

О. Н. ПИГУР¹, к. ф.-м. н. В. Д. ПОПОВИЧ¹, Dr. P. POTERA³,
д. ф.-м. н. И. С. ВИРТ³, к. ф.-м. н. З. Ф. ЦИБРИЙ (ИВАСИВ)²

Украина, ¹Дрогобычский гос. педагогический университет
им. Ивана Франко; ²ИФП им. В. Е. Лашкарева НАНУ;
Польша, ³Жешувский университет
E-mail: tsybrii@isp.kiev.ua

Дата поступления в редакцию
29.03.2011 г.

Оппонент к. т. н. В. В. РЮХТИН
(ЦКБ «Ритм», г. Черновцы)

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВОДОРОДОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ НА ИХ СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ

Изменения в спектрах поглощения монокристаллов CdTe и CdTe:Cl p-типа объяснены пассивацией водородом мелких собственных дефектов акцепторного типа, в основе которых лежит вакансия кадмия и возникновением изолированных дефектов с участием водорода.

Теллурид кадмия представляет значительный интерес с технологической точки зрения благодаря применению в оптоэлектронике (в качестве фоторефрактивного материала, материала для создания электрооптических модуляторов и регистрирующих сред оптических компьютеров), для конверсии энергии солнечного излучения, обнаружения X- и γ-радиации, а также в качестве подложек для нанесения тонких пленок методом эпитаксии для детекторных матриц инфракрасного излучения [1]. Из-за термодинамических особенностей этого соединения выращенные кристаллы CdTe обычно содержат вакансии кадмия со значительной концентрацией, которые являются доминирующим типом собственных акцепторных дефектов в данном материале [2, 3]. Чтобы компенсировать такие дефекты и достигнуть необходимого для датчиков высокоэнергетического излучения полупроводящего состояния, теллурид кадмия легируют донорными примесями, преимущественно хлором. Однако его введение может привести к возникновению дополнительных центров рассеивания — как локальных дефектов точечного типа [4], так и дефектов, связанных с неоднородным распределением примеси в объеме кристалла [5].

Уникальным элементом с точки зрения возможности уменьшения числа дефектов и их компенсации в CdTe является водород. Расчеты, проведенные в [6, 7] методом *ab initio*, указывают на его амфотерное поведение — в материале p-типа водород находится в положительно заряженном состоянии, нейтрализуя дырки, а в материале n-типа захватывает электроны, компенсируя действие доноров. Также водород образует комплексы с вакансиями кадмия, пассивируя их. Понижение уровня дефектности и улучшение оптических и электрических свойств образцов CdTe в результате имплантации водорода или отжига в водороде подтверждено экспериментально [8—11].

В настоящей работе представлены результаты исследования изменения спектров пропускания моно-

кристаллов CdTe и CdTe:Cl в областях прозрачности и краевого поглощения этого материала вследствие обработки в газовом водородном разряде. Было изучено влияние гидрогенизации на механизмы оптической экстинкции в теллуриде кадмия и установлены закономерности перестройки системы его точечных дефектов в результате введения водорода.

Методика проведения эксперимента

Были исследованы монокристаллы теллурида кадмия — чистые, полученные методом Бриджмена, и легированные хлором (с концентрацией в навеске $N_{Cl}=5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), выращенные модифицированным методом физического транспорта через газовую фазу [12]. Кристаллы раскалывали вдоль плоскостей (110) на пластины, из которых струнной резкой вырезали образцы в форме параллелепипеда. Боковые срезы шлифовали водной суспензией микропорошка М-5, после чего образцы полировали химико-механическим способом в растворе брома в этиленгликоле и диметилформамиде. В завершение проводилась многократная промывка образцов в бидистиллированной воде и четыреххлористом углеороде марки ОСЧ.

После измерения спектров пропускания образцов их подвергали гидрогенизации в ампуле с выведенными электродами, наполненной водородом до давления 0,025 мм рт. ст. В результате приложения к электродам высокочастотного (3 кГц) напряжения в ампуле происходил газовый разряд. Образец находился в боковом отростке ампулы, и поэтому в течение обработки длительностью 2 ч его температура не превышала 60°C. Диффузионный профиль образца изучали методом масс-спектро스코пии вторичных ионов, используя прибор марки IMS-4F. Анализ полученных спектров показал, что водород проникает в образец на глубину в несколько микрон, а его концентрация на поверхности образца приблизительно на порядок больше, чем внутри.

