

ВЛИЯНИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ НА ПРИРОДУ МЕЛКИХ АКЦЕПТОРНЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛАХ CdTe

Агринская Н. В., Шашкова В. В.

Исследованы спектры фотопроводимости и фотолюминесценции в области донорно-акцепторной рекомбинации чистых кристаллов CdTe, выращенных в условиях различного отклонения от стехиометрии. Показано, что преобладающий тип мелких акцепторов в кристаллах *n*-типа (с избытком Cd) отличается от акцепторов в кристаллах *p*-типа (с избытком Te). В кристаллах *n*-типа доминируют остаточные акцепторы, замещающие Te (P, As), а в кристаллах *p*-типа — акцепторы, замещающие Cd (Li, Na). В результате отжига кристаллов *p*-типа в парах Cd происходит изменение типа преобладающих акцепторов (доминируют полосы, связанные с P, As), что свидетельствует о перестройке остаточных примесей в подрешетках Cd и Te.

Для группы широкозонных соединений $A^{IV}B^{VI}$, к которой относится CdTe, хорошо известно явление самокомпенсации, которое приводит к ограничению уровня легирования и к зависимости электрических свойств от стехиометрического состава кристалла. При этом всегда предполагалось, что доминирующую роль в соответствующих процессах играют собственные дефекты решетки [1]. Однако исследования, выполненные в последнее время, показывают, что процессы самокомпенсации могут определяться примесями, имеющими амфотерное поведение, электрические свойства которых зависят от места, занимаемого ими в решетке, а место расположения примеси, в свою очередь, зависит от стехиометрического состава образца [2, 3]. Учитывая, что кристаллы группы $A^{IV}B^{VI}$, получаемые до настоящего времени, не отличались большой степенью чистоты, можно предположить, что действие собственных дефектов решетки маскируется остаточными неконтролируемыми примесями.

Интерес к кристаллам CdTe связан с широкой областью их применения в качестве ядерных детекторов, солнечных элементов и подложек для детекторов HgCdTe. Поскольку все эти применения весьма критичны к чистоте образцов, в последнее время возросло число работ, где делаются попытки идентифицировать различные типы акцепторных примесей в основном методом изучения фотолюминесценции в области экситонно-примесных комплексов (ЭПК) [4]. Следует отметить, что соответствующие переходы слабо чувствительны к энергии ионизации акцепторов, что затрудняет их идентификацию. Кроме того, собственный акцепторный дефект — вакансия кадмия (V_{Cd}) не может эффективно связывать экситон в нейтральном и первом зарядовом состояниях и не проявляется в экситонных спектрах [5]. В области краевой люминесценции проявляются переходы на донорно-акцепторных парах (ДАП), линии которых более размыты вследствие взаимодействия с акустическими фононами. Однако энергии ионизации акцепторов в этих переходах проявляются непосредственно, и поэтому, несмотря на более размытые спектры, сдвиг линий для различных акцепторов более заметен.

В работе исследованы спектры люминесценции ДАП, а также спектры фотопроводимости как в исходных нелегированных кристаллах *n*- и *p*-типа, так и в кристаллах после термообработки. Показано, что преимущественно мелкие акцепторы в кристаллах *n*- и *p*-типа различны. Это связано с перераспределением мелких остаточных примесей в подрешетках кадмия и теллура в зависимости от стехиометрического состава кристалла.

№ образца	n, p (300 К), см ⁻³	$\mu_{77\text{ К}} \cdot 10^{-3}$, см ² · В/с	Δ , мэВ	$N \cdot 10^{-15}$, см ⁻³	$E_A \pm 0.001$, эВ
1	$5 \cdot 10^{15}$ (n)	5	5	2.5	0.069, 0.092
2	10^{14} (n)	10	4	1	0.068
3	$10^{13} \div 10^{13}$ (p)	—	7—8	$7 \div 9$	0.058
4 (отжиг 3)	10^{16} (n)	1	9—10	$10 \div 20$	0.069

Исследовались кристаллы, выращенные методом горизонтальной направленной кристаллизации, степень чистоты использованных компонентов Cd и Te составляла 99.997 %. Для сравнения были изучены также отдельные чистые кристаллы n -типа, выращенные в Лаборатории физики твердого тела (CNRS, Франция) методом вертикальной зонной плавки. Кристаллы n -типа выращивались при избыточном давлении паров кадмия (P_{Cd}), т. е. стехиометрический состав был смещен в сторону избытка Cd. Кристаллы p -типа выращивались при малом P_{Cd} , их стехиометрический состав смещен в сторону избытка Te. Основные электрические параметры образцов приведены в таблице.

Исследовались люминесценция кристаллов при возбуждении He—Ne-лазером мощностью 10^{-2} Вт/см² при $40 \div 4$ К и фотопроводимость при 77 К в области, близкой к краю собственного поглощения.

