

# Особенности рекомбинационных процессов в пленках CdTe, изготовленных при различных температурных режимах роста и последующих отжигах

© И.Б. Ермолович<sup>†</sup>, В.В. Миленин, Р.А. Редько<sup>†</sup>, С.М. Редько

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

(Получена 29 декабря 2008 г. Принята к печати 15 января 2009 г.)

Исследовались стационарные и кинетические характеристики фотопроводимости и фотолюминесценции, а также спектры термостимулированной проводимости в интервалах температур 4.2–400 К, освещенностей  $10^{10}$ – $10^{23}$  квант/см<sup>2</sup> и длин волн 0.4–2.5 мкм слоев CdTe, осажденных испарением в вакууме на подогретую подложку в зависимости от температуры подложки. Был найден некоторый интервал оптимальных температур подложки  $T_s \approx 450$ – $550^\circ\text{C}$ , при которых свеженапыленные слои были высокоомными, фоточувствительными и наиболее совершенными по структуре. В этих слоях наряду с известной полосой фотолюминесценции с  $h\nu_m = 1.42$  эВ обнаружена новая полоса люминесценции с  $h\nu_m = 1.09$  эВ, которая, как установлено, не является рекомбинационной, а обусловлена внутрицентровыми переходами. Обсуждается природа центров излучательной рекомбинации в исследованных слоях. Высказано предположение о возможности принятия участия  $d$ -электронов катиона в образовании химических связей локальных центров в CdTe.

PACS: 71.55-i, 78.55.Et, 78.55-m

## 1. Введение

Дефекты кристаллической решетки, приводящие к появлению в запрещенной зоне полупроводника локальных уровней различных энергий, являются определяющим фактором при оценке качества полупроводникового материала и, следовательно, возможностей его практического использования.

Одним из наиболее перспективных широкозонных полупроводниковых материалов для задач микро- и оптоэлектроники является CdTe, обладающий высокой фоточувствительностью к электромагнитному излучению в широком спектральном и температурном интервалах. Несмотря на значительные успехи в технологии выращивания монокристаллического CdTe как  $n$ -, так и  $p$ -типов, закономерности дефектообразования в этом материале и идентификация локальных центров в нем не изучены в полной мере. Сложность этой проблемы связана с большим разнообразием дефектов кристаллической структуры в CdTe: собственные точечные дефекты (вакансии, межузельные атомы), дислокации, примесные атомы в узлах основной решетки или находящиеся в междоузлиях, комплексы точечных дефектов и примесей, примесные преципитаты на ростовых дислокациях и дефекты упаковки [1–5]. Дополнительным усложняющим фактором является наличие фоновых (неконтролируемых) примесей [3], также участвующих в формировании локальных уровней в запрещенной зоне этого бинарного полупроводника. Поэтому решение задачи получения CdTe с улучшенными параметрами связано с необходимостью детального изучения проблемы формирования и поведения дефектов в таких кристаллах при различных

активных воздействиях, т.е. в условиях, которые обеспечивают повышенный уровень контроля и управления процессами роста, а также минимальное загрязнение неконтролируемыми примесями. Эти требования могут быть реализованы при переходе к пленочным технологиям.

Цель данной работы — установить взаимосвязь дефектной структуры с условиями приготовления и отжига пленок CdTe, полученных испарением в вакууме, а также с какими изменениями в энергетической схеме CdTe связано появление их высокой фоточувствительности.

## 2. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе исследовались пленки CdTe, которые были получены путем испарения в вакууме  $10^{-5}$  Торр на подогретую подложку (стекло, стекло с SiO<sub>2</sub>) в квазизамкнутом объеме по методу, описанному в [10], в зависимости от температуры испарителя подложки  $T_s$ . Особенностью данной работы является то, что изменение температуры осуществлялось очень малыми шагами —  $\Delta T_s < 10^\circ\text{C}$ . Исследовались пленки, толщина которых составляла  $\sim 60$  мкм.