Спектры пропускания в области длинноволнового края полосы собственного поглощения были получены с помощью спектрометра модели UNICAM UV 300. Спектральная разрешающая способность составляла 0,5 нм, максимальная погрешность по пропусканию не превышала 1%. Спектры в средней и дальней инфракрасной области получали с помощью Фурье-спектрометра модели Spectrum BX-II (производства фирмы Perkin Elmer), который базируется на однолучевом сканирующем интерферометре Dynascan

с Ge/KBr-распределителем луча. Сигнал регистрировали с помощью DTGS-детектора. Спектральная разрешающая способность такого прибора не хуже чем $0,8 \text{ см}^{-1}$, отношение «полезный сигнал/шум» — более 15000.

Коэффициент поглощения α рассчитывали через коэффициент пропускания T , используя известное выражение

$$\alpha = \left((1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} \right) / (2Td). \quad (1)$$

Здесь

$$R = \left((n-1)^2 + k^2 \right) / \left((n+1)^2 + k^2 \right); \quad (2)$$

где d — толщина образца;

R — коэффициент однократного отражения при нормальном падении луча;

n — коэффициент преломления;

k — главный показатель поглощения, $k = \alpha / (4\pi\nu)$;

ν — частота падающего излучения.

Коэффициент преломления теллурида кадмия рассчитывали по формуле, приведенной в [13].

Исходные исследуемые образцы обладали дырочным типом проводимости. При комнатной температуре удельное сопротивление нелегированного материала составляло 10^3 — $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, а легированного хлором превышало $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Собственное поглощение в области длинноволнового края спектра

Изменение коэффициента поглощения в области края фундаментальной полосы поглощения для образцов CdTe и CdTe:Cl вследствие их гидрогенизации

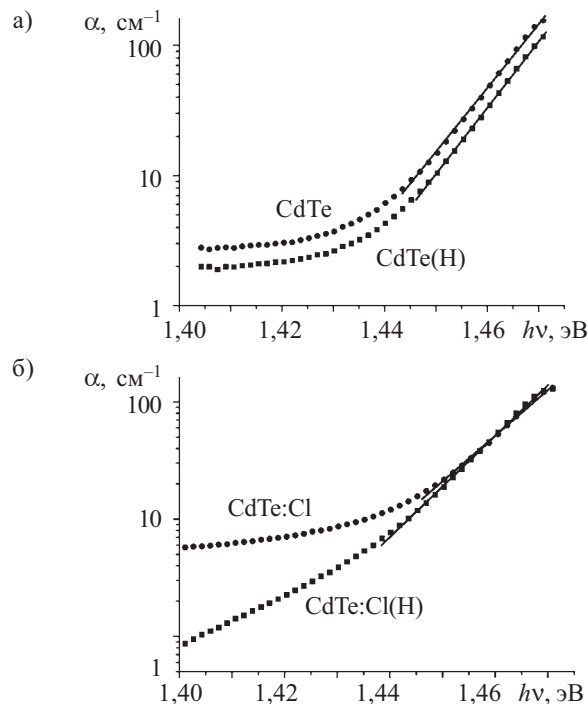


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения образцов CdTe (а) и CdTe:Cl (б) при температуре 300 К в области длинноволнового края спектра собственного поглощения до и после гидрогенизации

ции показано на рис. 1. В диапазоне больших значений коэффициента поглощения экспериментальные результаты хорошо описываются эмпирическим правилом Урбаха [14], которое для случая постоянной температуры можно записать в виде

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(- (E_g - h\nu) / \Delta_0 \right), \quad (3)$$

где α_0 — значение коэффициента поглощения, экстра-

полированное к ширине запрещенной зоны;

E_g — ширина запрещенной зоны CdTe, при комнатной температуре $E_g = 1,513 \text{ эВ}$ [15];

Δ_0 — постоянная, которую можно рассматривать как меру разупорядочения материала.

Значения α_0 и Δ_0 для исследуемых образцов до и после гидрогенизации приведены в таблице.

