

СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ CdTe И ИХ МОДИФИКАЦИЯ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

В.П. Велешук¹⁾, А.И. Власенко¹⁾, Е.И. Гацкевич²⁾, В.А. Гнатюк¹⁾,
Б.К. Даулетмуратов¹⁾, В.Н. Бабенцов¹⁾

¹⁾Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
03028 Киев, Украина, e-mail: vvvit@ukr.net

²⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072 Минск, Беларусь, e-mail: gatskevich@inel.bas-net.by

Изучено влияние наносекундного лазерного излучения на свойства поверхностных слоев $Cd_{1-x}Hg_xTe$ и $CdTe$, а также рассчитана глубина образования ударной волны в полупроводниках и легирующей пленке In при лазерном воздействии. Показано, что изменение компонентного состава x $Cd_{1-x}Hg_xTe$ на глубинах, превышающих длину поглощения излучения и тепловой диффузии, происходит за счет давления ударной волны. Измерена низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и анализируются спектры в зависимости от состава x .

Введение

Твердые растворы (ТР) на основе $CdTe$, в частности $Cd_{1-x}(Mn,Hg)_xTe$, широко используются в фотоэлектронике для регистрации ИК, а также радиационного излучения [1-3]. Варьируя компонентный состав x , можно изменять ширину запрещенной зоны ТР и, соответственно, спектральную чувствительность, а также другие параметры. Эффективным способом изменения структуры и свойств поверхностных слоев (активной области фотоприемника) является импульсное лазерное облучение (ИЛО) [4-8].

В то же время влияние ИЛО на структурные, электрические и, особенно, фотоэлектрические характеристики $Cd_{1-x}Hg_xTe$ и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ изучены недостаточно, так же как и свойства ТР в зависимости от доли Hg и Mn . Важным фактором, который необходимо учитывать при ИЛО полупроводников, есть возникновение и распространение ударной волны (УВ) [5-7]. Поэтому целью работы было исследование влияния ИЛО и генерированной им УВ на $Cd_{1-x}Hg_xTe$ и $CdTe$, а также изучение электронных характеристик ТР $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Эксперимент и обсуждение

При наносекундном ИЛО полупроводников возникновение и распространение УВ является существенно нелинейным и нестационарным процессом, приводящим к изменению системы точечных и протяженных дефектов [4-7].

В последнее время широко применяется метод лазерно-индуцированного легирования поверхностного слоя кристаллов $CdTe$, предварительно покрытых пленкой In , при создании барьерных структур для детекторов ионизирующего излучения, поэтому представляет интерес рассчитать глубину образования УВ для контроля процесса диффузии [6-8].

На рис. 1 приведен расчет глубины образования УВ в индии, $Cd_{1-x}Hg_xTe$ ($x = 0,7-0,8$) и $CdTe$ в зависимости от плотности энергии лазерного импульса. R – коэффициент отражения. Как видно из кривой 3 на рис. 1, подбором толщины $CdTe$ можно избежать образования УВ в объеме, а также можно локально воздействовать на дефектную подсистему на различной глубине полупроводника. Установлено, что в области образования и распространения УВ образуется множе-

ство точечных дефектов, которые могут выступать в роли доноров и/или акцепторов [3, 5].

Расчет глубины образования УВ $d_{УВ}$ указывает на то, что такая волна при определенных режимах облучения $E = 10-500$ мДж/см² не возникает в тонкой пленке индия и формируется уже в объеме кристалла $CdTe$ на расстоянии, которое намного превышает глубину проникновения индия d_{In} при наносекундном ИЛО [8].

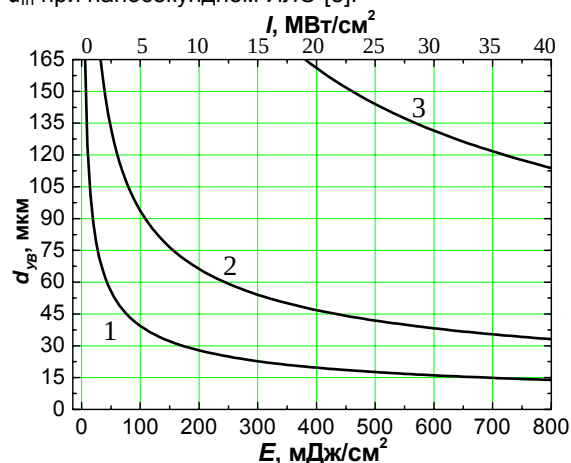


Рис. 1. Глубина образования УВ в In (1), $Cd_{1-x}Hg_xTe$ (2) и $CdTe$ (3) в зависимости от плотности энергии импульса ($\tau_{имп} = 20$ нс) рубинового ($\lambda = 694$ нм) лазера. Для индия $R = 0,9$, для $Cd_{1-x}Hg_xTe$ - $R = 0,35$, $CdTe$ - $R = 0,43$.