Для проведения исследований использовался комплекс методов, позволяющих получать распределения спектров и параметров локальных центров в запрещенной зоне полупроводника [11]. В широком интервале температур образца ( $T = 4.2$ – $400$  К) измерялись электрические, фотоэлектрические и фотолюминесцентные свойства полупроводников, а именно: спектры фотолюминесценция (ФЛ) при различных интенсивностях возбуждения, температурное тушение фотопроводимости (ФП) и ФЛ, зависимости интенсивно-

<sup>†</sup> E-mail: re\_rom@ukr.net

сти наблюдаемых полос ФЛ и фототока от интенсивности возбуждения (люкс-яркостные (ЛЯХ) и люкс-амперные характеристики (ЛАХ) соответственно) при низких и повышенных температурах, где они гасятся, эффект Холла, термоэдс, кривые релаксации фототока при 4.2 и 300 К, а также термостимулированная проводимость и температурная зависимость равновесной проводимости.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как показали рентгеноструктурные исследования, пленки CdTe имели поликристаллическую структуру с размерами кристаллитов, зависящими от  $T_s$ . При повышении температуры подложек сопротивление напыленных пленок возрастало и их удельное сопротивление в темноте  $\rho_d$  достигало  $10^9$  Ом·см. Фоточувствительность вплоть до 4.2 К оставалась высокой (отношение  $\frac{\rho_d}{\rho_l} \approx 10^4 - 10^6$ , где  $\rho_l$  — удельное сопротивление при стандартном освещении светом лампы накаливания 100 лк), а сами слои были наиболее совершенны по структуре при  $T_s = T_s^{opt}$ . Времена релаксации фототока в наиболее фоточувствительных слоях при 4.2 К и возбуждении светом импульсной лампы ИСП-100, а также расфокусированным светом неодимового лазера были меньше чем  $10^{-5}$  с при перепаде  $\rho_d/\rho_l \approx 10^6$ , а при 300 К были равны  $10^{-7}$  с при перепаде  $\rho_d/\rho_l \approx 10^4$ .

Исследования спектров ФЛ большого количества образцов, приготовленных при различных  $T_s$ , показали, что при 77 К в относительно слабо фоточувствительных (СФ) образцах, полученных при  $T_s$  от минимальных до  $T_s = 400^\circ\text{C}$ , присутствует широкая полоса (полуширина равна  $H \cong 400$  мэВ) с  $h\nu_{max} = 1.302$  эВ, которая состоит из двух полос с  $h\nu_{max1} = 1.20$  эВ и  $h\nu_{max2} = 1.42$  эВ. При приближении  $T_s$  к  $T_s^{opt}$  ( $450 \leq T_s^{opt} \leq 550^\circ\text{C}$ ) полоса с  $h\nu_{max1} = 1.20$  эВ исчезает, остается полоса с  $h\nu_{max2} = 1.42$  эВ ( $W_1$ ), которая сужается (при  $T_s = 450^\circ\text{C}$  ее полуширина составляет 100 мэВ), и на ее длинноволновом крае наблюдается фоновая структура — эквидистантные полосы с расстояниями, которые равны энергии продольного оптического фонона в CdTe. При  $T_s = T_s^{opt}$  в спектрах появляется новая узкая полоса ( $W_2$ ) с  $h\nu_{max} = 1.09$  эВ (рис. 1).

На рис. 2 представлены зависимости интенсивности полос  $W_1$  и  $W_2$ , значений  $\rho_d$  и  $\rho_l$  от  $T_s$  при постоянном значении всех остальных технологических параметров. Можно видеть, что изменения  $W_1$  коррелируют с изменениями  $\rho_d$ . В то же время минимальному значению  $\rho_l$  соответствует максимальное значение  $W_2$ . При изменении интенсивности возбуждения в 15 раз форма и положение максимумов обеих полос ФЛ не изменяются. Имеет место лишь перераспределение интенсивностей полос за счет того, что при 77 К ЛЯХ полосы 1 — линейная, а полосы 2 — сублинейная. ЛАХ фототока в этом случае — линейная.