Результаты расчета параметров образцов CdTe по кривым поглощения в области края фундаментальной полосы поглощения при 300 К

Образец	$\alpha_0, \text{см}^{-1}$	$\Delta_0, \text{мэВ}$	$\gamma, \text{мэВ}$	$N_a, \text{см}^{-3}$
CdTe	20107	8,76	—	—
CdTe(H)	19348	8,29	—	—
CdTe:Cl	6115	11,15	30,08	$1,12 \cdot 10^{18}$
CdTe:Cl(H)	10010	10,09	29,41	$1,02 \cdot 10^{18}$

Как видно из рис. 1, а, край полосы поглощения нелегированных кристаллов вследствие обработки в водороде сдвигается в коротковолновую область с одновременным уменьшением коэффициента поглощения. В нелегированном материале поглощение в рассматриваемой области спектра, очевидно, связано с индуцированными освещением переходами электронов в зону проводимости с уровней собственных мелких акцепторных центров. Ими в теллуриде кадмия p -типа являются, прежде всего, дефекты решетки при участии катионной вакансии: V_{Cd}^- с энергетическим уровнем $E_V + (0,065 \dots 0,069) \text{ эВ}$ [16, 17] и ассоциат вида $(V_{\text{Cd}} - 2D)$ (где D — мелкие неконтролируемые примеси донорного типа) с энергетическим уровнем $E_V + (0,047 \dots 0,050) \text{ эВ}$ [16, 18].

Следует отметить, что аналогичное изменение спектра поглощения вызвал отжиг низкоомных кристаллов p -типа в парах кадмия, который уменьшает концентрацию катионных вакансий [19]. И наоборот, термообработка в вакууме сдвигает край спектра поглощения в сторону меньших значений энергии и увеличивает поглощение за счет роста числа дефектов этого типа [17].

Водород пассивирует вакансии кадмия, формируя комплекс вида $\text{H}-V_{\text{Cd}}$. Проведя расчеты из первых принципов (методом *ab initio*), авторы [7] установили, что наиболее стабильной является P_2 -конфигурация этого ассоциата. Она образуется, когда водород занимает вакантное место в катионной подрешетке и связывается с одним из ближайших атомов теллура. При этом последний релаксирует в направлении от H_{Cd} , а три других ближайших атома — в направлении к атому водорода. Если уровень Ферми находится в диапазоне $E_F = E_V + (0,069 \dots 0,38) \text{ эВ}$, что соответствует

нашему случаю, то образование комплекса P_2 является энергетически выгодным, поскольку энергия его формирования ниже, чем изолированной вакансии кадмия, и описывается реакцией $V_{Cd} + H^+ + e^- \rightarrow P_2$. Поскольку комплекс P_2^- является более глубоким акцептором, чем V_{Cd}^- , краевое поглощение уменьшается. Еще одним последствием такой пассивации должно быть снижение проводимости материала. Действительно, удельное сопротивление образца, спектры которого показаны на рис. 1, а, возросло с $7 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^4$ Ом·см вследствие гидрогенизации.

Край полосы поглощения в образцах CdTe:Cl более пологий, и его наклон увеличивается после обработки в водороде (рис. 1, б). В [20] было показано, что характер спектральной зависимости коэффициента поглощения в таком материале может быть описан в рамках теории Шкловского и Эфроса [21]. Для сильно легированных компенсированных проводников такой характер воссоздает «хвосты» плотности электронных состояний, причиной существования которых являются локальные неоднородности в распределении легирующей примеси, и описывается выражением

$$\alpha = \alpha_0 \exp(-\Delta^2/\gamma^2), \quad (4)$$

где Δ — дефицит энергии кванта излучения, $\Delta = E_g - h\nu$; γ — энергетический размер флуктуаций примесного потенциала.

Последний определяется по формуле

$$\gamma = e^2 \sqrt{N_t R_0} / (2\sqrt{\pi} \epsilon_0 \epsilon), \quad (5)$$

где e — элементарный электрический заряд;

ϵ — коэффициент экстинкции, $\epsilon = \alpha + \sigma$;

α и σ — коэффициенты соответственно поглощения и рассеивания;

N_t — суммарная концентрация заряженных доноров и акцепторов, $N_t = N_D + N_A$;

R_0 — радиус экранирования.

В сильно компенсированном высокоомном материале в качестве радиуса экранирования выступает характерная длина корреляции в размещении примесей, которая определяется как [22]

$$R_0 = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon k T_0 / (2 N_t e^2)}, \quad (6)$$

где T_0 — температура «замораживания» диффузии, оцененная в [20] на уровне 500 К.

