

Влияние СВЧ-обработок на люминесцентные свойства монокристаллов CdS и CdTe:Cl

© Р.А. Редько^{*¶}, С.И. Будзуляк^{*}, Д.В. Корбутяк^{*}, А.П. Лоцько^{*}, Н.Д. Вахняк^{*}, Л.А. Демчина^{*}, С.М. Калитчук^{*}, Р.В. Конакова^{*}, В.В. Миленин^{*}, Ю.В. Быков^{+¶¶}, С.В. Егоров⁺, А.Г. Еремеев⁺

* Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

+ Институт прикладной физики Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 16 декабря 2014 г. Принята к печати 13 января 2015 г.)

Исследовано влияние микроволнового излучения на люминесцентные свойства монокристаллов CdS и CdTe:Cl. Выяснено, что кратковременное (≤ 30 с) микроволновое излучение приводит к существенной модификации примесно-дефектной структуры исследуемых полупроводников. Обсуждаются механизмы трансформации дефектной подсистемы монокристаллов $A^{II}B^{VI}$ под действием микроволновой обработки. Показано, что изменения, которые наблюдаются в эксперименте, связаны с атермическим действием микроволнового излучения при удельной мощности 7.5 Вт/см^2 и в большей степени при 90 Вт/см^2 .

1. Введение

Монокристаллы CdTe и CdS широко используются при разработке приборов современной электронной техники — разного рода детекторов электромагнитного и радиационного излучения, фотопроводящие элементы, фотосенсоры, фотопреобразователи т.д. [1,2]. Под действием внешних факторов (термического отжига, радиационной обработки, электромагнитного облучения и т.д.) в этих материалах происходит трансформация примесно-дефектных центров, что влияет на их физико-технические свойства и определяет эксплуатационные и деградационные параметры приборов на их основе, а поэтому требует детального исследования и изучения.

Выяснению влияния СВЧ облучения различной продолжительности и мощности посвящен ряд научных работ [3–6]. В частности, в работах [5,6] изучалось влияние СВЧ облучения на дефектные состояния в приповерхностной области полупроводниковых гетероструктур SiO_2/GaAs и в пластинах $n\text{-GaAs}$. Показано, что модификация дефектной структуры полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ под действием СВЧ облучения зависит от структурно-примесного состояния исходного материала и режима обработки. Очевидно, что для материалов сенсорной техники возможность оптимизации примесно-дефектного состава методом СВЧ облучения может быть достаточно эффективной и информативной как с научной, так и с практической сторон, а потому требует детального и последовательного изучения.

В данной работе методом фотолюминесценции (ФЛ) исследовано влияние СВЧ облучения различной удельной мощности и продолжительности на трансформацию примесно-дефектных центров в монокристаллах CdTe:Cl и CdS.

2. Образцы и методы исследования

Объектами исследований были типичные представители полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ — сульфид и телурид кадмия. Исследуемые монокристаллы CdTe:Cl были выращены методом Бриджмена. Легирование хлором осуществляли при выращивании монокристаллов. Концентрация легирующей примеси хлора при выращивании кристаллов составляла $N_{\text{Cl}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Образцы CdS были вырезаны из объемных кристаллов, выращенных из газовой фазы методом „свободного роста“, толщиной 0.5–5.0 мм. Эти монокристаллы специально не легировались, а их поверхность подвергалась химико-механическому полировке.

СВЧ облучение монокристаллов CdTe:Cl проводилось в специальном гиротрономном комплексе для микроволновой обработки материалов при частоте 24 ГГц. Для обеспечения в камере интенсивности 1.5 Вт/см^2 выходная мощность составляла 150 Вт. Полное время экспозиции (30 с) набиралось временными интервалами СВЧ облучения по 10 с с промежутками между облучениями 3 мин. Измерения показали, что в каждом процессе облучения изменение температуры по сравнению с первоначальной температурой образцов не превышало 2°C . Микроволновая обработка монокристаллов CdS осуществлялась магнетронным генератором в условиях свободного пространства в режиме 2.45 ГГц, 90 Вт/см^2 общей продолжительностью 5 и 15 с.

