

## Ионная имплантация Er в поликристаллический теллурид кадмия

© В.В. Ушаков<sup>¶</sup>, Ю.В. Клевков, В.А. Дравин

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 7 октября 2014 г. Принята к печати 20 октября 2014 г.)

Исследованы особенности ионной имплантации поликристаллического теллурида кадмия с размерами зерен 20–1000 мкм. Выбор Er для имплантации связан с возможностью использования редких земель в качестве люминесцентных „зондов“ при изучении примесно-дефектного состава материалов и его изменении при различных технологических обработках. По данным микрофотолюминесценции обнаружено, что по мере уменьшения размеров кристаллических зерен значительно увеличивается радиационная „стойкость“ материала. Микрофотолюминесцентная топография образцов показала эффективность люминесцентного редкоземельного „зонда“ для выявления в образцах областей с повышенной концентрацией примесей и дефектов, в том числе мезеренных границ.

### 1. Введение

Цель данной работы — исследование особенностей ионной имплантации поликристаллического материала по сравнению с результатами для монокристаллов, в том числе выяснение влияния размеров монокристаллических зерен на свойства ионно-легированных образцов. Эти вопросы актуальны в свете все более широкого практического применения поликристаллического CdTe в солнечной энергетике и в составе рентгеновских и  $\gamma$ -детекторов в медицине, радиологии и космических приложениях [1,2].

В поликристаллических образцах межзеренные границы нередко оказывают значительное (а подчас и определяющее) влияние на их свойства [3]. В областях, примыкающих к границам раздела зерен, действуют деформационные поля и электростатические поля, связанные с захватом носителей на ловушки поверхностных дефектов. Общеизвестен эффект границ в сегрегации примесей. В результате кинетические процессы диффузии различных объектов в приграничных слоях существенно модифицируются [4]. В частности, перечисленные факторы могут влиять на подвижность первичных радиационных дефектов в кристаллических зернах.

Диагностическим методом служила микрофотолюминесценция. Выбор Er для имплантации в данной работе был связан с возможностью использования редких земель в качестве люминесцентных „зондов“ при изучении примесно-дефектного состава материалов и его изменении при различных технологических обработках [5–7]. Это основано на строгой индивидуальности оптических спектров редкоземельных центров в кристаллах и гетерирующей способности этих элементов.

### 2. Получение образцов и методика эксперимента

Для получения исследованных в данной работе поликристаллических образцов были использованы два типа неравновесных процессов.

1. Вакуумная сублимация предварительно синтезированного соединения с целью очистки материала от фоновых примесей с приведением его к составу точки  $P_{\min}$  ( $P_{\text{Cd}} = 1/2P_{\text{Te2}}$ ), больших плотностей потока паров в реакторе в динамическом вакууме. Полученные при скорости осаждения  $\sim 8$  мкм/мин и температурах, близких к  $600^\circ\text{C}$ , текстуры имели размеры монокристаллических зерен 0.5–1 мм и были подробно исследованы нами ранее [8,9].

2. Низкотемпературный синтез соединения прямой химической реакцией в потоке паров компонентов, подаваемых в зону осаждения из отдельных источников, и последующего осаждения конденсата в температурном градиенте на стенках кварцевого реактора при отклонениях паровой среды в сторону избытка Cd ( $P_{\text{Cd}}/P_{\text{Te2}} > 2$ ) либо Te ( $P_{\text{Cd}}/P_{\text{Te2}} < 0.85$ ). Материал для измерений отбирался со стенок кварцевого реактора из зон кристаллизации с различной температурой. При  $560^\circ\text{C}$  размеры зерен на поверхностях образцов, где проводились измерения, составляли  $\sim 60$  и  $150$  мкм, а при  $420$ – $480^\circ\text{C}$  — менее  $20$  мкм. Результаты исследований для последних образцов изложены в [10].

Образцы имели  $p$ -тип проводимости, удельное сопротивление более  $10^4$  Ом·см при концентрации фоновых примесей менее  $10^{16}$  см $^{-3}$ . После химико-механической обработки в растворе брома в метаноле для выявления межзеренных границ и дефектов структуры внутри зерен проводилась обработка образцов селективным травителем E-Ag-1.

Имплантация ионов Er $^{+}$  проводилась при комнатной температуре. Использовались распределенные дозы  $1.5 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  (энергии ионов 70, 260 и 350 кэВ) и  $1.0 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$  (100, 300 кэВ).

