) при лазерном облучении и при термическом отжиге примерно одинаково (например, для  $CdS$  в приповерхностной области максимальное значение концентрации электронов  $n = V_m - V_h \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при лазерной обработке и при термических отжигках).

4. При облучении слабопоглощающимся излучением в объеме образцов наряду с вакансиями образуются межузельные атомы, однако и в этом случае изменение характеристик кристалла определяется в основном его приповерхностной областью.

Проанализируем, как должны изменяться  $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$  после лазерного облучения при различном соотношении скоростей удаления металла и халькогена и различном типе проводимости кристалла. В связи с вышеизложенным будем рассматривать только приповерхностную область кристаллов, учитывая только собственные дефекты. При этом пренебрежем процессами комплексообразования, в том числе образованием скоплений, что для приповерхностной области, в которой отсутствуют межузельные атомы, в большинстве случаев справедливо, поскольку именно межузельные атомы способны к комплексообразованию вследствие большой подвижности.

Рассмотрим следующие случаи.

1. Скорость удаления халькогена больше скорости удаления металла, т. е. концентрация  $V_h$ -доноров больше концентрации  $V_m$ -акцепторов. Если при этом кристалл имеет проводимость  $n$ -типа, то следует ожидать увеличения равновесной проводимости и фоточувствительности приповерхностной области. В этом случае увеличение фоточувствительности обусловлено тем, что при облучении образуются компенсированные донорами ( $V_h$ ) центры фоточувствительности. Если кристалл имеет проводимость  $p$ -типа, то можно ожидать уменьшения равновесной проводимости и даже инверсии знака. Что

касается фотопроводимости, то в зависимости от знака равновесной проводимости она может уменьшаться (в случае фотопроводимости  $n$ -типа), не изменяться или расти (в случае фотопроводимости  $p$ -типа).

2. Скорость удаления халькогена меньше скорости удаления металла, т.е. происходит обогащение акцепторами  $V_m$ . Если при этом кристалл имеет проводимость  $n$ -типа, то можно ожидать уменьшения равновесной проводимости (или инверсии знака) и фотопроводимости ( $n$ -типа), поскольку концентрация образующихся при облучении доноров оказывается меньше концентрации центров чувствительности, что приводит к увеличению концентрации неравновесных дырок на этих центрах и уменьшению времени жизни электронов.

Если кристалл имеет равновесную проводимость и фотопроводимость  $p$ -типа, то можно ожидать увеличения  $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$ .

Эти выводы подтверждаются исследованиями влияния лазерного облучения на электрические и фотоэлектрические свойства кристаллов CdS, CdSe, CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Se$  [2,4,9].

Как показали проведенные нами исследования, кроме рассмотренных выше простых случаев могут реализоваться и более сложные, когда нужно учитывать эффекты, связанные с присутствием примесей, а также образование скоплений атомов. В частности, увеличение концентрации вакансий может привести к переходу примеси из междоузлия в узел, из одной подрешетки в другую (например, в CdTe переход Ge из подрешетки Te в подрешетку Cd), из скоплений в узлы решетки [10,11].

Резюмируя, можем сделать следующие выводы.

1. Изменения электрических и фотоэлектрических свойств твердых растворов  $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$  при воздействии излучением лазера из области прозрачности происходит неравномерно по объему кристалла — существенные изменения  $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$  происходят в приповерхностной области кристалла.

2. Увеличение  $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$  обусловлено увеличением концентрации доноров в приповерхностной области кристалла с энергиями активации  $E_1 = 0.015$  эВ и  $E_2 = 0.035$  эВ в результате лазерного облучения.

3. Сопоставление результатов лазерного облучения твердых растворов  $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$  и полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  с результатами термического отжига показывает, что изменения характеристик этих соединений в результате лазерного облучения определяется в основном скоростью удаления компонентов соединения.

## Список литературы

- [1] R. Yanimoto, M. Inoue, K. Hob, T. Shitaya. Japan. J. Appl. Phys., **6** (5), 537 (1967).
- [2] R. Yamomoto, K. Itoh. Japan. J. Appl. Phys., **8** (3), 341 (1969).
- [3] А.П. Ахаян, А. Байдуллаева, Н.Е. Корсунская, П.Е. Мозоль. Поверхность. Физика, химия, механика, № 12, 106 (1987).

- [4] А. Байдуллаева, П.Е. Мозоль, Е.А. Сальков, Н.И. Витряховский. ФТП, **28** (11), 3561 (1986).
- [5] П.Е. Мозоль, М.Л. Лисица, В.С. Коваль, И.В. Пашкевич, И.В. Фекешгази. В сб.: *Квантовая электроника* (Наук. думка, 1976) № 10, с. 31.
- [6] И.В. Маркевич, В.А. Хвостов, М.К. Шейнкман. ФТП, **5** (10), 1904 (1971).
- [7] Н.В. Агринская, Н.Н. Зиновьева, О.А. Матвеев, И.Д. Ярошечкий. ФТП, **14** (1), 172 (1980).
- [8] M. Nagabhuoshanum, R.G. Ramchandar, V. Hari Babu. J. Less-Common. Met., **102**, 97 (1984).
- [9] П.Е. Мозоль, А. Байдуллаева, Н.Е. Корсунская, Е.А. Сальков. В сб.: *Квантовая электроника* (Наук. думка, 1988) № 35, с. 41.
- [10] В.В. Матлах, М.И. Илащук, О.С. Попенко. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **19** (11), 1935 (1983).
- [11] А. Байдуллаева, Б. Джумаев, Н.Е. Корсунская, П.Е. Мозоль. УФЖ, **34** (8), 1265 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

## Changes in electric and photoelectric properties of $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$ solid solutions under the action of pulse laser radiation from the transparency range of crystals

A. Baidullaeva, E.F. Venger, O.I. Vlasenko, A.V. Lomovtsev, P.O. Mozol'

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** Changes in equilibrium conductivity and photoconductivity of  $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$  samples as a function of a power density of laser radiation from the transparency range of crystals were investigated. Increase in photoconductivity and shift of longwavelength boundary of photoconductivity towards the large energies were revealed. It was established that the change in above-mentioned properties of crystals takes place due to the concentration growth of donors with  $E_1 = 0.015$  and  $E_2 = 0.035$  eV in the subsurface region of  $Mg_{0.15}Cd_{0.85}Te$ . Possible reasons and mechanisms of changing the photoelectric properties of  $A^{IV}B^{VI}$  crystals subjected to a laser irradiation were considered and analyzed.