

УДК 621.315.59, 620.171

Вплив водню на оптичні та електричні властивості $CdTe:Al$ і $CdTe:Cl$

Цюцюра Д. І., Пелещак Р. М., Пігур-Пастернак О. М., Корбутяк Д. В.*, Васьняк Н. Д.*

olia-ifmi@rambler.ru

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, кафедра загальної фізики,
вул. Стрийська 3, м. Дрогобич, 82100.

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України 03028 Київ 28, МСП, просп. Науки, 41

Досліджено спектри низькотемпературної фотолюмінесценції монокристалічних зразків $CdTe:Al$ і $CdTe:Cl$, оброблених у газовому розряді водню при $T = 300$ К. Побудовано модель взаємозв'язку атомарного водню зі складними дефектами $(V_{Cd}^{2-}D^+)^-$ і $(V_{Cd}^{2-}2D^+)^0$ в кристалах $CdTe$. Показано, що обробка в газовому розряді водню протравлених зразків дає змогу частково відновити структурну досконалість приповерхневої області.

Телурид кадмію є відомим напівпровідниковим матеріалом, що використовується для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання, швидкодіючих оптичних перемикачів тощо [1].

Використання $CdTe$ у мікро- та наноелектроніці вимагає отримання структурно досконалих кристалів з питомим опором, більшим за 10^8 Ом·см. На сьогоднішній день жоден із відомих методів вирощування напівпровідників типу A^2B^6 не дає можливість отримувати зразки $CdTe$ заданих параметрів. У зв'язку з цим, паралельно із вдосконаленням технології вирощування кристалів йде пошук методів обробки поверхні зразків, що дозволили б істотно змінити їх електрофізичні характеристики.

Як відомо [1], для отримання високого питомого опору телурид кадмію легують компенсуючими домішками і найчастіше елементами третьої або сьомої групи періодичної системи елементів (Al, In, Cl). Це, однак, приводить до утворення в $CdTe$ додаткових центрів захоплення носіїв заряду, наслідком чого може бути деяке зменшення значень часу життя і рухливості носіїв заряду.

Невід'ємною частиною процесу виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання є отримання структурно досконалої поверхні. Для зняття пошкодженого шару, який утворюється в результаті вирізання зразків, проводиться обробка їх поверхні: механічне шліфування, полірування, хіміко-механічне полірування чи хімічне травлення, що спричинює порушення властивостей поверхні зразків [2].

Одним із новітніх технологічних способів покращення властивостей кристалів $CdTe$ є воднева пасивація. Адже обробляючи їх у водні при відповідних умовах вдається отримати зразки $CdTe$ великого питомого опору, значної фотопровідності та інших властивостей. Пасивація воднем є особливо важливою у ліквідації електричної активності дрібних фонових домішок і дефектів, які часто потрапляють у кристали із матеріалами складових твердих розчинів, а також із кварцових ампул.

Дана робота присвячена дослідженню змін електрооптичних властивостей легованого телуриду кадмію ($CdTe:Al$, $CdTe:Cl$) після обробки у водні

та побудові моделі взаємодії атомарного водню із складними дефектами в $CdTe$, легованому алюмінієм та хлором.

Для досліджень використовувалися напівізолюючі ($\rho = 10^9$ Ом·см) монокристалічні зразки $CdTe:Cl$ (концентрація хлору у вихідній наважці $N_{Cl} = 10^{19}$ см $^{-3}$) та $CdTe:Al$ ($N_{Al} = 10^{18}$ см $^{-3}$), вирощені методом сублімації при температурі 980°C.