<sup>¶</sup> E-mail: ushakov@sci.lebedev.ru

С целью уменьшения концентрации радиационных дефектов часть имплантированных образцов отжигалась в атмосфере Cd при  $400^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. В этих условиях минимизировалась диссоциация материала (испарение Cd) в поверхностных областях образцов.

Люминесцентные измерения выполнялись на автоматизированном микрофотолюминесцентном сканере с возможностью спектрального анализа излучения в выбранных точках на поверхности образцов и их люминесцентного картирования на заданной длине волны. Измерения проводились при температурах 100–300 К. Мощность возбуждения TEM<sub>00</sub> диодным лазером DTL-379 (475 нм) на поверхности образцов составляла 3.0 мВт при диаметре пятна 15 мкм. Спектральный анализ люминесценции в области 0.6–1.8 мкм проводился с помощью монохроматора МДР 12 с дифракционной решеткой 600 штр/мм (обратная линейная дисперсия 4.8 нм/мм), а регистрация осуществлялась охлаждаемым азотом Ge *p-i-n*-диодом с синхронным детектированием сигнала.

### 3. Результаты и их обсуждение

Расчетная концентрация внедренной примеси составляла  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  (для доз  $10^{14}$  и  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  соответственно) в слоях толщиной  $\sim 100$  нм. Большая радиационная стойкость кристаллических решеток с ионной связью и высокая подвижность радиационных дефектов приводят к тому, что II–VI полупроводники не аморфизуются при ионной имплантации. При комнатной температуре первичные дефекты подвижны и участвуют в образовании вторичных (протяженных) дефектов. В имплантированном монокристаллическом CdTe, помимо точечных, были обнаружены также протяженные дефекты радиационного происхождения: дислокации, преципитаты [11]. Существенно, что эти дефекты были зарегистрированы на расстояниях от поверхности, значительно превышающих величину проецированного пробега ионов [11,12].

При использованных в данной работе дозах после имплантации концентрация безызлучательных дефектов в монокристаллах CdTe столь велика, что полностью „гасит“ их собственную люминесценцию, и необходим термический отжиг для ее восстановления. Однако для поликристаллов, как следует из приведенных далее данных, наблюдается иная картина.

Спектры люминесценции исследованных поликристаллических образцов непосредственно после имплантации дозой  $1.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  представлены на рис. 1. Определяющим для вида спектров явился размер кристаллических зерен. Как и для монокристаллов, для образцов с зернами более 150 мкм (рис. 1, *a*) при  $T = 95$  К наблюдалось только излучение имплантированного Er на длине волны 1.548 мкм (801 мэВ). В то же время для имплантированных образцов с мелкими зернами спектральный состав и интенсивности полос совпадали с соответствующими значениями для исходных (до имплантации) образцов. Кроме излучения Er, для 60-мкм

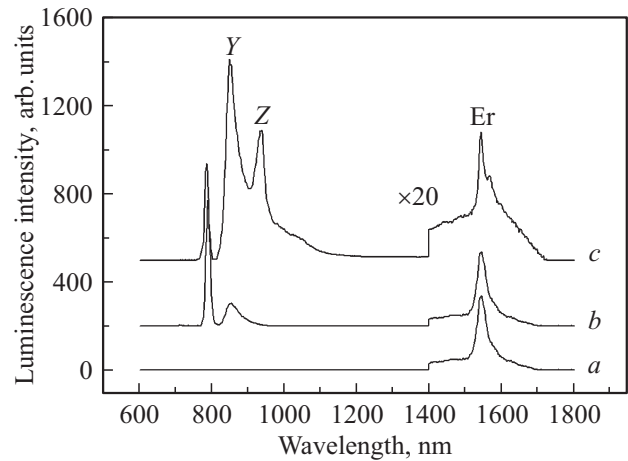


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов поликристаллического CdTe при  $T = 95$  К с размерами зерен, мкм: 150–1000 (*a*), менее 60 (*b*) и менее 20 (*c*), имплантированных Er дозой  $1.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

