

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ ДЕФЕКТОВ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te, CdTe_{1-x}Se_x ОБРАБОТАННЫХ ИОНАМИ АРГОНА

В. Н. Бабенцов, Г. В. Бекетов, С. И. Горбань

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина
(Получена 9.07.1992. Принята к печати 1.10.1992)

Методами низкотемпературной фотолюминесценции, рентгеновского микроанализа, вторичной ионной масс-спектрометрии в сочетании с послойным травлением исследовано изменение примесно-дефектного состава CdTe *p*- и *n*-типов проводимости и твердых растворов Zn_xCd_{1-x}Te ($x \leq 0.05$) и CdTe_{1-x}Se_x ($x \leq 0.05$) под действием аргонового травления.

Показано, что в тонком (~0.1 мкм) поверхностном слое в результате обработки возникает новая *S*-полоса фотолюминесценции, которая вызвана рекомбинацией через донорно-акцепторные пары, в состав которых входят атомы Li или Cl, пространственно расположенные в напряженных областях вблизи дислокационных петель или кластеров.

Эффект дальнего действия травления Ag⁺ обусловлен термическим нагревом решетки и связанным с ним отклонением от стехиометрии, что вызывает изменение примесно-дефектного ансамбля.

Введение. Полупроводниковые соединения CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te и CdTe_{1-x}Se_x привлекают внимание исследователей ввиду их широкого использования в различных целях, в частности при изготовлении датчиков рентгеновского излучения, солнечных преобразователей и датчиков ИК излучения на основе пленок CdHgTe. Обработка этих материалов проводится обычно с применением механической абразивной полировки, химического или ионного травления, что вносит дополнительные дефекты.

В работе представлены результаты исследования влияния обработки ионами Ag⁺ на состав и распределение дефектов в приповерхностной области пластины материала.

Показано, что при малой дозе облучения (~10¹² с⁻¹·см⁻², $t \leq 30$ мин) основными результатами от воздействия Ag⁺ являются медленное травление и изменение ансамбля точечных дефектов. Причинами наблюдаемых эффектов являются создание при обработке ионами Ag⁺ локальной нестехиометрии вблизи поверхности, перераспределение остаточных примесей в подрешетках и их гетерирование.

Применение для анализа изменения примесно-дефектной системы методов низкотемпературной фотолюминесценции, вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), рентгеновского микроанализа в сочетании с послойным травлением образца позволило получить новую информацию о распространении воздействия аргоновой обработки в глубь образца.

Методика эксперимента

В экспериментах использовались образцы монокристаллов CdTe и твердых растворов Zn_xCd_{1-x}Te и CdTe_{1-x}Se_x составов, соответствующих $x \leq 0.05$, выращенные из расплава. Свежесколотые по плоскости (110) поверхности образцов