Облучение эпитаксиальных слоев $Cd_{1-x}Hg_xTe$ лазерными импульсами выше порога плавления изменяет структуру в объеме вплоть до изменения компонентного состава x . Зависимости состава x по глубине слоя $Cd_{1-x}Hg_xTe$ определялись методом количественного рентгеноспектрального анализа на сколе образца при помощи растрового электронного микроскопа с системой микроанализа. Для уменьшения экспериментальных ошибок, связанных с влиянием неоднородностей морфологии на сколе значение x измерялось в локальных точках на разном расстоянии от поверхности $Cd_{1-x}Hg_xTe$ облученной с плотностью энергии $E = 600$ мДж/см².

На рис. 2 показано распределение состава x по глубине для необлученных и облученных трех разных эпитаксиальных слоев $Cd_{1-x}Hg_xTe$. Как

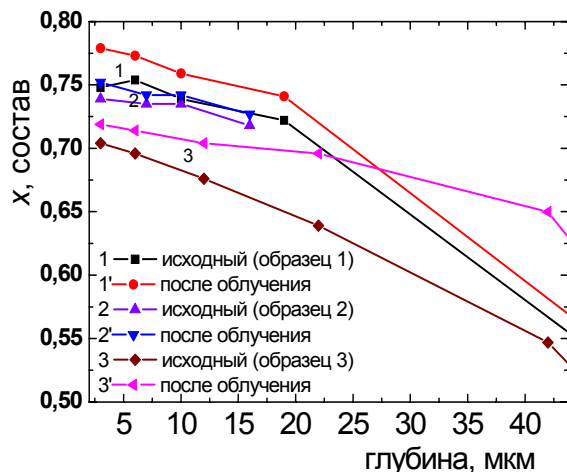


Рис. 2. Распределение компонентного состава x по глубине для разных эпитаксиальных слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ до и после лазерного облучения с $E = 600 \text{ мДж/см}^2$.

видно, ИЛО с плотностью энергии намного больше, чем порог плавления материала, приводит к увеличению состава x образцов (увеличению компоненты Hg). Было выявлено, что в разных образцах распределение компонент по глубине изменяется на 5-10 % до толщины слоя 40-60 мкм, т.е. доля ртути в кристаллической решетке ТР увеличивается. Различие в численных данных изменения состава для разных образцов можно отнести к особенностям структуры исходных слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$. С учетом малой глубины проникновения излучения рубинового лазера (50-100 нм) в ТР, представляет интерес установить механизм действия ИЛО в толщине слоев ТР, поскольку выявленные значительные изменения x , а, соответственно, точечно-дефектной структуры произошли на глубине, большей за длину поглощения излучения и тепловой диффузии [3].

Такое увеличение доли ртути можно объяснить следующим образом. Обычно ртуть в ТР склонна к преципитации в виде кластеров Hg, HgTe, осадки на дислокациях, границах кристаллитов, а также она находится в междоузлиях [2, 3]. При ИЛО возникает значительный градиент давления — 10^{15} Па/м , а также генерируется УВ. Согласно рис. 1, УВ в $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ ($x = 0,7-0,8$) возникает на глубине $d \approx 39 \text{ мкм}$. Соответственно, при значительных давлениях и в области фронта УВ генерируется значительное число неравновесных вакансий — преимущественно кадмия, количество которых возрастает на 4-5 порядка. Также происходит разрушение комплексов с содержанием атомов ртути и миграция их с преципитатов и междоузлий в условиях таких огромных градиентов давления при прохождении лазерно-индуцированных упругой и ударной волн. При этом атомы Hg занимают вакансии кадмия и остаются в них, поскольку генерация и релаксация огромных градиентов температуры и давления (наличие движущих сил) длится всего 100-200 нс [8], т.е. присутствует, так называемый, эффект «замораживания» точечных дефектов. Такой механизм лазерно-стимулированного изменения дефектной структуры может быть ответственным

за наблюдаемое увеличение x на глубине в слоях $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ после ИЛО (рис. 2).

В связи с перспективностью применения ТР $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ как материалов для детекторов ионизирующего излучения является важным изучение их электронных свойств (ширины запрещенной зоны, энергетических уровней доноров, акцепторов и их комплексов и т.п.).