Зразки отримувалися шляхом сколювання вирощених кристалів телуриду кадмію вздовж площини (110). Потім кристали $CdTe:Cl$ піддавалися вільному травленню в 2% бром-метаноловому травнику протягом 30 с при 20°C. Дифузія водню в зразки проводилась у газовому розряді водню при кімнатній температурі та тиску 0.25 мм.рт.ст., який в установці підтримувався сталім. Час обробки змінювався від 0.5 до 1.5 год. Спектри низькотемпературної ($T = 5$ К) фотолюмінесценції (ФЛ) досліджували на автоматизованій установці, яка складається з джерела збудження (аргоновий лазер неперервної дії ЛГН-503), гелієвого криостата, спектрального приладу (МДР-23), фотоприймального пристрою, виготовленого на основі фотоелектронного помножувача ФЭУ-62, підсилювача та персонального комп'ютера.

На рис.1 показані температурні залежності електропровідності вихідного (крива 1), електропровідності (крива 2) і фотопровідності (крива 4) протравленого та електропровідності (крива 3) і фотопровідності (крива 5) гідрогенізованого зразка після протравлення. Видно, що травлення призводить до появи на температурних залежностях питомої електропровідності двох ділянок: в інтервалі температур 245-300 К чітко проявляється ділянка з нахилом 0.4 еВ, а низькотемпературна – з нахилом у межах ≤ 0.05 еВ. Крім того, в результаті травлення питомий опір кристалів зменшується і в деяких випадках навіть на порядок, що свідчить про шунтування поверхнею струму через зразок. Обробка у водневому розряді призводить до часткового відновлення вихідного значення електропровідності зразка.

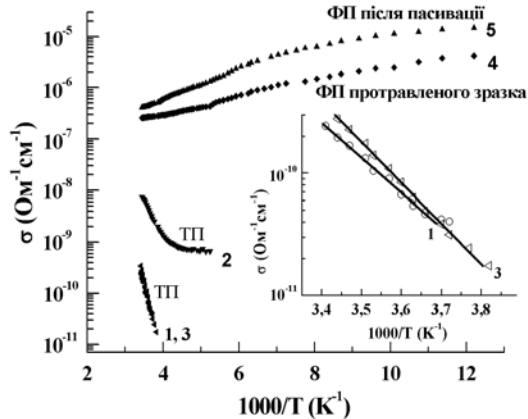


Рис.1. Температурні залежності електропровідності $CdTe:Cl$ (10^{19} см^{-3}): 1 – темної електропровідності вихідного зразка; 2 – темної електропровідності протравленого зразка; 3 – темної провідності гідрогенізованого зразка після травлення; 4 – фотопровідності протравленого зразка; 5 – фотопровідності гідрогенізованого зразка після травлення

Величина й температурна залежність електропровідності протравленого і після цього гідрогенізованого зразка набула майже вихідного значення. Із температурної залежності електропровідності протравленого і гідрогенізованого зразка отримано енергію активації домішково-дефектних центрів рівною 0.68 eV. Це дещо перевищує енергію активації домішково-дефектних центрів вихідного зразка, яка дорівнювала 0.57 eV, що, можливо, також зв'язане із впливом поверхні.

З рис.1 також видно, що фоточутливість досліджуваних зразків мало залежить від температури. При нагріванні від 77 K до 300 K спостерігається невелике гасіння фотопровідності (рис.1 крива 4 і 5), що свідчить про складний механізм рекомбінації [3]. Характер ходу температурної залежності фотопровідності гідрогенізованого зразка (рис.1 крива 4) такий же, як вихідного, однак після обробки у водні величина фотопровідності суттєво зростає.

На рис.2 показана спектральна залежність фотолюмінесценції при 5 K для зразків $CdTe$, легованого Cl : вихідного (крива 1), протравленого (крива 2), і гідрогенізованого після протравлення (крива 3).