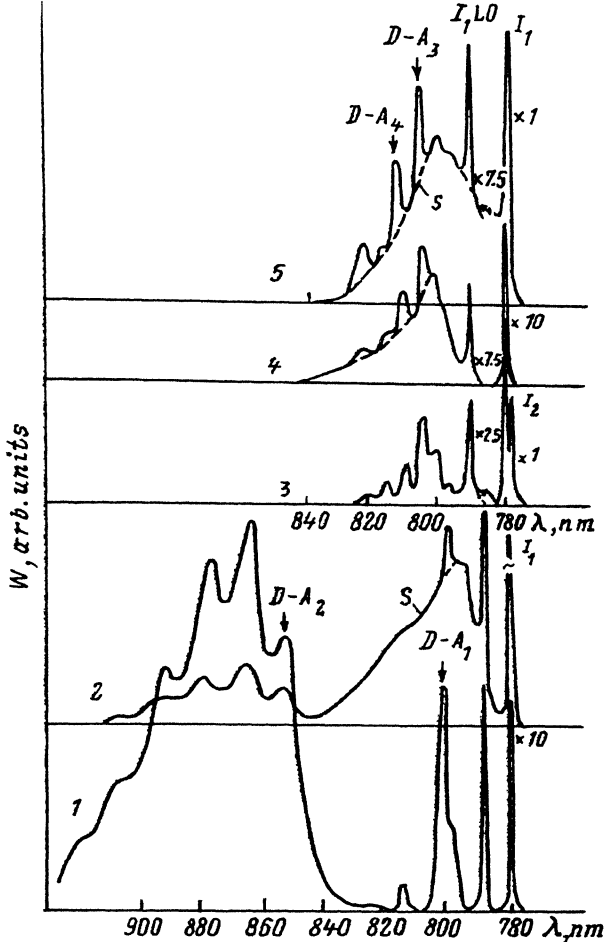


Рис. 1. Спектры низкотемпературной фотолюминесценции *p*-CdTe (1, 2), *n*-CdTe (3—5). Образцы: 1, 3 — исходные; 2, 4, 5 — обработанные Ag^+ . 3, 4 соответствуют уровню возбуждения I_0 , 5 — $10 I_0$, $I_0 = 5$ мВт. W — интенсивность излучения.

обрабатывались ионами Ag^+ с энергией 3—5 кэВ и плотностью потока $10^{12} \text{ c}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ при 300 К в течение 15—30 мин.

В этих условиях глубина проникновения ионов в материал была около 50—60 Å [1], а доза не достигала порога аморфизации [2].

Спектры фотолюминесценции регистрировали при 4.2 К на установке КСВУ-23. В качестве источника возбуждения использовали He—Ne-лазер с $\lambda = 632.8$ нм и мощностью 5—10 мВт.

Изменение распределения Cd и Te по толщине образца после обработки Ag^+ осуществляли рентгеновским микроанализатором JSXA-733, а изменение концентрации примесей в приповерхностной области регистрировали методом ВИМС.

Послойное стравливание образцов проводили в бром-метаноловом травителе.

Измерение толщины стравленного слоя в пределах 0—20 мкм велось с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

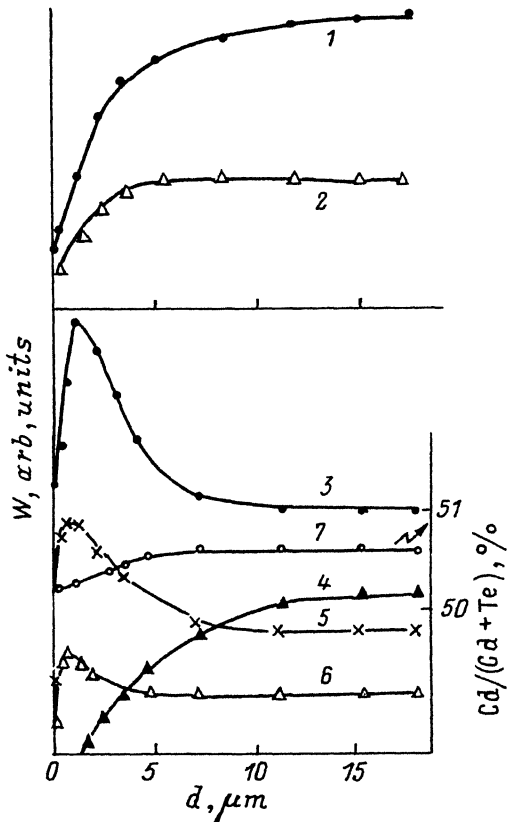


Рис. 2. Профили распределения интенсивностей W полос фотолюминесценции по глубине травливания образца d в p -CdTe (1, 2) и n -CdTe (3–6), а также отношения сигналов рентгеновского излучения $\text{Cd}/(\text{Cd} + \text{Te})$ в n -CdTe после обработки Ag^+ или отжига (7). Полосы в спектре p -CdTe: 1 – I_1 , 2 – $D-A_2$. Полосы в спектре n -CdTe: 3 – I_1 , 4 – I_2 , 5 – $D-A_3$, 6 – $D-A_4$.

Экспериментальные результаты

1. *Теллурид кадмия.* В спектре низкотемпературной фотолюминесценции исходных образцов p -CdTe (рис. 1, кривая 1) присутствуют: линия излучения экситона, связанного на акцепторе I_1 (779.8 нм), и полосы донорно-акцепторного излучения с максимумами при 801.7 нм ($D-A_1$) и 850 нм ($D-A_2$).