На рис. 1 приведены типичные спектры люминесценции кристаллов n - и p -типа. В достаточно низкоомных кристаллах p -типа доминирует I серия люминесценции, состоящая из двух полос: 1.548 эВ — переход зона—акцептор ($3-A_1$) и $1.540 \pm \pm 0.002$ эВ — переход донор—акцептор ($D-A_1$) (кривая 1).

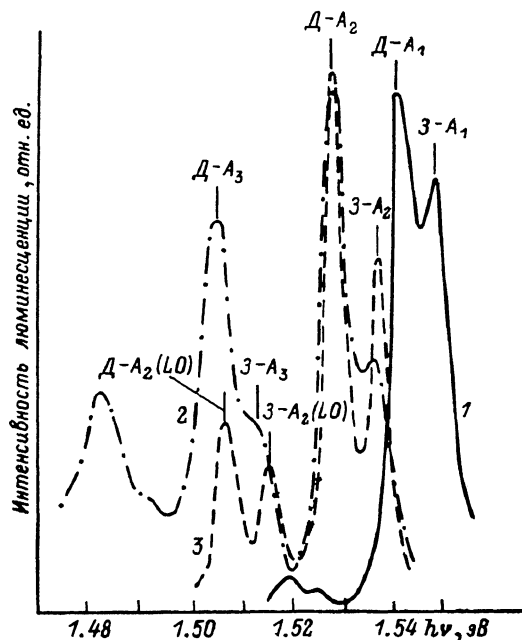


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов CdTe.

Концентрация, см⁻³: 1 — $10^{12} \div 10^{13}$ (p), 2 — 10^{15} (n), 3 — 10^{14} (n , CNRS); $T=25$ К.

В высокоомных нелегированных кристаллах p -типа наряду с I серией иногда наблюдается также II серия линий: 1.536 эВ ($3-A_2$) и 1.528 ± 0.004 эВ ($D-A_2$). При этом II серия всегда превалирует в кристаллах n -типа (кривая 2). На рис. 1 можно видеть, что на месте первого LO-фононного повторения II серии в кристаллах n -типа есть довольно интенсивная линия с дублетной структурой. Поскольку ее интенсивность относительно интенсивности II серии меняется от образца к образцу и с изменением температуры, мы ее отождествили с III серией: ($3-A_3$) — 1.513 и ($D-A_3$) — 1.504 эВ. Тот факт, что в отдельных кристаллах наблюдается одновременно несколько серий $D-A$ люминесценции, свидетельствует о том, что они связаны с различными акцепторами, а не со сдвигом полос люминесценции в результате изменения свойств кристалла (степени компенсации примесей, механических напряжений и т. п.).

Предполагая температуру электронов равной температуре решетки при достаточно низких уровнях возбуждения, мы оценили энергии ионизации акцепторов из положения соответствующих полос $3-A$ по формуле [6]

$$E_A = E_g - h\nu_{3-A} + (kT/2). \tag{1}$$

Эта оценка дала следующие значения: $E_{A_1}=0.058 \pm 0.001$, $E_{A_2}=0.069 \pm 0.001$, $E_{A_3}=0.092 \pm 0.001$ эВ, причем уровень A_1 наблюдался в кристаллах p -типа, а уровни A_2 и A_3 — в кристаллах n -типа. В достаточно чистых образцах n -типа, полученных из CNRS, наблюдались акцепторы A_2 . Существует мнение [4], что оценка такого типа не совсем точна по причине возможного возмущения уровня акцептора кулоновским полем близко расположенного донора. Однако это возмущение будет одинаковым и для уровня акцептора, и для края зоны проводимости в месте расположения акцептора, так что энергия перехода $Z-A$ будет определяться лишь энергией ионизации изолированного акцептора. Все эти рассуждения справедливы, если возмущающий заряд расположен далеко от центра рекомбинации по сравнению с масштабом его волновой функции. В нашем случае это заведомо выполняется, так как среднее расстояние между донором и акцептором $r=(4/3\pi N)^{-1/3}$; для наибольшей концентрации заряженных примесей в наших образцах ($N \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) $r=300 \text{ \AA}$, что достаточно велико по сравнению с боровским радиусом дырки $r_B=10 \text{ \AA}$.

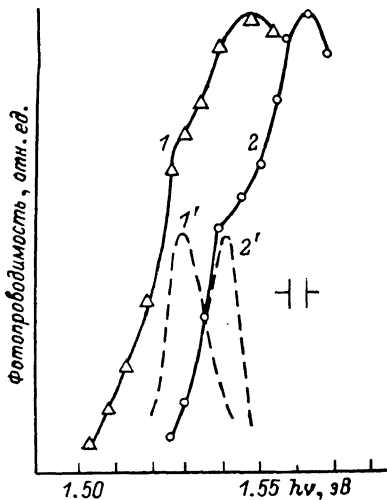


Рис. 2. Спектры фотопроводимости (1, 2) и фотолуминесценции (1', 2').