В спектрах фотolumинесценции (ФЛ) при 77 К большинства образцов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при $x < 0,02$ наблюдаются три полосы излучения (рис. 3). Высокоэнергетическая полоса (FE) обусловлена экситонной люминесценцией. Изменение ее положения с точностью до энергии связи экситона ($\sim 10 \text{ мэВ}$ в CdTe) характеризует увеличение с ростом x ширины запрещенной зоны в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ относительно ее значения в CdTe. Наилучшее совпадение экспериментальных данных с расчетом дает зависимость $E_g(x)$, аппроксимированная выражением $E_g \approx 1,58(1 + 0,92x) \text{ эВ}$.

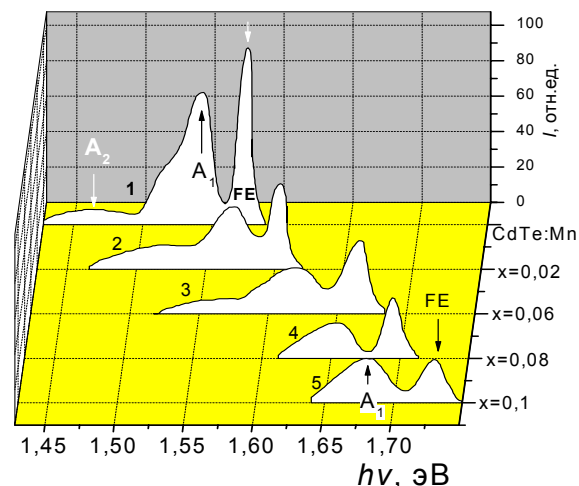


Рис. 3. Спектры ФЛ монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (при 77 К): CdTe:Mn (1); $x = 0,02$ (2); 0,06 (3); 0,08 (4); 0,1 (5).

Более длинноволновая полоса (A_1) обусловлена, как и в нелегированном p -CdTe, излучательной рекомбинацией электрона из S -зоны с дыркой, захваченной мелким акцепторным уровнем A_1 . При $0 < x < 0,1$ точность глубины залегания уровня в запрещенной зоне E_{A1} ограничивается точностью определения положения полос излучения и поглощения свободного экситона, которая вследствие уширения полос в ТР составляет 5-6 мэВ. Найденное из спектра ФЛ значение E_{A1} при $x < 0,05$ зависит от состава (аппроксимация дает выражение $E_{A1} \approx 0,032(1 + 8x) \text{ эВ}$) и выходит на насыщение $E_{A1} \approx 50 \text{ мэВ}$ при $x > 0,05$. В p -CdTe акцептором с энергией ионизации 50 мэВ является Li_{Cd} , который, по-видимому, сохраняется и в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Энергетическое положение уровня Mn в CdTe, отщепленного от валентной зоны, оценивается значением $\approx 36 \text{ мэВ}$ [9].

Полоса излучения A_2 , обусловленная переходом электрона из S -зоны на акцептор с энергией E_{A2} , отчетливо наблюдалась только на образцах CdTe:Mn и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x < 0,02$). Положение ее максимума в спектре ФЛ отличается от E_g на энергию $E_{A2} \approx 120 \pm 5 \text{ мэВ}$, что практически сов-

падает со значением E_{A2} , определенным по температурной зависимости коэффициента Холла $R_H(T) - E_{A2} \approx 0,125$ эВ при $x \approx 0,02$. Зависимость $E_{A2}(x)$ в этой области составов x аппроксимируется выражением $E_{A2} \approx 0,125(1 + 5x)$ эВ. Глубина залегания A_2 , в пределах $0 < x < 0,1$ изменяется довольно сильно (≥ 60 мэВ). Известно, что в CdTe ему соответствует D + A комплекс. В $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с ростом x величина E_{A2} как и E_g увеличивается (последняя за счет изменения энергии дна С-зоны). Таким образом, рост энергии E_{A2} в TP $Cd_{1-x}Mn_xTe$ возможен при увеличении x в том случае, если акцептор включает в себя дефект катионной подрешетки и близко-расположенный мелкий донорный дефект, энергетический уровень которого определяется состояниями С-зоны.

На некоторых образцах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ наблюдался спектр ФЛ, в котором присутствовала только очень слабая полоса FE с интенсивностью на порядок меньше, чем в типичном спектре ФЛ. На этих образцах значение энергии ионизации акцептора A_3 $E_{A3} = 215$ мэВ для $x = 0,02$. Изменение величины E_{A3} от состава в этой области x описывается выражением $E_{A3} = 0,215(1 + 1,1x)$ эВ. В CdTe полоса ФЛ с энергией около 200 мэВ наблюдается, как правило, в кристаллах с низкой степенью структурного совершенства. В структурно совершенных кристаллах такой акцептор отсутствует, возможно в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ таким акцептором является комплекс, состоящий из атомов I группы в узле кадмия (Cu_{Cd} , Ag_{Cd}) и расположенных рядом атомов Mn.