Спектры люминесценции исходных образцов n -CdTe (рис. 1, кривая 3) существенно отличаются от аналогичных спектров p -CdTe. В них, кроме линии I_1 (779.9 нм), имеется линия экситона, связанного на доноре I_2 (778.2 нм), и полосы донорно-акцепторного излучения 804 нм ($D-A_3$) и 810 нм ($D-A_4$).

Согласно работам [3, 4], акцепторы A_1, A_2, A_3, A_4 включают в себя остаточные примеси Cl, Cu, Li, P.

После обработки аргоном в спектрах фотолюминесценции обоих образцов появляется новая S -полоса в области 790–820 нм (рис. 1, кривые 2, 4–5). Положение максимума этой полосы смещается в сторону меньших длин волн при повышении уровня возбуждения.

Стравливание нарушенного поверхностного слоя на глубину 0.1 мкм приводит к удалению S -полосы из спектра фотолюминесценции. Такой же результат дает и отжиг обработанного ионами Ag^+ образца в течение 1 ч при $T > 400^\circ\text{C}$.

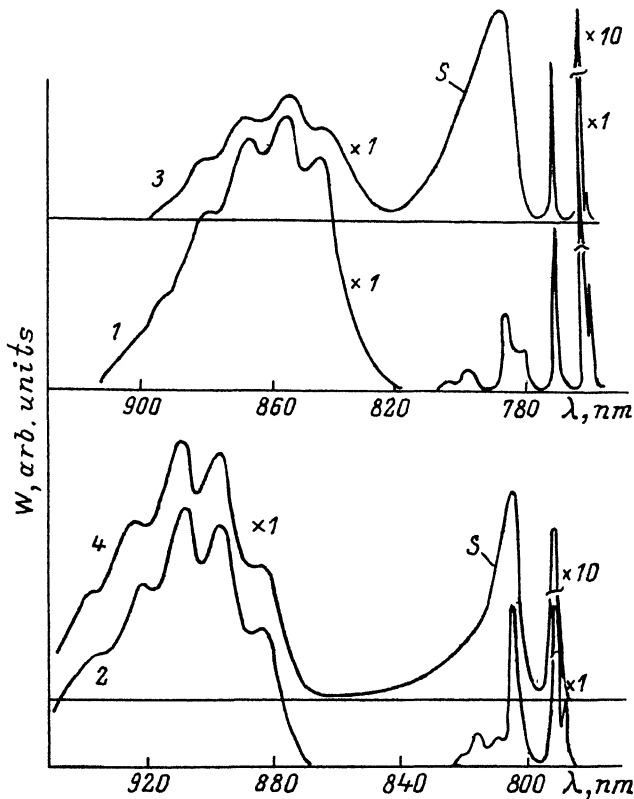


Рис. 3. Спектры низкотемпературной фотолуминесценции кристаллов $Zn_xCd_{1-x}Te$ с $x=0.035$ (1, 3) и $CdTe_{1-x}Se_x$ с $x=0.04$ (2, 4). Образцы: 1, 2 — исходные; 3, 4 — после обработки Ag^+ . W — интенсивность излучения.

Общий выход излучения низкотемпературной фотолуминесценции после обработки Ag^+ падает на всех образцах.

В образцах n -типа проводимости в разупорядоченном слое полностью исчезает полоса I_2 , а интенсивность I_1 уменьшается в 2—3 раза.

В образцах p -типа проводимости после обработки Ag^+ наблюдается падение интенсивности полосы I_1 в 5—10 раз.

Интенсивность всех донорно-акцепторных полос после обработки Ag^+ уменьшается в образцах обоих типов в 2—3 раза.

При последней стравливании нарушенного материала наблюдается восстановление исходных спектров фотолуминесценции, но профили распределения интенсивностей линий излучения в глубь объема образцов от поверхности различны для n - и p - $CdTe$.

Стравливание образца p -типа дает монотонное увеличение интенсивности линии I_1 и полос $D-A_{1,2}$ до значений, равных интенсивностям исходного образца (рис. 2).

В образце n -типа по мере стравливания I_1 возрастает до максимального значения, в 3—5 раз превышающего интенсивность I_1 в исходном образце, а затем спадает до величины в исходном образце. С началом спада I_1 в спектре люминесценции появляется линия I_2 , интенсивность которой также стремится к исходному значению (рис. 2, b , кривая 2). Существенно, что профиль I_2 повторяет профиль распределения характеристического рентгеновского излучения кадмия (рис. 2, кривая 5).