$T=77 \text{ K}$; CdTe n -типа (1, 1'), p -типа (2, 2').

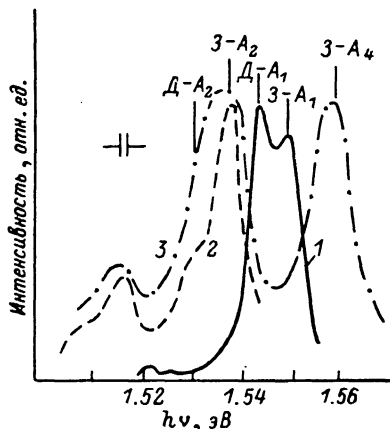


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции кристаллов после отжига в парах Cd.

$T=25 \text{ K}$; 1 — исходный кристалл p -типа, 2, 3 — n -типа после отжига.

Положение максимума полосы $D-A$ относительно полосы $Z-A$ определяется выражением [6]

$$h\nu_{D-A} = h\nu_{Z-A} - E_D + \Delta, \quad \Delta = e^2/\epsilon r, \quad (2)$$

где E_D — энергия ионизации мелкого донора; для CdTe $E_D=14$ мэВ. Выражение (2) справедливо, если $r \gg r_B$ для наиболее мелкой примеси; r_B для донора в нашем случае 50 \AA , что мало по сравнению с r . Таким образом, если считать пространственное распределение остаточных примесей хаотическим, из величины Δ можно определить оценочную концентрацию заряженных примесей. Это особенно важно в тех случаях, когда соответствующая оценка по температурной зависимости холловской подвижности невозможна из-за высокоомности материала, плохих контактов, влияния неоднородностей. Оцененные таким образом значения приведены в таблице. Из таблицы можно видеть, что кристаллы p -типа оказываются более грязными по сравнению с кристаллами n -типа. Это может быть связано со следующим явлением. Кристаллы p -типа имеют большую концентрацию дефектов решетки (V_{Cd}) по сравнению с кристаллами n -типа, где преобладающий дефект решетки Cd_i ; в процессе охлаждения кристалла из-за большой подвижности Cd_i выпадает на дислокации и другие места нарушения кристаллической решетки и не проявляет электрической активности [7].

Два превалирующих типа акцепторов A_1 и A_2 в кристаллах n - и p -типа проявляются также в спектрах фотопроводимости (рис. 2). Полочки, которые можно видеть на этих спектрах, соответствуют переходам акцептор—зона проводимости¹ и их положение с точностью до 2 мэВ совпадает с положением плос люминесценции $Z-A_1$ и $Z-A_2$ при 77 К (кривые 1', 2').

Относительно природы наблюдаемых акцепторов можно сказать следующее. Акцепторы A_1 , проявляющиеся в p -типе, могут быть отнесены к остаточным примесям Li, Na, замещающим Cd, поскольку превалирующим дефектом в этом случае является V_{Cd} [4]. Нельзя, однако, исключить возможность, что сама V_{Cd} дает уровень, соответствующий ее первому зарядовому состоянию, близкий к E_{A_1} , и участвует в наблюдаемых переходах [8]. В кристаллах n -типа растворимость примесей, замещающих Cd, уменьшается из-за уменьшения концентрации V_{Cd} ; они уже не могут стоять в узлах, а выходят в междоузлия, становясь донорами. Примеси же, замещающие Te (P, As), увеличивают свою растворимость. По энергетическому положению акцептор A_2 , наблюдаемый в кристаллах n -типа, более всего соответствует P_{Te} ($E_p + 0.068$ эВ) [9]; акцептор $A_3 - A_{Te}$ ($E_p \pm 0.092$ эВ) [9].

