

Лазерностимулированная компенсация объемных дефектов в p -CdZnTe

© С.В. Пляцко[¶], Л.В. Рашковецкий

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 12 мая 2005 г. Принята к печати 27 мая 2005 г.)

Представлены результаты по взаимодействию инфракрасного лазерного излучения ($\hbar\omega \ll E_g$ и плотностью мощности W , не превышающей порог теплового разрушения кристаллов) с низкоомным p -CdZnTe ($4 \leq \rho \leq 25 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Показано, что лазерностимулированные дефекты, в зависимости от времени взаимодействия и W , до достижения стабильного состояния проходят две неравновесные стадии, в пределах которых свойства кристаллов частично релаксируют к первоначальному состоянию или к стабильному состоянию соответственно. В стабильном состоянии оптическое пропускание ($\lambda \leq 20 \text{ мкм}$) и удельное сопротивление достигает значений, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к подложкам CdZnTe для HgCdTe ИК-фотоприемников. Лазерностимулированные преобразования в решетке рассматриваются в модели, которая предполагает генерацию активированных центров в объеме и их миграцию увлечением свободными носителями в электрическом поле лазерной волны.

PACS: 61.72.Yx, 81.40.Tv

1. Введение

Монокристаллы теллурида кадмия и твердых растворов на основе CdZnTe широко используются в инфракрасной (ИК) и радиационной фотоэлектронике. Наибольшее применение Cd(Zn)Te находит в качестве подложек для эпитаксиальных слоев CdHgTe как активных элементов ИК-детекторов спектрального диапазона ($\lambda = 3\text{--}5$ и $8\text{--}14 \text{ мкм}$). Независимо от области применения пластины CdZnTe должны обладать низкой плотностью дислокаций, высоким оптическим пропусканием и удельным сопротивлением, низкой концентрацией остаточных электрически активных примесей. Технологически воспроизводимо получать кристаллы с высокими параметрами представляется весьма трудной задачей из-за проблем контроля межфазной границы твердое тело–жидкость. Ретроградная растворимость теллура в CdTe приводит к возникновению преципитат и включений при охлаждении кристаллов от температуры роста до комнатной температуры. А высокое давление паров компонентов Cd и Zn создает условия для нарушения стехиометрии.

Одним из наиболее важных параметров, особенно при создании обратно освещаемых многоэлементных фокальных матриц на основе CdHgTe, является оптическое пропускание τ подложек Cd(Zn)Te. Реально наблюдаемое пропускание τ кристаллов Cd(Zn)Te ниже максимально возможного $\tau \approx 70\%$ в диапазоне длин волн $\lambda = 1.5\text{--}30 \text{ мкм}$ с большим разбросом по площади пластин и длине слитка. Низкое значение коэффициентов пропускания τ в основном связывают с поглощением на свободных носителях (дырки в p -CdTe) [1] или с поглощением включениями теллура [2]. Основным способом повышения τ является термообработка пластин в атмосфере насыщенных паров Cd, Zn [3–5]. Этот

процесс происходит, однако, при достаточно высоких температурах ($T > 773 \text{ К}$) и длительном времени отжига. Результат не всегда оказывается положительным, причиной чему являются изменения в подрешетке халькогена, вакансии которой также являются электроактивными. Кроме того, процесс диффузии Te в значительной степени зависит от присутствия в атмосфере металлической компоненты [5]. Термообработка полупроводниковых кристаллов является традиционным методом влияния при всех ее разновидностях, без которой в большинстве случаев, и не только в применении к объемным кристаллам, до настоящего времени нельзя обойтись. Нетехнологичность термообработки и трудоемкость этого процесса стимулирует в свою очередь поиск новых методов влияния, которые не разрушают кристалл, но дают возможность контролированно изменять его объемные свойства и получать полупроводниковые пластины с заданными параметрами. Развитие таких подходов в технологии очень важно и с точки зрения выхода годных для практического применения кристаллов. Достаточно хорошо известно, что селективное воздействие на комплексы собственных или примесных дефектов в объеме кристалла в известных подходах является не реальным, поскольку блокировать массоперенос той или иной компоненты при одновременном массопереносе другой диффузионными механизмами маловероятно. С другой стороны, пример такого селективного воздействия на точечные и пространственные дефекты был продемонстрирован в целой серии работ по взаимодействию лазерного излучения с кристаллами полупроводниковых соединений различных групп [6–9].