Экспериментальная установка для исследований спектров ФЛ монокристаллов CdTe:Cl состояла из источника возбуждения (оптический квантовый генератор), криостата, спектрального прибора (МДР-23), фотоприемного устройства, изготовленного на основе фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62, усилителя и персонального компьютера. Для возбуждения фотолюминесценции использовался He–Ne-лазер (длина волны $\lambda = 632 \text{ нм}$, мощность 60 мВт). Низкотемпературные исследования

¶ E-mail: redko.rom@gmail.com

¶¶ E-mail: byk@appl.sci-nnov.ru

проводились в оптическом гелиевом криостате системы УТРЕКС с электронным блоком регулирования и стабилизации температуры К.41, который позволяет проводить измерения при температурах 4.2–300 К с точностью стабилизации температуры ~ 0.1 К.

Изменения в дефектной структуре полупроводниковых образцов CdS изучались при 77 К в спектральном интервале $\Delta h\nu = (0.5-2.0)$ эВ. Источником возбуждения служила лампа ПЖ-100, из спектра излучения которой с помощью соответствующих фильтров выделялся участок с энергией кванта ≥ 2.0 эВ. Приемником света люминесценции служило PbS-фотосопротивление.

3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

В экситонной области спектров ФЛ нелегированных монокристаллов теллурида кадмия наблюдаются: линия (D^0, X) с энергией максимума $E_{\max} \simeq 1.593$ эВ, связанная с экситонами локализованными на донорах (Cl_{Te}), линия (A^0, X) с $E_{\max} \simeq 1.589-1.590$ эВ связана с экситонами, локализованными на нейтральных акцепторах (Cu_{Cd}) [7]. В спектрах экситонной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl дополнительно присутствуют две новые линии: G ($E_{\max} \simeq 1.590-1.592$ эВ) и W ($E_{\max} \simeq 1.586-1.587$ эВ), которые в работе [8] идентифицированы как излучение экситонов связанных, соответственно на акцепторных комплексах $(V_{Cd}-2Cl_{Te})$ и $(V_{Cd}-Cl_{Te})$.

На рис. 1 приведена эволюция спектров экситонной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl, обусловленная СВЧ обработкой. В результате микроволновой обработки образцов продолжительностью 30 с возрастает интенсивность ФЛ линий (D^0, X) , G и практически неизменной

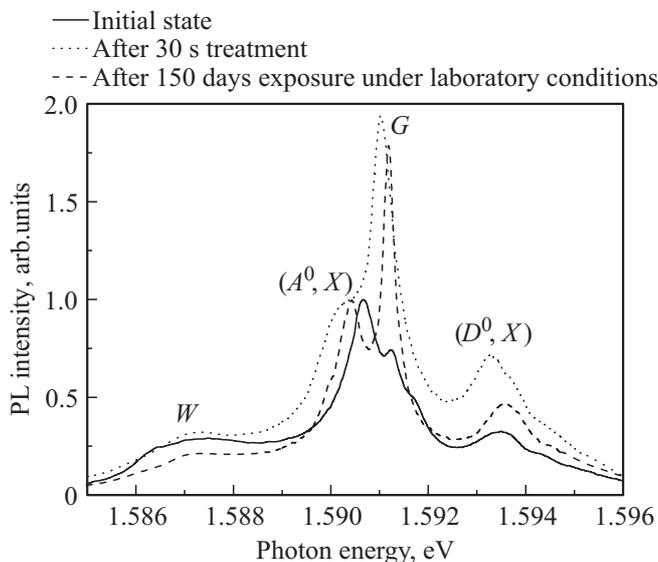


Рис. 1. Спектры экситонной ФЛ при 5 К кристаллов CdTe:Cl до и после СВЧ обработки.

остается интенсивность линии W . Такая трансформация интенсивности линий экситонной ФЛ свидетельствует о индуцированной СВЧ полем генерации донорных центров Cl_{Te} и формировании акцепторных $(V_{Cd}-2Cl_{Te})$ центров, на которых связываются экситоны.