Результаты расчетов значений γ и N_t по формулам (4)—(6) представлены в таблице. Видно, что концентрация мелких заряженных центров, ответственных за появление «хвостов» плотности состояний в легированном хлором CdTe, немного уменьшается. Значительный спад поглощения в области меньших значений энергии фотонов свидетельствует о снижении концентрации и более глубоких акцепторных уровней. Таким образом, подтверждаются выводы предыдущего исследования [23], в котором было обнаружено уменьшение интенсивности свечения связанных с комплексами $V_{Cd}-2Cl$ полос краевой люминесценции в образцах CdTe:Cl ($N_{Cl} = 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) с поверхностями, полированными химико-механическим способом, после их обработки в разряде водорода. По нашему мнению, наблюдаемые изменения в

спектрах поглощения объясняются тем, что часть катионных вакансий вследствие гидрогенизации образцов образует комплексы с атомами водорода. Такая перестройка дефектной структуры, тем не менее, существенно не меняет степень компенсации и удельное сопротивление легированного материала.

Экстинкция в области прозрачности CdTe

Типичные спектры оптической экстинкции исследованных при температуре 300 К образцов CdTe и CdTe:Cl в том диапазоне спектра, который является областью прозрачности теллурида кадмия, показаны на рис. 2. Наблюдается рост поглощения в длинноволновой области для нелегированных образцов, подвергнутых гидрогенизации (рис. 2, а). Поскольку при исследовании спектров краевого поглощения обнаружено уменьшение числа мелких акцепторных примесей, поглощение в диапазоне энергий $h\nu < 0,1$ эВ, очевидно, связано с донорами. В теоретической работе [6] показано, что когда уровень Ферми находится в нижней половине запрещенной зоны, примесь Н располагается преимущественно на связях Cd–Te ближе к атому теллура. Для низкоомных кристаллов p -типа энергия формирования такого дефекта самая низкая из всех других энергий формирования изолированных дефектов с участием водорода, в том числе и энергии образования комплекса P_2 , полученной в [7] с использованием того же метода расчета. Водород выступает в качестве донора, образуя уровни вблизи дна зоны проводимости теллурида кадмия. По нашему мнению, именно индуцированные освещением переходы электронов из этих центров в зону проводимости являются причиной наблюдаемого роста поглощения. Кроме того, освобожденные элект-

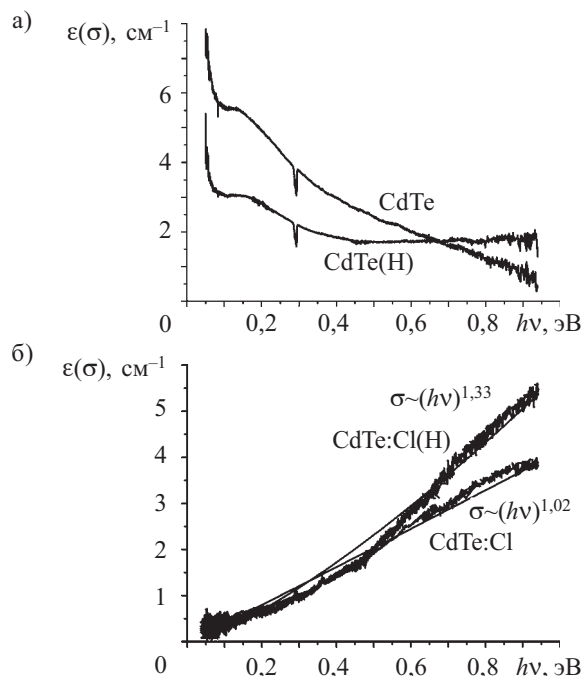


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента экстинкции ϵ , определяемого поглощением образца CdTe (а) и рассеиванием на гетерогенных частицах легированного образца CdTe:Cl (б) до и после гидрогенизации (линии на (б) — аппроксимация)

троны компенсируют акцепторные уровни в материале *p*-типа, внося вклад в снижение его проводимости. Расположенные на 0,06 эВ ниже дна зоны проводимости донорные уровни изолированного водорода были обнаружены методом фотоэлектрической нестационарной спектроскопии в подвергнутых протонной имплантации пленках CdTe:I *n*-типа [24].