Особенность такого взаимодействия состоит в том, что лазерное излучение, которое используется для воздействия, должно обязательно удовлетворять требованию относительно соотношения ширины запрещенной зоны полупроводникового кристалла E_g и энергии кванта лазерного излучения $\hbar\omega$. Использование лазерного

[¶] E-mail: sergei_plyatsko@urk.net

излучения в области прозрачности матрицы кристалла ($\hbar\omega \leq E_g$) реализует возможность взаимодействия излучения с различного рода дефектами, которые сосредоточены в объеме. Отличительная особенность взаимодействия состоит в том, что лазерностимулированные изменения зависят не только от плотности мощности лазерного излучения и длительности лазерного импульса, как это имеет место, когда $\hbar\omega \geq E_g$, но и от оптических параметров кристалла, а также от природы тех дефектов, с которыми это взаимодействие происходит. Плотность мощности излучения W в этом случае не должна превышать пороговую, при которой происходит тепловое разрушение кристалла. Практически в процессе взаимодействия есть возможность контроля происходящих изменений по основным параметрам, включающим температуру образца и удельное сопротивление.

В предлагаемой работе приведены результаты влияния лазерного излучения из области прозрачности матрицы ($\hbar\omega \ll E_g$) кристаллов Cd(Zn)Te на их электрофизические и оптические свойства. Проведены исследования оптического пропускания $\tau(\lambda)$, фотолуминесценции (ФЛ), термостимулированной проводимости (ТСП) и температурной зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$. Облучение кристаллов, которые размещались на массивном держателе с высокой теплопроводностью, проводилось в естественных условиях при комнатной температуре ($T = 300$ К). Плотность мощности излучения W была ниже порога теплового разрушения поверхности образцов $T_{\max} = (1-R)W\gamma\tau^{1/2}/2K$, где R — коэффициент отражения ($R_{\text{CdTe}} = 0.21$), W — плотность мощности, γ — радиус гауссова пучка ($\gamma = 0.5$ см), K — коэффициент теплопроводности ($K_{\text{CdTe}} = 0.075$ Дж с⁻¹ см⁻¹ К⁻¹). Температура кристаллов контролировалась в процессе облучения и не превышала $T \leq 470$ К.

2. Образцы для исследований

Для проведения исследований использовались монокристаллы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.01$), выращенные вертикальным методом Бриджмена в стеклоглеродных контейнерах диаметром 40 мм. Исходные компоненты имели чистоту 6N. Выращенные слитки состояли из нескольких монокристаллических блоков. Из них вырезались монокристаллические пластины (111) ориентации и толщиной 1–1.5 мм. Затем они подвергались двухсторонней химико-механической полировке. Отполированные пластины разрезались на образцы размером 1×10 мм для исследования электропроводности и ТСП и 5×10 мм для исследования оптических свойств. Контакты для проведения электрофизических исследований наносились химическим или термическим осаждением Au. Удельное сопротивление образцов при комнатной температуре, которые были специально отобраны для таких исследований, находилось в пределах 5–50 Ом·см. Интерес к этой группе кристаллов возникает по той простой причине, что, как правило, они составляют значительную часть выращенного слитка и практически к дальнейшему применению не пригодны.