Як видно з рис.2, у спектрі екситонної ФЛ проявляються смуги з максимумами при $\approx 1.593 \text{ eV}$ (D^0X), 1.590 eV (G) та 1.586 eV (W), причому у протравлених зразках вони є дуже розмитими. Згідно з літературними даними [4], перша з цих ліній є наслідком випромінювальної рекомбінації екситонів, зв'язаних на дрібних нейтральних донорах (D^0X). У ролі останніх виступають атоми заміщення Cl_{Te} . Смуги G і W викликані рекомбінацією екситонів, зв'язаних на комплексах акцепторного

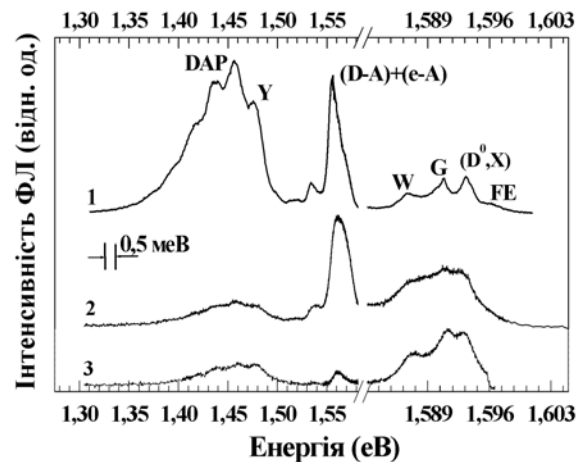


Рис.2. Спектри фотолюмінесценції $CdTe:Cl$ при $T=5 \text{ K}$: 1 – вихідного зразка; 2 – протравленого у бромметаноловому травнику; 3 – гідрогенізованого зразка після травлення

типу A_1 , $A_2 - (V_{Cd}^{2-} + 2Cl_{Te})$ і $(V_{Cd}^{2-} + Cl_{Te})^-$ відповідно. У спектрах фотолюмінесценції вихідного і травленого з наступною гідрогенізацією зразків (рис.2, криві 1 і 3) спостерігається також слабка лінія випромінювання вільних екситонів (FE), що, поряд із більшою чіткістю смуг екситонної ФЛ в гідрогенізованих зразках порівняно з травленими, свідчить про часткове відновлення якості поверхні кристалу внаслідок його обробки у водні.

У діапазоні $1.50 - 1.57 \text{ eV}$ у спектрах ФЛ не легованого $CdTe$ проявляється серія ліній крайової люмінесценції, яка складається з основної лінії та її фононних повторень (рис.2). Вона спричинена двома видами переходів: високоенергетична складова ($e - A_1$) відповідає переходам електронів із зони провідності на мілкі акцепторні центри, а низькоенергетична – переходам у донорно-акцепторних парах ($D - A_1$). Донорами в ($D - A_1$) є Cl_{Te} , а акцепторами – комплекси $(V_{Cd}^{2-} + Cl_{Te})^-$ [4]. Для досліджуваних зразків з високою концентрацією легуючої домішки ці складові майже зливаються в одну смугу випромінювання. Основною відмінністю крайової люмінесценції гідрогенізованих зразків є її низька відносна інтенсивність, що свідчить про зменшення концентрації акцепторних центрів.

Смуга люмінесценції в області 1.45 eV є наслідком накладання двох складових: випромінювання донорно-акцепторних пар (донор – Cl_{Te} , акцептор – A-центр $(V_{Cd}^{2-} + Cl_{Te})^-$ та Y-лінії і їх фононних повторень. Y-смуга з безфононним переходом при $\approx 1.477 \text{ eV}$ викликана випромінювальною рекомбінацією екситонів, захоплених полем протяжних дефектів. Її відносна інтенсивність є дещо вищою у гідрогенізованих зразках. Проте, як видно з рис.2, інтенсивність випромінювання смуги 1.45 eV у протравлених (рис.2, крива 2) і гідрогенізованих зразках суттєво зростає.

нізованих (рис.2, крива 3) є значно нижчою, ніж у вихідному кристалі $CdTe:Cl$ (рис.2, крива 1).

Із представлених температурних залежностей (рис.1) випливає, що після обробки протравленого $CdTe:Cl$ в газовому розряді водню електричні властивості поверхонь зразків відновлюються, що спричинює зростання питомого опору більше ніж на порядок порівняно з вихідним значенням склотих кристалів. Це, очевидно, зумовлено пасивацією воднем мілких акцепторних центрів, іонізація яких визначає хід температурних залежностей темної електропровідності в області низьких температур.