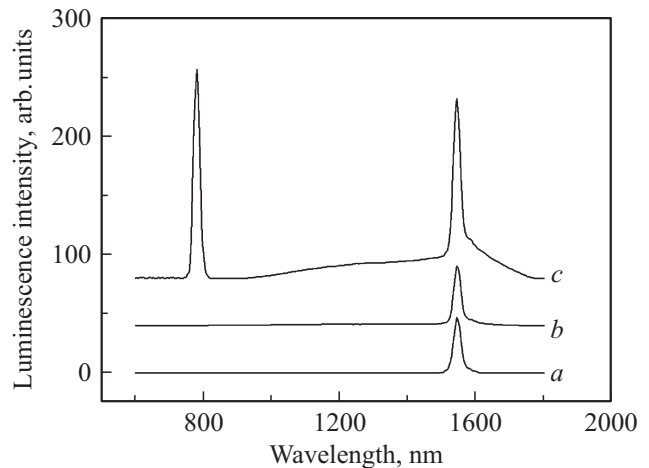


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов поликристаллического CdTe при  $T = 95$  К с размерами зерен, мкм: 150–1000 (*a*), менее 60 (*b*) и менее 20 (*c*), имплантированных Er дозой  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

образца при 100 К наблюдались обычные для CdTe краевая полоса 1.58 эВ (переходы зона–зона, экситоны) и излучение примесно-дефектных A-центров ( $V_{\text{Cd}}-D$ ) 1.4 эВ [13,14] (рис. 1, *b*). В спектре 20-мкм образца, помимо краевой полосы, наблюдались линии дислокационных экситонов Y, Z [10] (рис. 1, *c*).

Для уменьшения концентрации радиационных дефектов после имплантации часть образцов отжигалась при  $400^\circ\text{C}$  в парах Cd в течение 2 ч. В результате отжига интенсивности краевой люминесценции в крупнозернистых образцах восстанавливались до исходного значения, однако интенсивность излучения Er практически не изменялась.

На рис. 2 приведены спектры люминесценции этих же образцов после дополнительной имплантации ионов Er<sup>+</sup> дозой  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Для всех образцов наблюда-

лось излучение центров Er, но краевая полоса частично сохранялась только для материала с наименьшим размером зерен. Краевая люминесценция CdTe после столь высокой дозы ионной имплантации в материалах II–VI наблюдалась впервые и, как сказано, только в поликристаллах с размерами зерен не более 10–20 мкм.

Таким образом, результаты ионной имплантации дозами  $\geq 10^{14} \text{ см}^{-2}$  существенно различались для поликристаллического CdTe с размерами зерен более 150 мкм и менее 60 мкм. Для первых они не отличались от данных для монокристаллов: в имплантированных образцах оставалось большое количество радиационных дефектов, безызлучательных по природе, которые „гасили“ их люминесценцию. В этом случае концентрация дефектов могла быть уменьшена только проведением термического отжига, после чего интенсивности краевых полос восстанавливались до исходных значений. Иная картина наблюдалась для мелкозернистых материалов с размерами зерен менее 50–60 мкм. В этом случае ионная имплантация с указанными дозами не оказывала влияния на излучение полос краевой части спектра. Это означает, что концентрация остаточных радиационных дефектов в этих материалах существенно ниже, чем в первом случае, что можно связать с ускоренной диффузией первичных радиационных дефектов к межзеренным границам под действием поля деформационных и электростатических полей в области этих границ. Вместе с тем этот эффект не может быть тривиальным, так как для достижения межзеренных границ первичным радиационным дефектам необходимо преодолеть фактически макроскопические расстояния порядка 20–30 мкм. Кроме того, полученные по существу в неравновесных условиях поликристаллы могут иметь структуру (дислокации, двойники и др.), способствующую связыванию первичных радиационных дефектов в агрегированные формы, неактивные в оптических процессах.

В данной работе излучение Er наблюдалось во всех образцах непосредственно после имплантации при температурах 100–300 К и представляло  $f-f$  излучательные переходы  ${}^4I_{13/2}-{}^4I_{15/2}$  на центрах  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 3). Спектральный максимум линии Er приходился на 1.548 мкм (801 мэВ) при полуширине контура  $\sim 8$  мэВ, что довольно велико даже для комнатной температуры и, очевидно, связано с излучением различных примесно-дефектных комплексов на основе Er. В II–VI кристаллах редкоземельный атом находится либо в катионном узле решетки, либо в междоузлии (тетра- или октаэдрическом) [15–17]. В данном случае спектральное положение и форма линии были одинаковы для всех образцов и не изменялись даже после отжига при 400°C. Это указывает, скорее, на устойчивое положение внедренных атомов в узлах Cd подрешетки. Контур спектральной линии и интенсивность излучения Er были примерно одинаковы для всех исследованных образцов, слабо зависели от температуры в диапазоне 100–300 К и были относительно невелики. Последнее связано, очевидно, с проблемой возбуждения люминесценции редкоземельных центров [15]. Линейная зависимость интенсивности