После обработки Ag^+ в приповерхностной области зарегистрировано методом ВИМС повышение сигнала Li в 8 раз, фосфора и кислорода в 1.5—2 раза.

Аналогичные представленным на рис. 2 профили интенсивностей полос низкотемпературной фотолюминесценции были получены также после нагрева образцов n -типа проводимости в запаянной ампуле при $T = 350\text{—}400^\circ\text{C}$.

2. Твердые растворы $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ и $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Исходный спектр низкотемпературной фотолюминесценции образцов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.035$) представлен на рис. 3 кривой 1. В нем, как и в спектре p - CdTe , доминирует линия I_1 . Ее полуширина определяется флуктуацией состава и в 3—4 раза превышает полуширину линии I_1 в CdTe . В спектре также присутствует D — A -полоса на 840 нм с LO -фононными повторениями.

После воздействия на образец ионами Ag^+ его спектр фотолюминесценции изменяется качественно так же, как и спектр p - CdTe . Интенсивность I_1 падает в 3—4 раза без изменения полуширины (рис. 3, кривая 3). Интенсивность полосы 840 нм также уменьшается в 3—4 раза. В области 780—820 нм появляется S -полоса.

Исходный спектр фотолюминесценции $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.04$) представлен на рис. 3 кривой 2. Он подобен спектру n - CdTe , поскольку интенсивность линии I_2 (789.6 нм) в нем сравнима с интенсивностью линии I_1 (794.0 нм). Вследствие флуктуаций состава уширена преимущественно линия I_1 (полуширина $\Delta H = 5.7$ мэВ). Полуширина линии I_2 составляет 1.2—1.5 мэВ и не зависит от обработки, в то время как полуширина I_1 увеличивается после воздействия Ag^+ до значения $\Delta H = 6.8$ мэВ.

Обработка Ag^+ приводит к резкому падению интенсивности I_2 и появлению S -полосы в области 800—840 нм (рис. 3, кривая 4).

Обсуждение результатов

Как видно из эксперимента, аргоновое травление вызывает изменение примесно-дефектного состава материалов как непосредственно в области проникновения ионов, так и на значительном удалении от нее.

Из литературы известно [5], что в результате аргонового травления поверхность теллурида кадмия остается в стехиометрическом состоянии, т. е. на ней отсутствует слой избыточного теллура или кадмия. Вместе с тем травление Ag^+ приводит к появлению на свежесколотой поверхности ямок вследствие неодинаковой скорости удаления теллурида кадмия и включений теллура или кадмия. Кроме того, ионная обработка приводит к образованию дислокационных петель [6, 7].

Таким образом, в разупорядоченном аргоновым травлением слое существенно изменяются условия рекомбинации на исходных дефектах материала, а также в нем возможно появление новых дефектов и обусловленных ими полос фотолюминесценции.

После обработки аргоном CdTe и твердых растворов на его основе, полосы фотолюминесценции, связанные с дефектами, обычно присущими объему этих материалов, наблюдались в работе [1].

В наших экспериментах после обработки Ag^+ появлялась новая полоса поверхностного происхождения.

Поскольку во всех образцах — CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ и $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ — S -полоса расположена в области D — A -полос, за которые в качестве акцепторов отвечают Li или Cl , то можно полагать, что ее обуславливает рекомбинация на таких же дефектах, но расположенных вблизи поверхности. В этой области имеются микронарушения (дислокационные петли, кластеры), вблизи которых присутствуют механические напряжения, вызывающие локальные изменения ширины запрещенной зоны.

Рекомбинация электронов и дырок может при этом происходить как с уровней акцепторов, оказавшихся пространственно вблизи микронарушения, так и с собст-

венных уровней потенциальной ямы. Такая модель рассмотрена для Si с учетом реальных изменений параметра решетки вблизи включений в работе [8].

После травливания разупорядоченного слоя интенсивность полос фотolumинесценции в образцах *p*-типа проводимости все же значительно слабее, чем в исходном состоянии, вплоть до удаления материала на глубину до 20—25 мкм (рис. 2, *a*). Это свидетельствует о том, что эффект дальнего действия от аргоновой обработки сравним с эффектом от механической шлифовки образца абразивом с диаметром зерна 5—10 мкм [9].