Полоса в области 0,15 эВ связана с переходами электронов в зону проводимости из А-центра ($V_{\text{Cd}}-D$) или с ионизацией акцепторных центров меди, которая является обычной неконтролируемой примесью в CdTe [25]. Более коротковолновое поглощение вызвано оптическими переходами с более глубоких уровней примесей, собственных дефектов или комплексов, которые могут присутствовать в объеме материала образцов [26].

Ход и форма спектров экстинкции легированных хлором образцов указывает на то, что доминирующим механизмом экстинкции является рассеивание на частицах другой фазы. В этом случае коэффициент рассеивания σ изменяется в соответствии с зависимостью вида $\sigma \sim (h\nu)^m$, причем значение показателя степени m и спектральные границы выполнения степенной зависимости соответствуют рассеиванию на гетерогенных частичках субмикронных размеров [5, 27]. Исследования методом масс-спектроскопии вторичных ионов показали, что в случае сильно легированного CdTe:Cl такие частички обогащены хлором, который выделяется вследствие превышения границы его растворимости в теллуриде кадмия [12]. Из рис. 2, б видно, что гидрогенизация при температуре 50–60°C не приводит к «рассасыванию» этих частиц (т. е. к уменьшению их размера и концентрации). Для улучшения однородности исследуемых образцов необходимо проводить кратковременный отжиг материала при более высокой температуре [5].