3. Электрофизические свойства

Обычно даже в самых совершенных кристаллах присутствуют остаточные примеси с акцепторными уровнями в запрещенной зоне $E_a = 0.06–0.15$ эВ, которые и определяют их проводимость. Происхождение уровней неизвестно и зачастую приписывается собственным дефектам или остаточным неконтролируемым примесям. В случае неконтролируемых примесей, когда достигнута максимальная степень очистки материала, изменение концентрации носителей тока и удельного сопротивления возможно как благодаря нейтрализации их электрической активности, так и компенсации в послеростовых процессах обработки. Какой из этих механизмов реализуется сказать трудно, поскольку внешнее воздействие в любом проявлении практически никогда не бывает селективным, а воздействует на всю гамму точечных дефектов в решетке. Резонансные методы возбуждения собственных и точечных дефектов лазерным излучением в области прозрачности кристаллической решетки теоретически рассматривались [10] для полупроводников и диэлектриков при облучении кристаллов светом с частотой, равной собственной частоте локальных колебаний. Достаточно легко достичь увеличения диффузии для легких примесей, например, для Li ($\omega^2 = (1/m + 2/M)k$, где m и M — масса примесного и собственного атома, соответственно, k — константа силы связи), и крайне затруднительно для собственных компонентов решетки.

В нашем случае в процессе взаимодействия лазерного ИК излучения с кристаллом такой механизм возможен, но он не является определяющим, поскольку концентрация неконтролируемых примесей, которые участвуют в фотостимулированной диффузии, должна быть, как минимум, на порядок выше экспериментально определенной, к тому же для высокой эффективности этот механизм нуждается в понижении температуры.

Рассмотрим более подробно динамику изменения удельного сопротивления. Воздействие излучения в течение непродолжительного времени приводит к изменению удельного сопротивления кристаллов в исследуемом интервале температур. Увеличение удельного сопротивления превышает 2–3 порядка величины при комнатной температуре и 4–8 при азотной температуре (рис. 1) за время, которое значительно ниже, чем в традиционных методах термического отжига. Скорость, с которой происходит изменение удельного сопротивления, зависит от плотности мощности лазерного излучения, электрофизических параметров кристалла и от внешних факторов, при которых происходит взаимодействие излучения с кристаллом. В частности, кристаллы с нарушениями кристаллической структуры (блочные или поликристаллические) менее чувствительны к воздействию электромагнитного поля волны лазерного излучения. В кристаллах с удельным сопротивлением выше $\rho \geq 5 \cdot 10^3$ Ом·см для изменения удельного сопротивления плотность мощности лазерного излучения W требует значительного повышения или дополнительного подогрева кристалла при неизменной W . Температура

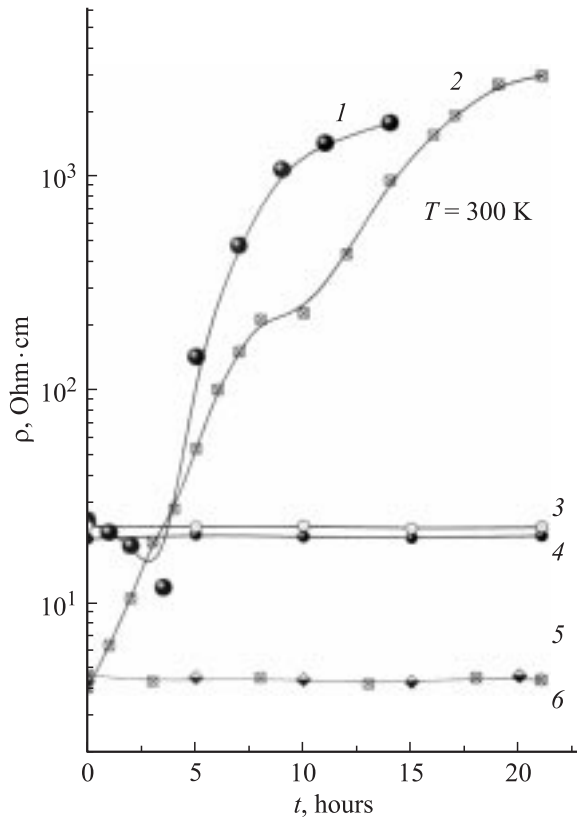


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления монокристаллов p -CdZnTe от времени взаимодействия с ИК-лазерным излучением (кривые 1 и 2) и от времени изотермического отжига (кривые 3, 5 — 473 К; кривые 4–6 — 673 К).