После выдержки образцов CdTe:Cl на воздухе продолжительностью 150 суток при $T \approx 300$ К (рис. 1) интенсивность линий экситонной ФЛ (D^0, X) , G возрастает при одновременном их уширении и некотором смещении в низкоэнергетическую область. Можно было бы предположить, что увеличение интенсивности линий (D^0, X) и G обусловлено уменьшением центров безызлучательной рекомбинации и соответственно снижением безызлучательных потерь. Однако в этом случае возрастание интенсивности ФЛ должно наблюдаться для всех линий ФЛ. Как видно из рис. 1, интенсивность линии ФЛ W и (A^0, X) практически не изменяется. Отсюда следует, что возрастание интенсивности ФЛ (D^0, X) и G обусловлено не изменением времени жизни неравновесных носителей заряда, а увеличением концентрации центров Cl_{Te} и $(V_{Cd}-2Cl_{Te})$, ответственных за линии (D^0, X) и G соответственно. Происходит так называемое „дообразование“ этих центров в результате выдержки облученных образцов CdTe:Cl при комнатной температуре в течение длительного времени (150 суток). Что касается низкоэнергетического сдвига линий ФЛ экситонов, локализованных на акцепторных центрах, то этот вопрос детально исследовался в работе [4] и объясняется уменьшением кулоновского взаимодействия центров связывания экситонов с изолированными акцепторными центрами V_{Cd} , концентрация которых уменьшается из-за заполнения вакансий кадмия примесными атомами хлора. Такое поведение экситонных полос ФЛ не характерно термическому отжигу [8] и свидетельствует о нетермическом механизме взаимодействия микроволнового поля с монокристаллами CdTe:Cl.

Излучательная рекомбинация образцов CdS изучалась с двух противоположных сторон. В исходных спектрах объемного кристалла CdS (рис. 2) не наблюдались различия в интенсивностях спектральных полос и частотном положении их максимумов, что свидетельствует об одинаковом типе точечных дефектов и комплексов на их основе, ответственных за наблюдаемые полосы люминесценции в противоположных приповерхностных слоях.

В исходном состоянии присутствуют: оранжевая (o) $h\nu = 1.97$ эВ, создана донорно-акцепторными парами $[V_{Cd}^- + Cd_i^+]$ или $[Cu_{Cd}^- + Cd_i^+]$ [9], инфракрасная (ИК-1) $h\nu = 1.29$ эВ, которую образует изолированный акцептор Cu_{Cd}^- или V_{Cd} [10] и ИК-2 $h\nu = 0.80-0.71$ эВ полосы ФЛ. Последняя является наименее интенсивной, что свидетельствует о малой концентрации изолированных ионов Cu^{2+} , так как в соответствии с [11] эта полоса обусловлена внутренними переходами в $3d^9$ -оболочке ионов Cu^{2+} между уровнями, которые возникают из-за расщепления основного состояния иона (2D) в кристаллическом поле на два состояния: 2T_2 и 2E .

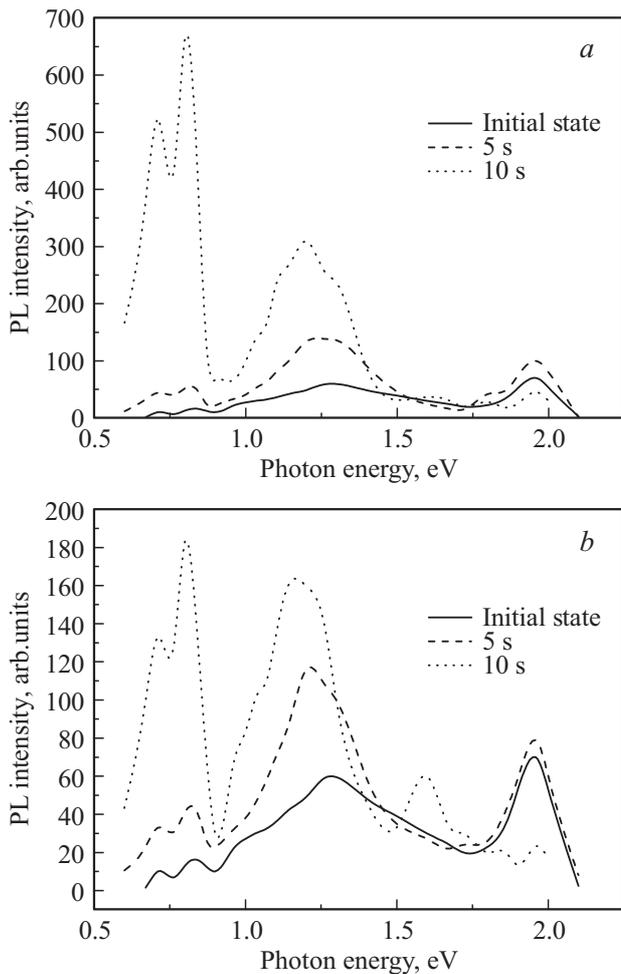


Рис. 2. Типичные спектры ФЛ кристаллов CdS (*a* — сторона 1, *b* — сторона 2) до и после СВЧ облучения.