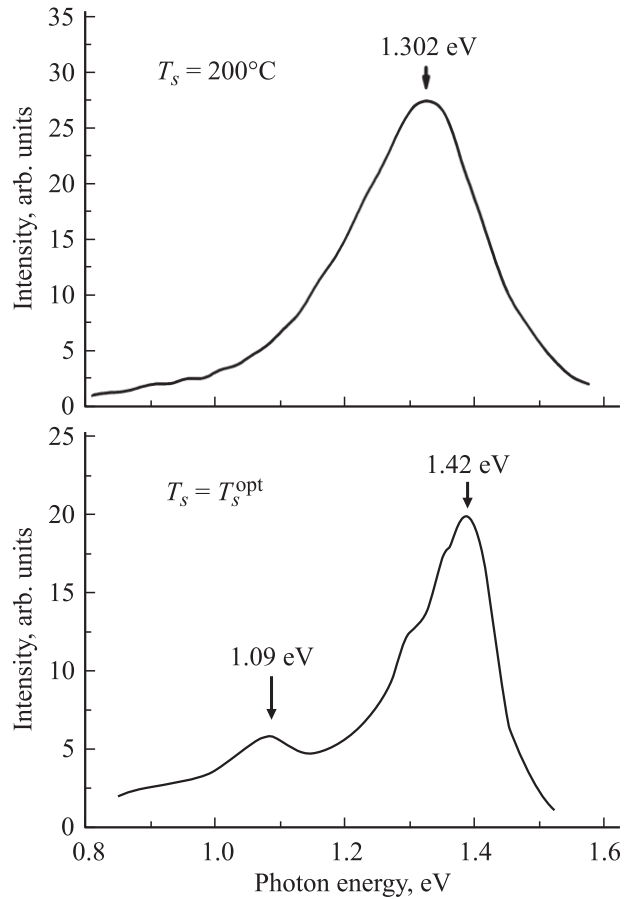


Рис. 1. Спектры ФД некоторых пленок CdTe, полученных при различных температурах подложек.

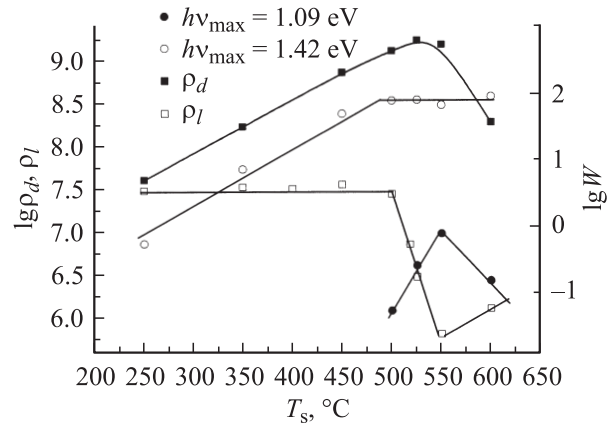


Рис. 2. Зависимости интенсивности полос люминесценции и удельного сопротивления от температуры подложки.

При повышении температуры  $T$  образца от 77 К полоса  $W_1$  гаснет в интервале 80–150 К с энергией активации 0.13 эВ и при комнатной  $T$  полностью исчезает. Полоса  $W_2$  гаснет с энергией активации 0.07 эВ, и при комнатной  $T$  в спектрах фотолюминесценции остается слабой и широкой. Температурные зависимости ФП фоточувствительных и слабофоточувствительных образцов

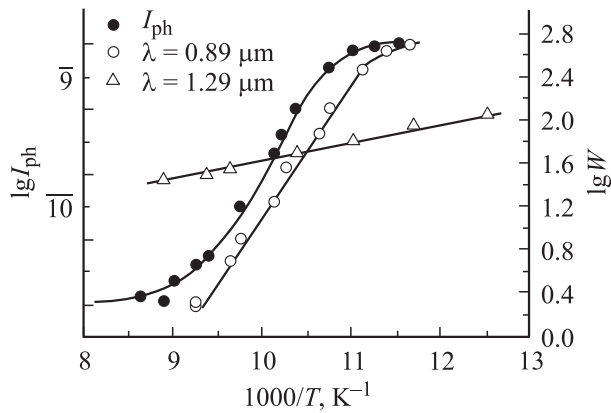


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности полос ФЛ и фототока, полученных при  $T_s = T_s^{\text{opt}}$ .

в интервале 150–300 К одинаковы: при снижении  $T$  от комнатной фототок уменьшается с энергией активации 0.13 эВ, и дальше для нефоточувствительных образцов от  $T$  не зависит вплоть до 77 К. Фототок фоточувствительных образцов при снижении  $T$  от 150 до 77 К увеличивается, повторяя ход  $W_1(T)$ . Кривые  $W_1(T)$ ,  $W_2(T)$  и  $I_{\text{ph}}(T)$  показаны на рис. 3.