Причиной такого дальнего действия травления Ag^+ является, очевидно, не уменьшение концентрации акцепторных центров, обуславливающих фотolumинесценцию, а образование центров безызлучательной рекомбинации, как и в случае механического воздействия на материал.

В образцах *n*-CdTe после обработки Ag^+ при послойном травлировании интенсивности *D*—*A*-полос и линии I_1 сначала возрастают, но затем достигают максимальных значений и спадают до величин, характерных для исходного кристалла. Интенсивность линии I_2 при этом возрастает до исходного значения в объеме образца (рис. 2, *b*). Превышение в 3—5 раз интенсивности I_1 в приповерхностном слое над ее значением в объеме образца при одновременном падении интенсивности I_2 свидетельствует о том, что в результате обработки Ag^+ часть атомов Li переходит из донорного состояния Li_i в акцепторное состояние Li_{Cd} . При этом общая концентрация Li вблизи поверхности по данным ВИМС возрастает в 8 раз при уменьшении концентрации кадмия (рис. 2, *b*). Этот процесс может приводить к изменению типа проводимости в приповерхностном слое.

Падение квантового выхода излучения по мере приближения к нарушенной обработкой Ag^+ поверхности, так же как и в образцах *p*-CdTe, можно объяснить лишь появлением безызлучательного канала рекомбинации.

Прямым доказательством термического влияния обработки Ag^+ на перераспределение примесей и собственных дефектов в решетке является тот факт, что аналогичные профили распределения сигнала фотolumинесценции получаются и после кратковременного отжига образцов в вакуумированной ампуле (рис. 2, *b*). Вместе с тем при термическом отжиге поверхности образцов квантовый выход фотolumинесценции понижен так же, как и после обработки Ag^+ . Этот факт свидетельствует о том, что причиной понижения квантового выхода не являются протяженные дефекты решетки типа дислокационных петель, созданные в результате обработки Ag^+ . По-видимому, в приповерхностной области образование центров безызлучательной рекомбинации происходит за счет ассоциирования точечных дефектов в кластеры.

Выводы. В результате обработки Ag^+ образцов теллурида кадмия *n*- и *p*-типов проводимости, а также твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.035$) и $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.04$), в их спектрах фотolumинесценции появляется новая *S*-полоса излучения. Ответственные за ее появление дефекты расположены в приповерхностном слое толщиной менее 0.1 мкм. По-видимому, они представляют собой «объемные» *D*—*A*-пары, в состав которых входит Li и Cl, расположенные в напряженных микрообластях вблизи дислокационных петель или кластеров.

Эффект от воздействия ионами Ag^+ при травлении поверхности распространяется в глубину кристалла на расстояние, много большее, чем глубина проникновения ионов, и обусловлен нагревом решетки и связанным с ним отклонением от стехиометрии. Это вызывает появление центров безызлучательной рекомбинации, изменяет положение примесей в решетке кристалла, приводит к геттерированию примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] H. Neff, K. Y. Lay, M S. Su, P. Lange, K. J. Bachmann. Surf. Sci., 189/190, 661 (1987).
- [2] T. W. Sigmon. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 7/8, 402 (1985).
- [3] E. Molva, J. P. Chamonal, J. L. Pautrat. Phys. St. Sol. (b), 109, 635 (1982).
- [4] Н. В. Агринская, В. В. Пашкова. ФТП, 22, 1248 (1988).
- [5] A. J. Ricco, H. S. White, M. S. Wrighton. J. Vac. Sci. Techn. A, 2, 910 (1984).
- [6] A. M. Gue, A. Mazel. J. Cryst. Growth., 72, 910 (1985).
- [7] U. Solgbach, H. J. Richter. Surf. Sci., 97, 191 (1980).
- [8] H. Weman, V. Monemar, G. S. Ochrlein, J. S. Leng. Phys. Rev. B, 42, 3109 (1990).
- [9] В. Н. Бабенцов, С. И. Горбань, В. П. Кладько, А. В. Фомин. ОМП, вып. 7, 34 (1989)

Редактор Л. В. Шаронова