кристаллов, которая достигается при внешнем подогреве и воздействии лазерного излучения, не должна выходить за приведенные выше пределы.

Обращает на себя внимание тот факт, что удельное сопротивление в кристаллах с коэффициентом пропускания в длинноволновой области спектра меньше $\tau \leq 10\%$ увеличивается монотонно, а в кристаллах с большим коэффициентом пропускания проходит через минимум и только после этого начинает экспоненциально возрастать в определенном временном интервале, после чего зависимость становится степенной. Область степенной зависимости характерна для обоих типов кристаллов. Незначительное увеличение плотности мощности лазерного излучения W приводит опять к экспоненциальному характеру $\rho(t)$ с последующим переходом к области степенной зависимости (рис. 1). Минимум на кривых $\rho(t)$ при этом не наблюдается.

На этом же рисунке представлена зависимость $\rho(t)$ для образца, который был термически отожжен в аналогичных условиях при температуре отжига $T = 473$ и 673 К. Видно, что удельное сопротивление после отжига остается неизменным.

В совершенных монокристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, в области малых значений x , доминирующим механизмом рассеяния носителей в области $T > 100$ К является

рассеяние на оптических фонах, поэтому подвижность от температуры изменяется пропорционально $T^{-3/2}$ [11]. Эффективные плотности состояний в свою очередь в зоне проводимости $N_c = 2(m_n^*k_B T/2\pi\hbar)^{3/2}$ и валентной зоне $N_v = 2(m_p^*k_B T/2\pi\hbar)^{3/2}$ пропорциональны $T^{3/2}$ (m_n^* и m_p^* — эффективная масса электрона и дырки). Тогда температурная зависимость удельного сопротивления $\rho = 1/(e n \mu_n + e p \mu_p)$ это экспоненциальная функция температуры (μ_n и μ_p — подвижности электронов и дырок), и зависимости $\rho(T)$ в координатах $\ln(\rho)$ от $1000/T$, представленные прямыми линиями, можно использовать для определения энергии активации проводимости материала ΔE .

На рис. 2 представлена типичная зависимость удельного сопротивления от обратной температуры $\rho(1/T)$ для кристалла с разным временем облучения t и постоянной плотностью мощности излучения. По изменению наклона видно, что энергетический спектр дефектов претерпевает довольно существенные изменения.

До начала облучения в исследуемых кристаллах обычно наблюдается только один наклон в зависимости $\rho(1/T)$, которому соответствует энергия активации $E_{a1} \approx 0.14$ эВ. Несмотря на то, что кристаллы получены из шихты с чистотой $6N$, нельзя однозначно утверждать, что уровень $E_{a1} \approx 0.14$ эВ в исходном кристалле принадлежит собственным дефектам, например вакансиям Cd.