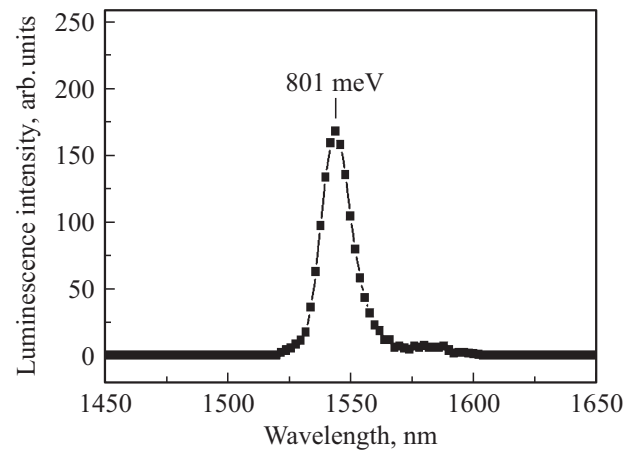


Рис. 3. Излучательный переход  ${}^4I_{13/2}-{}^4I_{15/2}$  на центрах  $\text{CdTe}:\text{Er}^{3+}$  в имплантированных образцах.

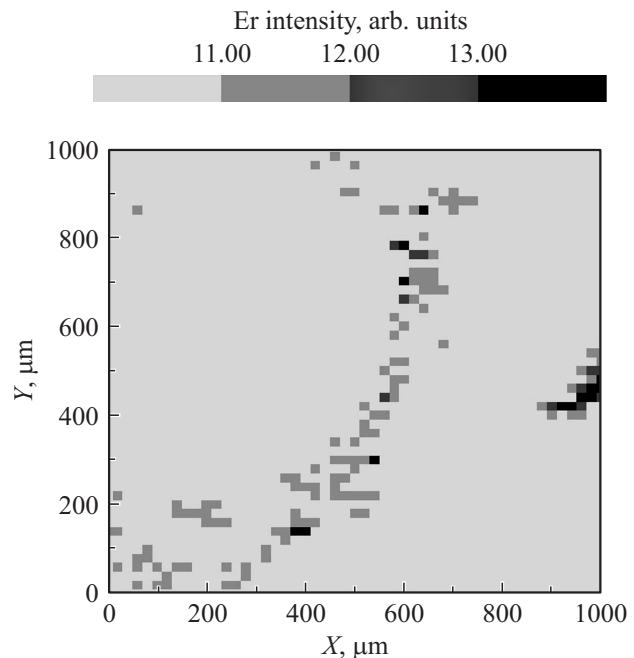


Рис. 4. Люминесцентная топография образца с размерами зерен до 1000 мкм на линии Er по области размером 1000 × 1000 мкм, включающей межзеренную границу.

излучения Er от уровня возбуждения соответствует механизму передачи первичного возбуждения безызлучательно через атом-соактиватор к излучающему редкоземельному центру. Это означает, что присутствовавший в образцах примесно-дефектный фон, примерно одинаковый для всех исследованных образцов (основные фоновые примеси Li, Na, Cl, Ag в концентрациях не выше  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), был мало эффективен в процессах передачи возбуждения к центрам Er.

Дозовые зависимости интенсивности излучения Er сублинейны, что по характеру задачи может быть связано как с неполной активацией внедренных атомов Er, так и с насыщением каналов возбуждения центров Er.

Микрофотолюминесцентная топография селективно протравленных образцов с большими размерами зерен на длине волны максимума линии Er с шагом 10–20 мкм выявило увеличение интенсивности редкоземельной люминесценции в областях межзеренных границ: в среднем на ~ 50%, а в отдельных точках — в несколько раз (рис. 4). Форма спектра Er одинакова и в приграничных областях, и в точках, удаленных от межзеренной границы. Поскольку диффузия примеси при имплантации исключена, этот эффект следует связать с действием фоновых соактиваторов (примесей или дефектов), концентрация которых повышена в приграничных областях по сравнению с областями внутри зерен.

По данным люминесцентной топографии образцов с минимальными размерами зерен (10–20 мкм), в отдельных зернах интенсивность Er возросла почти на порядок. С учетом неравновесной методики получения этих образцов следует заключить, что некоторые зерна имели особенности структуры или состава, которые проявились при введении в них редкоземельного люминесцентного „зонда“.