В зависимости темновой проводимости от  $T$  (77–30 К) нефоточувствительных образцов мы наблюдали лишь один наклон с  $E_1 = 0.01$  эВ, а в фоточувствительных — еще и уровень  $E_2 = 0.65$ –0.70 эВ.

Полоса  $W_2$  в кристаллах CdTe наиболее изучена в литературе. Интересным является тот факт, что ее появлению или усилению способствуют практически любые обработки кристаллов: отжиги в парах как Cd, так и Te, а также в вакууме, легирование различными донорами, облучение высокоэнергетическими электронами и др. [12,13]. Модели, которые предлагались для центров этой полосы, также соответственно различны. Однако практически все авторы считают, что центрами полосы 1.42 эВ являются комплексы, которые состоят из собственного акцептора ( $A$ ) и постороннего донора ( $D$ ). В качестве  $A$ , согласно мнению большинства авторов, выступает вакансия кадмия ( $V_{\text{Cd}}$ ) с энергией активации  $E_{VA} = 0.10$ –0.17 эВ,  $D$  считается мелким с  $E_{CD} \leq 0.01$  эВ.

Поскольку проводимость исследуемых образцов, полученных при низких  $T_s$ ,  $n$ -типа и образцы являются достаточно высокоомными, естественным будет предположить, что в таких слоях присутствуют неконтролируемые доноры, которые частично компенсированы акцепторами. Увеличение величины  $\rho_d$ , которое наблюдается по мере увеличения  $T_s$  и сопровождается возрастанием интенсивности полосы 1.42 эВ, происходит вследствие явления компенсации, т.е. из-за увеличения концентрации акцепторов. Поскольку слои специально не легировались, а изменялся только один технологический параметр  $T_s$ , увеличение степени компенсации может быть вызвано увеличением концентрации лишь собственных акцепторов. Учитывая низкий коэффициент

аккомодации кадмия [10], становится ясным, что по мере увеличения  $T_s$  в слоях должен возрастать дефицит кадмия. Увеличение интенсивности полосы 1.42 эВ обусловлено увеличением концентрации акцепторов, но излучательным переходом здесь является не захват свободного электрона на изолированный акцептор. Мы считаем, что центрами полосы 1.302 эВ являются комплексы:  $[V_{\text{Cd}}^- + D^+]^0$  — центры полосы 1.20 эВ и  $[\text{Te}_i^- + D^+]^0$  — центры полосы 1.42 эВ, которые возникают вследствие электростатического (кулоновского) взаимодействия акцепторных и донорных дефектов. В образцах, которые получены при низких  $T_s$ , возможно присутствие обоих центров — полуширина полосы достаточно велика. По мере увеличения  $T_s$  остается только одна полоса, которая связана с  $[\text{Te}_i^- + D^+]^0$ , — полуширина полосы уменьшается. Она уменьшается еще и за счет того, что кристаллическая структура слоев при этом улучшается. Указанные центры и являются центрами фоточувствительности в исследуемых слоях. Отметим, что в работе [9] был доказан неэлементарный характер полосы 1.42 эВ, что позволило ее авторам объяснить противоречивость литературных данных (например, усиление этой полосы при отжигах CdTe в парах Cd и Te).

Результаты теоретических и экспериментальных исследований фотопроводимости и рекомбинационной фотолуминесценции в широкозонных монополярных и фоточувствительных полупроводниках  $n$ -типа [13] показали, что центры свечения в таких полупроводниках являются центрами фоточувствительности, которые обеспечивают наибольшие времена жизни свободных электронов (сечение излучательного захвата электрона на такой центр составляет  $S_n \approx 10^{-18}$ – $10^{-20}$  см<sup>2</sup> [13]). Таким образом, можно полагать, что полоса 1.09 эВ обусловлена рекомбинацией свободных электронов с дырками, захваченных на новые центры медленной рекомбинации. Согласно [13], в этом случае температурное тушение ФЛ должно быть наружным, обусловленным термическим освобождением дырок, захваченных на центры свечения (фоточувствительности), и их последующей рекомбинацией через центры быстрой безызлучательной рекомбинации. Это привело бы к уменьшению времени жизни электронов, т.е. к тушению фототока. Совершенно очевидно, что области термического тушения фотопроводимости и ФЛ в этом случае должны практически совпадать. Однако измеренные температурные зависимости интенсивности полос 1.42 и 1.09 эВ и фототока показали (рис. 3), что фототок в слоях, полученных при  $T_s < T_s^{\text{opt}}$  и  $T_s = T_s^{\text{opt}}$ , обуславливают полосы 1.42 эВ, а не 1.09 эВ. Таким образом, центры полосы 1.09 эВ не являются центрами фоточувствительности и не определяют значение  $\rho_l$ .