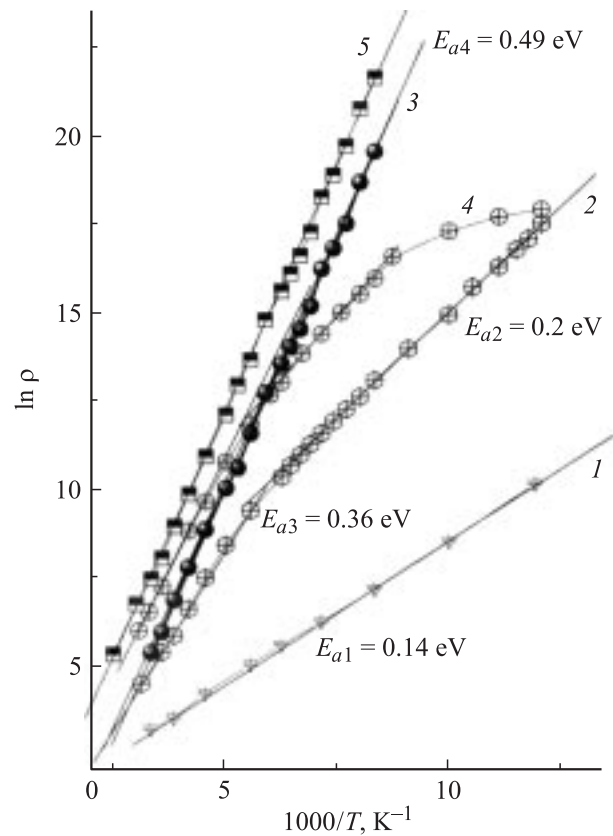


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов p -CdZnTe. 1 — до взаимодействия с лазерным излучением; 2, 3 — после взаимодействия; 4, 5 — после релаксации и дооблучения.

Плотность состояний на уровне, о чем свидетельствует величина $\rho_{300\text{K}}$, не ниже $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что сравнимо по концентрации с неконтролируемыми примесями.

В кристаллах, подверженных воздействию лазерного излучения, на начальном этапе взаимодействия совершенно четко видно, что на зависимостях $\rho(1/T)$ проявляются уже два наклона с энергией активации, равной, как и до облучения, половине энергии ионизации ($\Delta E = E_a/2$), поскольку степень компенсации и в этом случае низкая. Наклон в области низких температур соответствует $E_{a2} = E_v + 0.20 \text{ эВ}$, а второй — $E_{a3} = E_v + 0.36 \text{ эВ}$. Со временем облучения в зависимостях $\rho(1/T)$ проявляется только один наклон $E_{a4} = E_v + 0.49 \text{ эВ}$.

Более полную информацию о перестройке энергетического спектра дефектов в зависимости от дозы облучения можно получить из исследования положения уровня Ферми E_F в зависимости не только от температуры T , но и от дозы лазерного облучения (Wt). Поскольку концентрация акцепторных центров, которые создают уровни вблизи валентной зоны, выше собственной концентрации носителей тока, положение уровня Ферми определяется концентрацией этих центров. Лазерно-стимулированная компенсация смещает уровень Ферми при комнатной температуре в глубь запрещенной зоны. Со временем облучения E_F пересекает E_{a1} , E_{a2} и E_{a3} , что объясняется уменьшением концентрации соответствующих дефектов и увеличением степени компенсации.

Свойства кристаллов остаются стабильными во времени, если действие лазерного излучения прекратить на стадии, близкой к насыщению (t_s). Если же облучение прекратить на участке роста $\rho(t)$ в интервале $0 \leq t \leq t_s/2$, то тогда наблюдается частичная релаксация генерированных дефектов. Времена релаксации достигают нескольких суток, после чего свойства кристалла стабилизируются. Эффект релаксации выражен тем ярче, чем выше плотность мощности излучения.

Если остановить лазерно-стимулированный процесс генерации дефектов в момент времени $t_s/2 \leq t \leq t_s$, то на протяжении некоторого времени θ концентрация дефектов донорного типа продолжает расти, что значительно углубляет компенсацию, но никогда не достигается уровень ρ_s , соответствующий t_s . Только в результате дополнительного облучения с той же плотностью мощности W можно достичь уровня ρ_s . На раннем этапе отжига зависимость $\Phi(\theta)$ ($\Phi = (p_0 - p(\theta))/p_0$) определяет долю пар, разделенных неким критическим расстоянием, равным радиусу ловушки.