Цей висновок підтверджується і різницею у спектрах крайової ФЛ (рис.2, крива 2 і крива 3), відносна інтенсивність випромінювання якої, в гідрогенізованих зразках, суттєво зменшується у порівнянні з протравленим. Розклад смуг крайової ФЛ на суму гауссівських функцій [4, 5] дає змогу встановити положення максимумів ліній ($e-A^0$) та ($D-A$). Для гідрогенізованого зразка отримано: $E_{e-A^0}^H = 1.566$ eV і $E_{D-A}^H = 1.556$ eV відповідно, що збігається зі значеннями максимумів для вихідного (свіжосколеного), тоді як для протравленого отримано $E_{e-A^0} = 1.569$ eV, $E_{D-A} = 1.559$ eV. Такий зсув, очевидно, пов'язаний з підсиленням кулонівської взаємодії між донорами й акцепторами за рахунок збільшення концентрації акцепторних центрів і зменшення відстані між ними. Теоретичне обґрунтування цього факту виражається формулою [4]:

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon R} + J(R), \quad (1)$$

де R – відстань між складовими донорно-акцепторної пари, $J(R)$ – поправка до енергії при кулонівській взаємодії.

Про збільшення концентрації акцепторних центрів A_1 в приповерхневій області $CdTe$ в результаті травлення в бром-метаноловому травнику засвідчує зростання інтенсивності смуги ($e-A_1$) (короткохвильове крило крайової ФЛ) – див. рис.2, крива 2, а також зростання темної провідності протравленого зразка (рис.1). Вказані зміни стають зрозумілими, якщо врахувати, що травлення в бром-метаноловому травнику приводить до збільшення приповерхневої області $CdTe$ атомами Cd , тобто до зростання вакансій кадмію [2], які або самі відіграють роль акцепторів, або є складовими компонентами акцепторних комплексів. Покращення структурної досконалості поверхневого шару зразків при їх обробці в атмосфері водню підтверджується також наявністю в екситонній області фотолюмінесценції гідрогенізованих зразків лінії випромінювання вільних екситонів (FE) і шириною рекомбінаційних смуг випромінювання зв'язаних екситонів.

На рис.3 відображені спектри фотолюмінесценції при 5 K для зразків $CdTe:Al$ необроблених (крива 1), оброблених у водні протягом 0.5 год (крива 2), 1 год – (крива 3) та 1.5 год – (крива 4). Як видно з рис.1 спектр ФЛ $CdTe:Al$ змінився при введенні в кристали водню. Вплив на спектр рекомбінаційного випромінювання спостерігається в кожній з його частин: в екситонній, крайовій та домішковій. В екситонній частині спектру в досліджуваних зразках $CdTe:Al$ під впливом водню змінюється інтенсивність ліній W і G . Інтенсивності лінії W і G залежно від часу обробки зразка у водні зменшуються (рис.3).