Выводы

Проведенные исследования подтверждают правомочность теоретической модели компенсации водородом собственных дефектов в теллуриде кадмия. Установлено, что вызванная гидрогенизацией перестройка структуры дефектов приводит к росту степени компенсации и повышению удельного сопротивления номинально чистого CdTe, но не повышает однородность сильно легированного CdTe:Cl. Полученные экспериментальные результаты имеют практическое значение, так как показывают возможное направление совершенствования технологии улучшения качества материала.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Triboulet R., Siffert P. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surface and applications. Part II: crystal growth, surface and applications.— Elsevier Ltd., 2010.
2. Hage-Ali M., Siffert P. Status of semi-insulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors // Nucl. Instr. Meth. A.— 1992.— Vol. 322.— P. 313–323.
3. Brebrick R. F. CdTe I: Defect chemistry // J. Phys. Chem. Sol.— 1996.— Vol. 57.— P. 451–460.
4. Shin H.-Y., Sun C.-Y. Temperature-gradient-solution grown CdTe crystals for r-ray detectors // J. Cryst. Growth.— 1998.— Vol. 186.— P. 67–78.
5. Popovych V. D., Sizov F. F., Parfenjuk O. A. et al. The effect of inhomogeneous dopant distribution on the electrical transport properties and thermal stability of CdTe:Cl single crystals // Semicond. Sci. Techn.— 2010.— Vol. 25.— P. 0305001 1–6.
6. Rak Z. S., Mahanti S. D., Mandal K. C. Ab initio studies of hydrogen defects in CdTe // J. Electr. Mater.— 2009.— Vol. 38.— P. 1539–1547.
7. Qu X. D., Sun L. Z., Chen Y. P. et al. Binding energy of hydrogen-Cd vacancy complex in CdTe // Phys. Lett. A.— 2009.— Vol. 373.— P. 791–794.
8. Svob L., Heurtel A., Marfaing Y. Neutralization of acceptor and donor impurities in hydrogenated CdTe // J. Cryst. Growth.— 1990.— Vol. 86.— P. 815–818.
9. Kim M. D., Kang T. W., Kim T. W. Hydrogenation and annealing effects on the deep levels and acceptor neutralization in *p*-CdTe // Appl. Surf. Sci.— 1999.— Vol. 137.— P. 57–60.
10. Reislohn U., Achtziger N., Hulsen C. et al. Passivation and reactivation of shallow level defects in *p*-CdTe after low-energy hydrogen implantation // J. Cryst. Growth.— 2000.— Vol. 214/215.— P. 979–982.
11. Sitharaman S., Raman R., Durai L. et al. Effect of hydrogenation on the electrical and optical properties of CdZnTe substrates and HgCdTe epitaxial layers // J. Cryst. Growth.— 2005.— Vol. 285.— P. 318–326.
12. Popovych V. D., Virt I. S., Sizov F. F. et al. The effect of chlorine doping concentration on the quality of CdTe single crystals grown by the modified physical vapor transport method // J. Cryst. Growth.— 2007.— Vol. 308.— P. 63–70.
13. Hlidak P., Bok J., Grill R. Refractive index of CdTe: spectral and temperature dependence // J. Appl. Phys.— 2001.— Vol. 90.— P. 1672–1674.
14. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids // Phys. Rev.— 1953.— Vol. 92.— P. 1324.
15. Fonthal G., Tirado-Mejia L., Marin-Hurtado J. I. et al. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe // J. Phys. Chem. Solids.— 2000.— Vol. 61.— P. 579–583.
16. Агринская Н. В., Матвеев О. А., Никитин А. В. и др. Особенности спектров краевой люминесценции кристаллов CdTe<Cl> // Физика и техника полупроводников.— 1987.— Т. 21, № 4.— С. 676–679. [Agrinskaya N. V., Matveev O. A., Nikitin A. V. i dr. // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 1987. Vol. 21, N 4. P. 676]
17. Агринская Н. В., Матвеев О. А. Спектр локализованных состояний вблизи края собственного поглощения и возможный механизм компенсации в кристаллах CdTe<Cl> // Физика и техника полупроводников.— 1983.— Т. 17, № 3.— С. 394–397. [Agrinskaya N. V., Matveev O. A. // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 1983. Vol. 17, N 3. P. 394]
18. Shin H.-Y., Sun C.-Y. The exciton and edge emission in CdTe crystals // Mater. Sci. Eng. B.— 1998.— Vol. 52.— P. 78–83.
19. Киреев П. С., Волкова Л. В., Волков В. В. и др. Спектр поглощения теллурида кадмия в области длинноволнового края фундаментальной полосы // Физика и техника полупроводников.— 1972.— Т. 6, № 1.— С. 135–139. [Kireev P. S., Volkova L. V., Volkov V. V. i dr. // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 1972. Vol. 6, N 1. P. 135]
20. Попович В. Д., Потера Р., Вирт И. С. и др. Влияние примеси хлора на длинноволновый край полосы поглощения монокристаллов CdTe // Физика и техника полупроводников.— 2009.— Т. 43, № 6.— С. 759–763. [Popovich V. D., Potera P., Virt I. S. i dr. // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2009. Vol. 43, N 6. P. 759]
21. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в сильно легированных полупроводниках // Журнал экспериментальной и теоретической физики.— 1970.— Т. 59, № 10.— С. 1343–1352. [Shklovskii B. I., Efros A. L. // Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki. 1970. Vol. 59, N 10. P. 1343]
22. Гальперн Ю. С., Эфрос А. Л. Электронные свойства компенсированных полупроводников с коррелированным распределением примесей // Физика и техника полупроводников.— 1972.— Т. 6, № 6.— С. 1081–1088. [Gal'pern Yu. S., Efros A. L. // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 1972. Vol. 6, N 6. P. 1081]
23. Пігур О. М., Цюцюра Д. І., Попович В. Д., та ін. Вплив обробки поверхні на електричні та люмінесцентні властивості напівізолюючого CdTe, легованого хлором // Український фізический журнал.— 2006.— Т. 51, № 11–12.— С. 1105–1108. [Pigur O. M., Tsyutsyura D. I., Popovich V. D., ta in. // Ukrainskii fizicheskii zhurnal. 2006. Vol. 51, N 11–12. P. 1105]
24. Kolkovsky V. I., Kolkovsky V., Nielsen K. B. et al. Donor level of interstitial hydrogen in CdTe // Phys. Rev. B.— 2009.— Vol. 80.— P. 165205 1–6.
25. Hofmann D. M., Omling P., Grimmeiss H. G. et al. Identification of the chlorine A center in CdTe // Phys. Rev. B.— 1992.— Vol. 45.— P. 6247–6250.
26. Mathew X. Photo-induced current transient spectroscopic study of the traps in CdTe // Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.— 2003.— Vol. 76.— P. 225–242.
27. Becker U., Rudolph P., Boyn R. et al. Characterization of *p*-type CdTe Bridgman crystals by infrared extinction spectra // Phys. Stat. Sol. A.— 1990.— Vol. 120.— P. 653–660.