#### 4. Заключение

Общий вывод из приведенных данных состоит в том, что поликристаллический CdTe с мелкими зернами значительно более радиационно „стойк“ по сравнению с монокристаллами или крупнозернистым материалом. Эта тенденция усиливается по мере уменьшения размеров зерен. В областях, примыкающих к межзеренным границам, действуют деформационные поля и электростатические поля, связанные с захватом носителей на ловушки поверхностных дефектов. Действие этих факторов может способствовать ускоренной диффузии первичных радиационных дефектов к границам зерен. Кроме того, полученные в неравновесных условиях поликристаллы могут иметь структурные дефекты (дислокации, двойники и др.), способствующие связыванию первичных радиационных дефектов в агрегатированные формы, неактивные в оптических процессах.

Методом микролюминесцентной топографии показано, что люминесцентные редкоземельные „зонды“ могут быть использованы для выявления в кристаллах областей с повышенной концентрацией примесей и дефектов, в том числе меж(суб)зеренных границ в поликристаллических материалах.

Работа выполнена в рамках программы ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“ и программы президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

#### Список литературы

- [1] P.L. Sellin. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, 563 (2006).
- [2] D.V. Korbutyak, E.F. Venger, Yu.V. Kryuchenko, E.I. Kuznetsov, A.V. Prokhorovich. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., 36, 5 (2001).

- [3] *Grain Boundaries in Semiconductors* ed. by H.J. Leamy, G.E. Pike, V.H. Seager (North-Holland, N.Y.–Amsterdam–Oxford, 1982).
- [4] В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова. *Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках* (М., Наука, 1981).
- [5] A.A. Gippius, V.V. Ushakov, V.N. Yakimkin, V.S. Vavilov. *Proc. 6 Int. Confr. on Ion Beam Modification of Materials* Tokyo, 1988) [*Ion Beam Modification of Materials*, ed. by S. Namba, N. Itoh, M. Iwaki (North-Holland, Amsterdam, 1989) p. 492].
- [6] A.A. Gippius, V.V. Ushakov, V.M. Konnov. *Proc. Int. Confr. on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors* (Yokohama, 1989) [*Defect Control in Semiconductors*, ed. K. Sumino (North Holland, Amsterdam–N.Y.–Oxford–Tokyo, 1990) v. 1, p. 885].
- [7] V.V. Ushakov, A.A. Gippius. *Proc. I National Conf. Defects in Semiconductors* (St. Petersburg, 1992) [*Defects in Semiconductors*, ed. N. Bagraev (Seitec Publ. Ltd., Switzerland, 1993) p. 25].
- [8] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, 37 (9), 1067 (2003).
- [9] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТП, 37 (11), 1298 (2003).
- [10] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. ФТТ, 52 (11), 2195 (2010).
- [11] J. Morawiec, Z. Golacki. *Cryst. Res. Techn.*, 26, 53 (1991).
- [12] C.B. Norris, C.E. Barnes, K.R. Zanio. *J. Appl. Phys.* 48, 1659 (1977).
- [13] G. Brunthaler, W. Jantsch, U. Kaufmann, J. Schneider. *J. Phys. C*, 1, 1925 (1989).
- [14] D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius. *Phys. Rev. B*, 45, 6247 (1992).
- [15] R. Boyn. *Phys. Status Solidi B*, 148, 11 (1988).
- [16] F.J. Bryant. *Rad. Eff.*, 65, 81 (1982).
- [17] C.C. Yu, F.J. Bryant. *Phil. Mag.*, 40, 209 (1979).

Редактор Т.А. Полянская

#### Er ion implantation in polycrystalline cadmium telluride

V.V. Ushakov, Yu.V. Klevkov, V.A. Dravin

Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** The features of ion implantation of polycrystalline cadmium telluride with the crystal grain sizes 20–1000 microns are studied. Selecting Er for implantation is associated with the opportunity of use of rare earths luminescence „probes“ in the study of impurity and defect material composition and its changes during various technological treatments. According to microphotoluminescence data the decreasing the size of the crystal grains increases significantly the radiation „firmness“ of material. Microphotoluminescence topography of the samples showed the efficiency of luminescent rare earth „probe“ to detect patterns in areas with a high concentration of impurities and defects, including grain boundaries.