Релаксационные процессы в облученных кристаллах наблюдались ранее в полупроводниковых кристаллах узкощелевых соединений IV–VI группы Периодической системы [12].

Наличие линейных участков (рис. 3) в релаксационной кривой зависимости доли отожженных дефектов $\Phi(\theta^{-1/2})$ ($t > t_s/2$) является свидетельством присутствия в кристаллической решетке коррелированных пар вакансия (M_V) — межузельный атом M_i . Два линейных

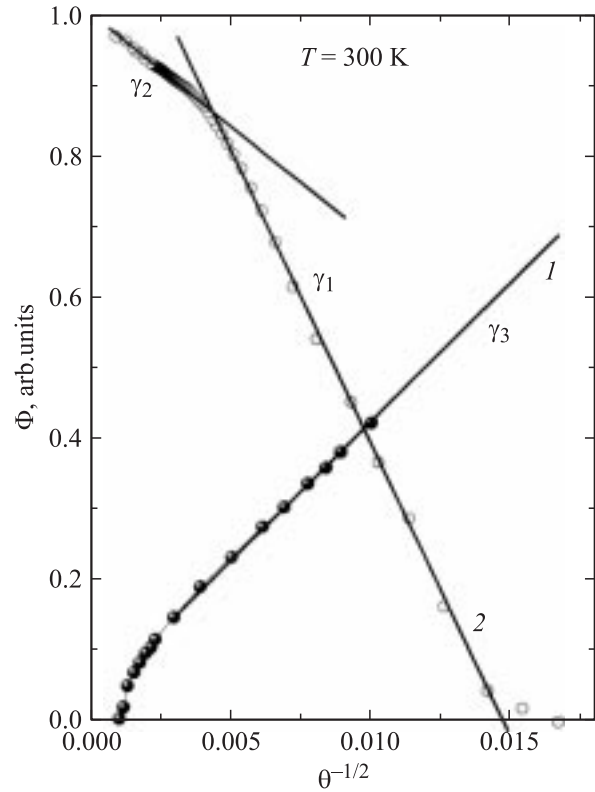


Рис. 3. Зависимость доли отожженных дефектов Φ от времени $\theta^{-1/2}$ в монокристаллах p -CdZnTe, подверженных воздействию ИК-лазерного излучения. 1 — $t_s/2 \leq t \leq t_s$, 2 — $t \leq t_s/2$.

участка $\Phi(\theta^{-1/2})$ можно связать с рекомбинацией M_i в двух зарядовых состояниях (M_1, M_2) или рекомбинацией M_i с вакансией в двух зарядовых состояниях. Исходя из того, что процесс релаксации происходит при низкой температуре, следует ожидать низких значений энергии активации ΔQ рекомбинации M_1 и M_2 . Различие в энергии активации ΔQ можно оценить по наклонам γ зависимости $\Phi(\theta^{-1/2})$, поскольку отжиг проводится при одной и той же ($T = 300 \text{ K}$) температуре — $\Delta Q = 2k_B T \ln(\gamma_1/\gamma_2) \approx 0.2 \text{ эВ}$, а диффузия по быстрому каналу превышает медленный в $D_1/D_2 = 2.3 \cdot 10^3$. Наклон γ_3 , наблюдающийся в кристаллах для $t < t_s/2$, близок к γ_1 , что соответствует быстрому каналу диффузии.

Возникновение коррелированных пар обычно наблюдается при облучении кристаллов, например, потоком электронов с энергией порядка 1 МэВ [13], когда поток электронов передает решетке минимальную энергию T_d , которая необходима для того, чтобы атом покинул узел обратной решетки. Механизм возникновения лазерно-стимулированных коррелированных пар отличен от того, которым описывается возникновение радиационных дефектов, и не связан с преодолением барьера T_d , который составляет несколько электронвольт [14].