Появление полосы 1.09 эВ в спектрах образцов, полученных в узком  $T_s$ -интервале, может быть связано со следующим. Напомним, что полоса 2 появляется только в области насыщения  $\rho_d$ , когда остаточные доноры полностью скомпенсированы акцепторами. Межузельные атомы теллура, имея большое сродство к электрону

и располагаясь около узлового атома кадмия, могут при компенсации (т.е. для реализации состояния  $Te_i^-$ ) захватить электрон у узлового кадмия, который уже имеет зарядность  $Cd^{2+}$ , что приведет к поляризации  $d$ -электронов последнего в направлении к  $Te_i$ . Следует обратить внимание на то, что Cd является элементом, который завершает ряд переходных металлов (ПМ) [11]. Конфигурация его валентной оболочки  $4d^{10}5s^2$ , а предпоследнего элемента ПМ в этом ряду (Cu) —  $3d^{10}4s^1$ . В [12] отмечается, что энергии связи  $d$ - и  $s$ -электронов в атомах ПМ практически одинаковые. Это означает, что  $d$ -электроны в халькогенидах цинка и кадмия могут принимать участие в химических связях этих соединений. Об этом, в частности, свидетельствует значительная доля ковалентности химических связей в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  [14].

Таким образом, высокая фоточувствительность исследуемых слоев CdTe, полученных при  $T_s = T_s^{opt}$ , обусловлена присутствием в них центров чувствительности (центры полосы 1.42 эВ) и биполярным характером фотопроводимости. Сохранение фоточувствительности вплоть до 4.2 К в исследуемых слоях CdTe, вызванное отсутствием центров прилипания для электронов, было подтверждено измерениями термостимулированной проводимости при чувствительности метода  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Известно [12], что именно наличие уровней прилипания основных носителей заряда в полупроводниках, которые при низких температурах удерживают на себе электроны, тем самым исключая из процесса рекомбинации центры чувствительности (они будут заполнены дырками), обуславливает исчезновение фоточувствительности при низких температурах и затягивание времен релаксации фототока при повышенных температурах.

В работе получены данные, которые свидетельствуют об участии  $d$ -электронов металлов в химических связях соединений  $A^{II}B^{VI}$ : в присутствии межузельного атома  $Te_i$  поляризация  $d$ -оболочки приведет к тому, что в части узловых ионов кадмия будет незаполненная  $4d$ -оболочка (она будет  $4d^9$ , подобно  $3d^9$  оболочке  $Cu^{2+}$  в CdS, CdTe, ZnS и других соединениях  $A^{II}B^{VI}$  [15]), которая будет расщепляться в кристаллическом поле вследствие спин-орбитального взаимодействия. Уровни соответствующих термов, скорее всего, располагаются в запрещенной зоне полупроводника и принимают участие в рекомбинации неравновесных носителей тока. Электронные переходы между расщепленными подуровнями являются излучательными — появляется полоса 1.09 эВ.

Зарядность такого центра по отношению к решетке будет „0“, когда он в состоянии  $4d^{10}$ , и „+“, когда в состоянии  $4d^9$ , т.е. такой центр играет роль донора, к тому же глубокого. Поскольку в исходном состоянии такой центр пустой, полученная энергия активации темновой проводимости фоточувствительных образцов 0.65 эВ характеризует, скорее всего, захват электрона с валентной зоны, т.е. появление свободных дырок. При этом проводимость слоев станет биполярной. Подтверждением внутрицентральной природы полосы 1.09 эВ является также ее

относительная узость, а также тот факт, что положение ее максимума не зависит от состава твердых растворов как при последовательном замещении аниона в кристаллах  $CdSe_xTe_{1-x}$  [14], так и катиона в кристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  [16] и  $Zn_xCd_{1-x}Se$  [17]. В последнем случае впервые было обнаружено, что обговариваемая полоса ФЛ ведет себя совершенно аналогично внутрицентральной ИК-2 полосе в ZnS:Cu и CdS:Cu, относительно природы которых сомнения отсутствуют [12].