Как видно из рис. 2, интенсивность всех наблюдаемых спектральных линий (как стороны 1, так и стороны 2) после микроволновой обработки в течение 5 с растет. Вполне вероятно, что взаимодействие СВЧ волны с полупроводниковым материалом привело к уменьшению канала безызлучательной рекомбинации, поскольку интенсивность почти всех полос выросла в одинаковое количество раз. После повторной дозы магнетронного облучения в течение 10 с наблюдается увеличение интенсивности ИК-1 и ИК-2 полос и уменьшение интенсивности для *o*-полосы для стороны 1 (рис. 2, *a*). Со стороны 2 (рис. 2, *b*) наблюдаются аналогичные изменения ИК и *o*-полос при появлении полосы с $h\nu_{\max} = 1.6$ эВ (красная (κ) полоса). Частотное положение всех максимумов ФЛ остается неизменным, кроме ИК-1 полосы. Причем это характерно для обеих исследуемых сторон. Ее пик сдвигается в низкоэнергетическую область от $h\nu = 1.29$ эВ до $h\nu = 1.20$ эВ. Уменьшение интенсивности *o*-полосы может быть связано с распадом комплексных центров $[\text{Cu}_{\text{Cd}}^- + \text{Cd}_i^+]$, который может сопровождаться образованием комплексов, обуславливающих длинноволновую

κ -полосу. В результате такого распада остается Cd_i , который не является центром свечения в CdS.

Таким образом, СВЧ облучение уже на протяжении 5 с приводит к существенным изменениям в спектрах ФЛ. В целом интенсивность люминесценции после облучения возрастает, а полосы ФЛ сужаются, что свидетельствует об ослаблении канала безызлучательной рекомбинации, упорядочивании кристаллической решетки и, как следствие этих процессов, об геттерирующем действии СВЧ облучения. Дальнейшая обработка приводит к различным особенностям, очевидно, связанным с мощностью микроволнового поля на входной и выходной приповерхностных областях кристалла. Наблюдаемые изменения излучательной рекомбинации CdS, как и в случае CdTe, не могут быть объяснены термическим отжигом, поскольку спектры не содержат характерных для этого изменений [12]. Только длительное облучение в течение 10 с содержит некоторые схожие черты — рост красной и ИК-1 полос. Поэтому, очевидно, что взаимодействие СВЧ излучения с сульфидом кадмия (при выбранных нами режимах обработки) полностью связано с нетермическим механизмом при малых (≤ 5 с) продолжительностях обработки и отчасти термическим разогревом при более длительных (≥ 10 с).

Проведенные нами оценки возможного локального температурного разогрева за счет неоднородностей подтверждают мизерность тепловой составляющей в механизме преобразования СВЧ энергии. В предположении, что центрами диссипации энергии СВЧ волны являются области с повышенным содержанием дефектов и примесей, для включения сферической формы максимальную температуру разогрева можно рассчитать из уравнения [13]

$$T_{\max} = T_0 + \frac{P_T R^2}{3k}, \quad (1)$$

где T_0 — температура на границе раздела полупроводник–„включение“; P_T — плотность мощности тепла, которое выделяется в области включения при поглощении СВЧ энергии; k — коэффициент теплопроводности. Для $k_{\text{CdS}} = 0.20$ Вт/(см·К), $k_{\text{CdTe}} = 0.07$ Вт/(см·К) [14] и предположении, что вся СВЧ энергия превращается в тепло без потерь, учитывая продолжительность обработки и предельный размер включений ~ 100 мкм, получим $\Delta T_{\text{CdS}} \approx 9^\circ\text{C}$, а $\Delta T_{\text{CdTe}} \approx 1^\circ\text{C}$. Таким образом, разогрев локальной области за счет неоднородностей в полупроводнике и связанных с ними градиентов температуры является отсутствующим, подтверждающим нетепловой механизм взаимодействия микроволнового излучения с полупроводниковым материалом.