Релаксацию электрофизических свойств в этой связи можно рассматривать как процесс аннигиляции активированных неравновесных точечных дефектов Cd(Zn)Te, генерированных лазерным излучением, которое проис-

ходит в результате обычного термического отжига при комнатной температуре. Этот механизм будет рассмотрен далее.

Зависимость удельного сопротивления от температуры $\rho(T)$ кристаллов после облучения ($t \leq t_s/2$) и последующей релаксации претерпевает изменения. В координатах $\rho(1/T)$ после релаксации проявляется два участка, соответствующих энергии активации E_{a2} и E_{a4} . Низкотемпературная область $\rho(T)$ определяется E_{a2} -уровнем в запрещенной зоне. Величина удельного сопротивления в низкотемпературной области имеет меньшее, а при высоких температурах более высокое значение, чем до релаксации, что также можно связать с двумя каналами рекомбинации неравновесных центров. Причем рекомбинация на E_{a4} является преобладающей. В дооблученных кристаллах до t_s (рис. 2, кривая 5) происходит увеличение ρ , и релаксация не наблюдается, а в зависимостях $\rho(T)$ проявляется только один наклон E_{a4} .

4. Оптическое пропускание

Анализ спектров поглощения теллурида кадмия p -типа проводимости наталкивается на определенные трудности, вызванные не только наличием большой плотности точечных и протяженных дефектов, но также и особенностями зонной структуры валентной зоны. В теллуриде кадмия валентная зона имеет сложную структуру и состоит из подзон легких и тяжелых дырок, которые вырождены в центре зоны Бриллюэна. В образцах с низким значением удельного сопротивления можно ожидать проявления резонансного характера поведения диэлектрической проницаемости, обусловленной переходами дырок между ветвями V_{lh} и V_{hh} валентной зоны в области частот, соответствующих энергетическому расстоянию между ветвями в местах их пересечения с уровнем Ферми. Кроме того, с увеличением степени вырождения гофрированность изоэнергетических поверхностей тяжелых дырок может приводить к сильному размытию высокочастотного края полосы поглощения [15]. Кристаллы для оптических исследований вырезались из тех же слитков, что и для исследования электрофизических свойств, а в некоторых случаях исследования оптических и электрофизических свойств проводились на одних и тех же образцах. Как указывалось выше, исходные кристаллы имели удельное сопротивление не ниже $\rho \geq 4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Экспериментальные значения уровня Ферми ($E_F \gg 5k_B T$) указывают на то, что газ носителей является невырожденным в исходных кристаллах, и тем более в кристаллах после воздействия лазерного излучения. В этом случае спектральные зависимости коэффициента поглощения и зависимость величины пропускания можно трактовать без привлечения механизма межподзонных переходов в валентной зоне.

Наряду с исследованием спектральной зависимости оптического пропускания $\tau(\lambda)$, как определяющего параметра качества кристаллов, основное внимание уделялось определению τ_{20} на длине волны $\lambda = 20 \text{ мкм}$.

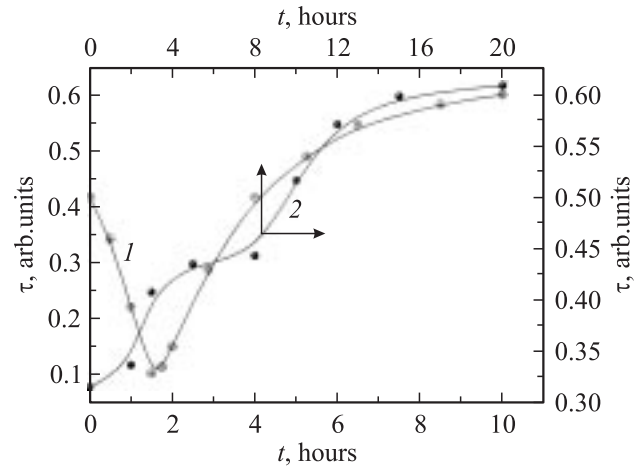


Рис. 4. Изменение оптического пропускания τ_{20} в зависимости от времени t взаимодействия ИК-лазерного излучения с монокристаллами p -CdZnTe. Номера кривых соответствуют представленным на рис. 1.