ИЛО поверхности TP $Cd_{1-x}(Mn,Hg)_xTe$ приводит к изменению стехиометрического состава поверхностного слоя за счет большей летучести одной из компонент и перераспределения атомов в объеме образца за счет разности дилатационных объемов в градиенте термонапряжений [8]. Это дает возможность эффективно варьировать ширину запрещенной зоны, как на поверхности, так и в более глубоких слоях и изменять чувствительность приборных структур к излучению в заданном диапазоне спектра. Данный метод лазерно-индуцированного управления запрещенной зоной, фотопроводимостью, чувствительностью является технологичным, эффективным и имеет преимущества перед традиционными стационарными методами. Присущий лазерному методу эффект "заморозивания" позволяет подавить

эффект самокомпенсации примеси и комплексобразования в случае легирования [5-8].

Выводы

Рассмотрены особенности ИЛО TP на основе CdTe, рассчитана глубина образования УВ в $Cd_{1-x}Hg_xTe$, CdTe и легирующей пленке индия, показано, что при ИЛО можно локально воздействовать на структуру и дефектную подсистему на различной глубине в полупроводнике. Установлено, что изменение состава x в варизонных слоях $Cd_{1-x}Hg_xTe$ на глубинах, превышающих длину поглощения излучения и тепловой диффузии, происходит за счет давления УВ. Получено энергетическое положение полос ФЛ в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в зависимости от состава до $x = 0,1$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, проект № Ф 41.1/032 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект № Ф 11К-098, а также в рамках проекта № 8/11-Н целевой комплексной программы "Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий".

Литература

1. Owens, Alan and Peacock A. "Compound semiconductor radiation detectors", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, - 2004 – 531.- P.18-37.
2. Rogalski, Antoni "Infrared detectors: status and trends", Progress in Quantum Electronics, 2003 – 27. - P.59–210.
3. Берченко В.С., Крекс В.Г., Шредин. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. - М.: Воениздат, 1982. - 208 с.
4. Gnatyuk V.A. // Solid State Phenom. – 1998. – 63-64, P.353.
5. Gnatyuk V.A., Vlasenko O.I., Mozol' P.O., Gorodnychenko O.S. // Semiconductor Science and Technology, - 1998 – 11. – P.1298.
6. Gnatyuk V.A., Aoki T. and Hatanaka Y. // Appl. Phys. Let., - 2006 – 24. – P. 242111-1-242111-3.
7. Gnatyuk V.A., Aoki T., Vlasenko O.I., Levytskyi S.N., Dauletmuratov B.K. and Lambropoulos C.P. // Appl. Surf. Sci., - 2009 – 24. – P. 9813.
8. Байдулаева А., Велешук В.П., Власенко О.И., Гнатюк В.А., Левицкий С.М., Даулетмуратов Б.К., Аоки Т. // Украинский физический журнал. - 2011 – 2. – P.171.
9. Соколов В.И. // Неорганические материалы. – 1995. – 10. – С.1310.

PROPERTIES OF CdTe-BASED SOLID SOLUTIONS AND THEIR MODIFICATION BY LASER PULSES

Vitaly Veleschuk¹⁾, Alexander Vlasenko¹⁾, Elena Gatskevich²⁾, Volodymyr Gnatyuk¹⁾, Boribai Dauletmuratov¹⁾, Volodymyr Babentsov¹⁾

¹⁾ V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
41, prospect Nauky, Kyiv 03028, Ukraine; phone: 38-044-5258437; e-mail: vvvit@ukr.net

²⁾ B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
22, Logoiski Trakt, Minsk 220090, Belarus, e-mail: gatskevich@inel.bas-net.by

Influence of nanosecond laser irradiation on the properties of surface layers of $Cd_{1-x}Hg_xTe$ and CdTe is studied. The depth of formation of a shock wave in the semiconductors and in doping In film at laser action is calculated. It is shown that the change in the component composition x of the $Cd_{1-x}Hg_xTe$ at depths larger than both the radiation absorption length and heat diffusion length occurs because of the effect of shock wave pressure. The low temperature photoluminescence of the $Cd_{1-x}Mn_xTe$ single crystals is measured and the spectra are analyzed depending on composition x .