## 4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности использования пленок CdTe, полученных при оптимальных температурах подложки в качестве базового материала высокочувствительных и практически безынерционных датчиков электромагнитного излучения широкого температурного диапазона (вплоть до 4.2 К), а также получены данные, касающиеся природы полосы 1.09 эВ, подтверждающие ее внутрицентровое происхождение.

## Список литературы

- [1] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Е.В. Корбут, М.М. Борисюк. *Теллурид кадмия: примесно-дефектные состояния и детекторные свойства* (Киев, Наук. думка, 2000).
- [2] Г.С. Хрипунов. ФТП, **39**, 1266 (2005).
- [3] И.Б. Ермолович, В.Л. Булгач, В.Г. Кривуца, В.В. Миленин, Р.А. Редько. Тр. конф. „Сенсорная электроника и микро-системные технологии“ (СЭМСТ-1, 2004) с. 135.
- [4] J.F. Wang, S.H. Song, Y. Ishikawa, M. Isshiki. Mater. Sci. Engin. B, **117**, 271 (2005).
- [5] K.-W. Bentz, V. Babentsov, M. Fiederle. Progr. Cryst. Growth Characterization Mater. **48/49**, 189 (2004).
- [6] E. Belas, R. Grill, J. Franc, P. Hlidak, V. Linhart, T. Slaviček, P. Höschl. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, **591**, 200 (2008).
- [7] С.Ю. Паранчич, Л.Д. Паранчич, В.Н. Макогоненко, Ю.В. Танасюк, М.Д. Андрийчук, В.Р. Романюк. ФТП, **39**, 744 (2005).
- [8] Ю.Ю. Логинов, Пол Д. Браун, Кен Дьюроуз. *Закономерности образования дефектов в полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$*  (М., Логос, 2003).
- [9] Н.Г. Стражинский, Б.В. Гринев, Л.П. Гальчипецкий, В.Д. Рыжиков. *Сцинтилляторы на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Получение, свойства и особенности применения* (Харьков, Изд-во Ин-та монокристаллов, 2007).
- [10] И.Н. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. *Эпитаксиальные слои соединений  $A^{II}B^{VI}$*  (Л., Изд-во ЛГУ, 1978).
- [11] И.Я. Городецкий, И.Б. Ермолович, Г.Н. Полиский. ФТП, **21**, 63 (1987).
- [12] И.Б. Ермолович. Автореф. докт. дис. (Киев, Ин-т физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, 1988).
- [13] С.В. Norris, С.Е. Barnes. Rev. Phys. Appl., **12**, 219 (1977).
- [14] С.А. Медведев. *Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$*  (М., Наука, 1970).

- [15] Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. *Химическая связь* (М., Мир, 1980).
- [16] И.Б. Ермолович, М.К. Шейнкман. *УФЖ*, **28**, 627 (1983).
- [17] П.Ф. Буланый, Н.А. Власенко, И.Б. Ермолович, Ф.Ф. Коджеспиров, Н.К. Коновец, Л.А. Можаровский, М.К. Шейнкман. *Опт. и спектр.*, **30**, 299 (1971).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Features of recombination processes in CdTe films, preparing at different temperature conditions and further annealing**

**I.B. Ermolovich, V.V. Milenin, R.A. Red'ko, S.M. Red'ko**

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

**Abstract** To study a stationary and kinetic characteristics of photoconductivity and photoluminescence, thermal excite conductivity in 4.2–400 K range of temperature, luminosity of  $10^{10}–10^{23}$  quantum/cm<sup>2</sup> range within the waverange 0.4 to 2.5  $\mu\text{m}$  of CdTe layers, growth from the vapor phase on heated substrate at different preparing conditions (temperature substrate). There was found an interval of optimal substrate temperature,  $T_s \approx 450–550^\circ\text{C}$ , where just evaporation layers had high resistivity, high photosensitivity and most perfect structure. There is new luminescence band at  $h\nu_m = 1.09$  eV in such layer, the well-known band at  $h\nu_m = 1.42$  eV also was present. The first one, as was estimated, is not recombination but intracenter band. Nature of radiative recombination centers in researched layers has been discussed. It was suggested about taking part of cations *d*-electrons in formation chemical bounds and local centers in CdTe layers.