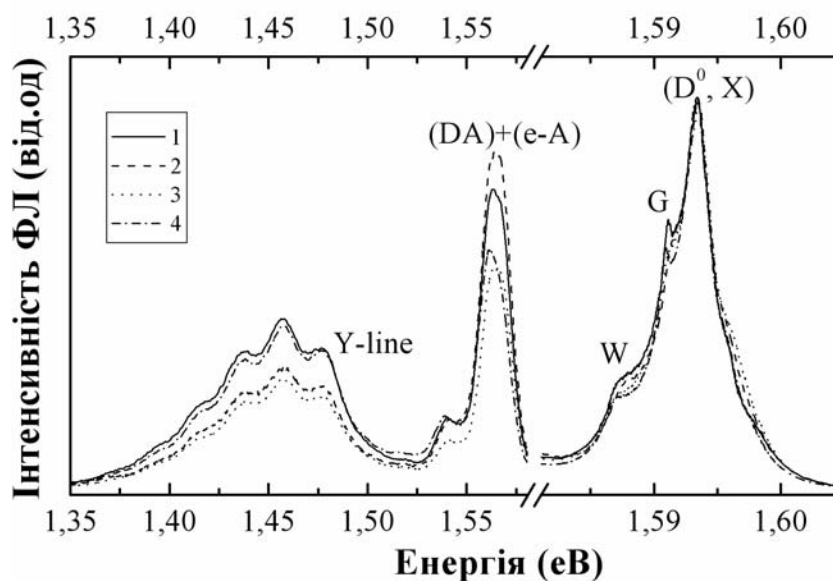


Рис.3. Фотолюмінесценція $CdTe$, легованого Al при 5 K: 1 – вихідного зразка; 2 – зразка, обробленого в розряді водню 0.5 год; 3 – зразка, обробленого в розряді водню 1.0 год; 4 – зразка, обробленого в розряді водню 1.5 год

У крайовій області ФЛ $CdTe$, легованого Al , інтенсивність випромінювання є найбільшою при обробці зразків у водні протягом 0.5 год. При збільшенні часу обробки вона зменшується. У домішкочувальній області 1.350 – 1.500 еВ ФЛ інтенсивність випромінювання є найменшою при обробці зразків у водні протягом 1 год. При подальшому збільшенні часу дифузії водню до 1.5 год. інтенсивність випромінювання наближається до вихідного значення.

Аналізуючи смугу крайової ФЛ в $CdTe$, зокрема зображаючи енергетичний розподіл інтенсивностей серією ліній у вигляді суми Гауссівських функцій [4, 5], отримуємо максимум випромінювання складової $(e - A^0)$. Це дає можливість визначити глибину залягання акцептора. Глибина цього рівня в забороненій зоні дорівнює 46 меВ і узгоджується з енергією іонізації акцепторного центру $(V_{Cd}^{2-} 2D^+)^0$ [7]. Таким чином ці складні дефекти беруть участь у ФЛ $CdTe$. З літератури відомо [8], що зміна інтенсивності крайової і екситонної ФЛ визначається концентрацією V_{Cd} і при її збільшенні інтенсивність ФЛ зростає.

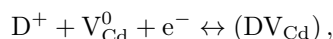
Отже, залежність спектру ФЛ від часу дифузії водню у зразки фактично визначається взаємодією водню з власними точковими і складними дефектами.

Припускаємо, що різна поведінка ліній рекомбінації екситонів, зв'язаних на центрах $(V_{Cd}^{2-} D^+)^-$ і $(V_{Cd}^{2-} 2D^+)^0$, зумовлена зміною концентрації цих центрів, яка може відбуватися за рахунок розпаду комплексів при взаємодії з воднем.

До такого припущення приводить нас зменшення концентрації центрів $(V_{Cd}^{2-} D^+)^-$ і $(V_{Cd}^{2-} 2D^+)^0$, котрі виражені лініями W і G в $CdTe$, залежність смуг випромінювання від часу обробки кристалів у водні, а, фактично, від концентрації водню.

Розглянемо взаємодію водню зі складними дефектами в $CdTe$. Такими складними дефектами в $CdTe$ є комплекси типу $(V_{Cd}^{2-} D^+)^-$ і $(V_{Cd}^{2-} 2D^+)^0$, які мають властивості акцепторів. Енергія активації комплексу дорівнює $E = E_v + 0.14$ еВ [6].

Отже, зростання інтенсивності крайової ФЛ може відбуватися за рахунок збільшення концентрації іонізованих акцепторів. Основними акцепторами у нелегованому $CdTe$ виступають як вакансії Cd , які можуть існувати як окремі центри, так і в комплекси:



де D^+ – іонізовані атоми донорів, e^- – заряд електрона.