Непосредственным доказательством такого перераспределения примесей по подрешеткам, на наш взгляд, была бы перекачка соответствующих серий люминесценции в результате отжига кристаллов p -типа в условиях повышенного давления паров Cd. Такой отжиг производился в изотермическом режиме (одинаковая температура на Cd и CdTe) при 900 °С в течение 7 ч с последующим быстрым охлаждением. После отжига кристаллы перешли в n -тип, причем на поверхности это были достаточно низкоомные слои ($n \sim 10^{16}$ см⁻³), на глубине ~ 200 мкм — более высокоомные ($n \sim 10^{13}$ см⁻³). Спектры люминесценции низкоомных слоев смещаются в сторону II серии, превалируют акцепторы A_2 (P_{Te}), линии уширяются, величина Δ остается достаточно большой, что свидетельствует о большой концентрации заряженных примесей (рис. 3). Это может быть следствием выхода остаточных примесей из включений Te и распада комплексов примесей при достаточно быстром охлаждении. В отдельных кристаллах после отжига в парах Cd в слое, близком к поверхности, наблюдалась также коротковолновая IV серия люминесценции ($Z-A-1.559$, $D-A-1.550$ эВ; рис. 3, кривая 3), связанная с рекомбинацией на мелкий акцептор $E_{A_4} = -0.047$ эВ, который наблюдался ранее в кристаллах, легированных Cl, и был приписан комплексу, включающему Cl_{Te} [10]. Подобное изменение типа акцепторов, участвующих в люминесценции, в результате отжига в парах Zn наблюдалось в кристаллах ZnTe и было интерпретировано как уменьшение относительной концентрации примесей, замещающих катионы, и увеличение концентрации примесей, замещающих анионы [11].

Таким образом, можно сделать заключение, что переход кристаллов от p -типа к n -типу проводимости как в процессе выращивания, так и в результате термообработки связан не только, как считалось ранее, с изменением типа превалирующих дефектов решетки, но и с изменением состояния в решетке остаточных примесей.

Авторы выражают признательность Р. Трибуле (CNRS, Франция) за предоставление чистых кристаллов n -CdTe и О. А. Матвееву за полезное обсуждение результатов работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Mandel G. — Phys. Rev. A, 1964, v. 134, N 10, p. 1073—1090.
- [2] Pfister J. C. — Rev. Phys. Appl., 1980, v. 15, N 3, p. 707—710.
- [3] Агринская Н. В., Матвеев О. А. — ФТП, 1987, т. 21, в. 3, с. 542—544.
- [4] Molva E., Chamonal J. P., Pautkat J. L. — Phys. St. Sol. B, 1982, v. 109, N 2, p. 635—642.
- [5] Pean P. J. — J. Luminesc., 1979, v. 2, N 1, p. 75—83.
- [6] Schairer W., Stath N. — J. Appl. Phys., 1972, v. 43, N 2, p. 447—450.
- [7] Francou J. M., Saminadayar K., Molva E., Pautrat J. L. — In: Proc. 13 Int. Conf. Def. Semicond. Coronado (USA), 1984, p. 1213—1219.

¹ В исследованных кристаллах фотопроводимость была n -типа при 77 К.

- [8] Figneroa J. M., Sancher-Sinencio F., Mendoza-Aharez J. G., Relaya O., Vazquez-Lopez C., Helman J. S. — J. Appl. Phys., 1986, v. 60, N 1, p. 452—454.
- [9] Molva E., Pautrat J. L., Saminadayar K., Milchberg G., Magnea N. — Phys. Rev. B, 1984, v. 80, N 6, p. 3344—3356.
- [10] Агринская Н. В., Матвеев О. А., Никитин А. В., Сладкова В. А. — ФТП, 1987, т. 21, в. 4, с. 676—679.
- [11] Dean P. J., Venghaus H., Pfister J. C., Sehaub B., Marine J. — J. Luminesc., 1978, v. 16, N 4, p. 363—394.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 16.12.1987
Принята к печати 21.01.1988

Горлей П. Н., Радченко В. С., Шендеровский В. А. Процессы переноса в теллуре. Киев: Наукова думка, 1987. 20 с.

В книге обобщается информация о теоретических и экспериментальных исследованиях различных процессов переноса в сильно анизотропном полупроводнике — теллуре с учетом реальной зонной структуры и специфики механизмов рассеяния. Освещены кристаллическая структура Те, ее симметрия, энергетический спектр носителей, в том числе в магнитном поле; даны значения зонных параметров и плотности состояний электронов и дырок. Описаны фоновые спектры Те, а также возможные типы дислокаций и других нарушений кристаллического строения Те. Представлен спектр примесных состояний. Развита теория кинетических явлений на основе кинетического уравнения Больцмана; разбираются методы решения этого уравнения с учетом реального закона дисперсии. Анализируются механизмы взаимодействия носителей с колебаниями решетки и дефектами. Приведены результаты экспериментального и теоретического изучения гальваномагнитных явлений, причем основное внимание уделено температурной, концентрационной и полевой зависимостям кинетических коэффициентов, а также результаты изучения влияния структурных дефектов на процессы переноса. Изложены вопросы, связанные с биполярной проводимостью, а также с процессами разогрева в сильных электрических полях; анализируются условия возникновения поперечного эффекта Дембера. Изучено акустозлектронное взаимодействие в Те как в рамках линейной теории, так и в нелинейной ситуации. Обсуждаются оптическая активность, а также фотогальванический эффект. Рассмотрены различные применения Те (фотоэлектрические свойства, ИК фотодетекторы, ИК светофильтры и др.). Библиография содержит 351 наименование.