4. Заключение

Выявлено, что СВЧ облучение в режиме $f = 24$ ГГц, $p = 7.5$ Вт/см² монокристаллов CdTe:Cl способствует формированию дефектных комплексов ($V_{\text{Cd}}-2\text{Cl}_{\text{Te}}$) и

CdTe, на которых связываются экситоны в приповерхностной области образцов. Спектры монокристаллов CdS, облученных в режиме $f = 2.45$ ГГц, $p = 90$ Вт/см², свидетельствуют, что при малой длительности облучения интенсивность излучательной рекомбинации повышается за счет уменьшения концентрации безызлучательных центров, а при увеличении продолжительности облучения имеет место распад ассоциированных дефектов, сформированных неконтролируемой примесью Cu и межузельных атомов катиона с возможным образованием комплексов [Cu_{Cd} + донор].

Таким образом, СВЧ облучение даже при малой продолжительности воздействия, но достаточных мощностях, приводит к структурному упорядочению кристаллической решетки и существенно меняет спектр локальных дефектов кристаллов CdS и CdTe. Установлено, что зафиксированные эффекты не могут быть объяснены исходя только из теплового воздействия электромагнитного поля на полупроводниковые материалы и требуют дальнейшего изучения.

Список литературы

- [1] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, П.М. Ткачук. УФЖ, **44**, 730 (1999).
- [2] T. Takanashi, S. Watanabe. IEEE Trans. Nucl. Sci., **48**, 950 (2001).
- [3] А.А. Беляев, А.Е. Беляев, И.Б. Ермолович и др. ЖТФ, **68**, 49 (1998).
- [4] Д.В. Корбутяк, А.П. Лоцько, Н.Д. Вахняк и др. ФТП, **45**, 1175 (2011).
- [5] И.Б. Ермолович, Р.В. Конакова, В.В. Миленин и др. Физика и химия твердого тела, **7**, 763 (2006).
- [6] И.Б. Ермолович, Г.В. Миленин, В.В. Миленин и др. ЖТФ, **77**, 71 (2007).
- [7] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Е.В. Корбут, М.М. Борсюк. *Теллурид кадмия: примесно-дефектные состояния и детекторные свойства* (Киев, Иван Федоров, 2000).
- [8] H.-Y. Shin, C.-Y. Sun. J. Cryst. Growth, **186**, 354 (1998).
- [9] И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, М.К. Шейнкман. ФТП, **9**, 1620 (1975).
- [10] I.V. Ermolovich, V.V. Gorbunov. Phys. Status Solidi B, **106**, 45 (1981).
- [11] I.V. Ermolovich, G.I. Matvievskaaya, M.K. Sheinkman. J. Luminesc., **10**, 58 (1975).
- [12] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова, А.А. Федонюк. ФТП, **31**, 1013 (1997).
- [13] А.В. Ключник. ЖТФ, **62**, 99 (1992).
- [14] П.Ю.М. Кардона. *Основы физики полупроводников* (М., Физматлит, 2002).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of microwave irradiation treatment on the photoluminescence of CdTe:Cl and CdS single crystals

R.A. Red'ko*, S.I. Budzulyak*, D.V. Korbutyak*, A.P. Lotsko*, N.D. Vakhnyak*, L.A. Demchyna*, S.M. Kalytchuk*, R.V. Konakova*, V.V. Milenin*, Yu.V. Bykov⁺, S.V. Egorov⁺, A.G. Eremeev⁺

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

⁺ Institute of Applied Physics,
Russian Academy of Science,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The influence of the microwave radiation treatment on the luminescence of CdS and CdTe:Cl single crystals has been researched. It was found that short-term (≤ 30 s) microwave radiation leads to a sufficient modification of the impurity-defect structure of these semiconductors. Mechanisms of the transformation of A^{II}B^{VI} single crystals defect subsystem of under the microwave radiation treatment were discussed. It was shown that observed changes are associated with non-thermal factor of microwave irradiation at a power density of 7.5 W/cm², and mostly at 90 W/cm².