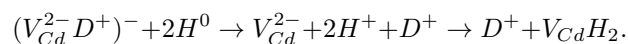
При введенні в кристал водню комплекс розпадається, внаслідок чого звільняються вакансії Cd :



Тобто, відбувається пасивація дрібних донорів, що приводить до вивільнення вакансій кадмію. І на їх основі будуть формуватися об'єднання домішкових атомів чи власних дефектів з воднем, нейтралізуючи їхню електричну активність. При ФЛ електрони із зони провідності переходять на рівень вакансії кадмію у валентній зоні.

Вважаємо, що $CdTe$ має n -тип провідності, який досягнуто за рахунок легування $CdTe$ алюмінієм. Це означає, що зразок компенсований. Компенсуючими центрами є D^+ і комплекс $(V_{Cd}^{2-} D^+)^-$. Якщо концентрація донорів є не меншою від концентрації V_{Cd}^{2-} , то їх більшість є зв'язана з донорами в комплекси.

Задовільне пояснення експериментальних даних отримуємо, якщо припустити, що водень у забороненій зоні напівпровідника n -типу у її верхній половині створює неглибокий рівень. У такій моделі відбудеться перезарядка D^+ і H^0 . Рівень Фермі зміститься вгору, що призведе до деіонізації донора D й іонізації водню H^+ . А це стане причиною розпаду комплексу $(V_{Cd}^{2-} D^+)^-$ і пасивації вакансії кадмію. Тобто



У $CdTe:Al$ донором є Al , який в даній моделі набуває нейтрального стану.

Таким чином, із експериментальних досліджень температурних залежностей електропровідності та низькотемпературної фотолюмінесценції монокристалів $CdTe:Cl$ ($N_{Cl} = 10^{19}$ см $^{-3}$) та $CdTe:Al$ ($N_{Al} = 10^{18}$ см $^{-3}$), оброблених у розряді водню, показано:

а) травлення $CdTe:Cl$ в бром-метаноловому травнику супроводжує збагачення поверхні зразків акцепторами, якими, найбільш ймовірно, є вакансії Cd ;

б) обробка протравлених зразків у газовому розряді водню приводить до пасивації частини електрично активних центрів, що проявляється в спектрі крайової ФЛ, а також у температурних залежностях електропровідності досліджуваних кристалів;

в) зростання електропровідності в гідрогенізованих зразках $CdTe$ n -типу провідності може відбуватися за рахунок вивільнення донорів зі складних комплексів типу $(V_{Cd}^{2-} D^+)^-$ і $(V_{Cd}^{2-} 2D^+)^0$ і пасивації воднем вакансій кадмію.

Бібліографія

- [1] Корбутяк Д.В., Венгер Е.Ф., Крылюк С.Г., Крюченко Ю.В., Кузнецов Э.И., Прохорович А.В. // Опто-електр. и полупров. техника. – 2001. – 34. – С. 5–34.

- [2] Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Любченко А.В., Фомин А.Ф. //Оптоэлектр. и полупров. техника.–1994. – **28**. – С.3-14.
- [3] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. Нерезонансные процессы в фотопроводниках. – К., Изд. “Наукова думка”. – 1981. – 265 с.
- [4] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. – К., В-во “Іван Федоров”.– 2000. – 198 с.
- [5] U. Reislohn, N. Achtziger, C. Hulsén, W. Witthuhn// J. Cryst. Growth. – 2000. – **214/215**. – p.979-982.
- [6] Soltani M., Certier M., Evrard R., Kartheuser E. // J. Appl. Phys. – 1995. – **78**, no.9. – P.5626–5632.
- [7] S.H. Song, J. Wang, Y. Ishikawa, S. Seto, M. Isshiki.// J. Cryst. Growth. – 2002. – **237/239**. – p.1726-1730.
- [8] А.В. Квит, С.А. Медведев, Ю.В. Клевков, В.В. Зайцев и др.// ФТТ. – 1998. – т.40, №6. – с. 1010-1017.