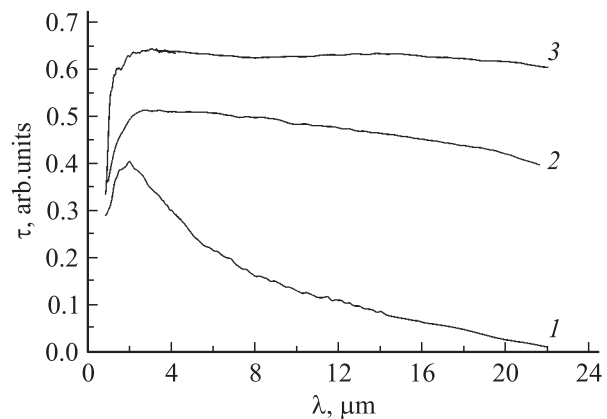


Рис. 5. Изменение спектральной зависимости оптического пропускания τ кристалла p -CdZnTe, подвергнутого воздействию лазерного ($W = \text{const}$) ИК-излучения. 1 — до воздействия ($t = 0$), 2 — $t = 3.5 \text{ ч}$, 3 — $t = 7 \text{ ч}$.

На рис. 4 представлены зависимости τ_{20} от времени взаимодействия лазерного излучения с кристаллами, у которых значения ρ соответствуют приведенным на рис. 1. Поведение $\tau_{20}(t)$ имеет качественно подобные зависимости для всех кристаллов. Характер зависимости $\tau_{20}(t)$ отличается только в области малых времен t , когда наблюдается уменьшение τ_{20} . Обычно область падения τ_{20} наблюдается в кристаллах с изначально относительно высоким значением τ_{20} . После области падения происходит монотонный рост τ_{20} с последующим переходом в область, близкую к насыщению для данной плотности мощности лазерного излучения W . С увеличением W ход зависимости $\tau_{20}(t)$ повторяется и характерен для кристаллов независимо от величины исходного ρ и τ_{20} . Для достижения области максимального и стабильного во времени пропускания τ_{20} необходимо время, которое не превышает $t = 10\text{--}15 \text{ ч}$.

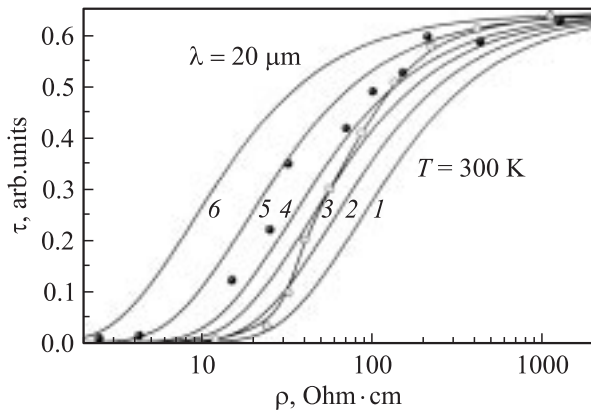


Рис. 6. Зависимость оптического пропускания τ_{20} от удельного сопротивления ρ монокристаллов p -CdZnTe. 1–6 — расчетные зависимости $\tau_{20}(\rho)$ для подвижности носителей μ_{300} , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$: 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35, 4 — 40, 5 — 45, 6 — 77. Закрытые точки — экспериментальные значения не подверженных воздействию ИК-лазерного излучения, а открытые точки (кривая 7) — экспериментальные значения подверженных воздействию ИК-лазерного излучения монокристаллов CdZnTe.

Анализ спектральных зависимостей $\tau(\lambda)$ для облученных кристаллов указывает на изменения не только в величине пропускания. Спектральная зависимость $\tau(\lambda)$ в результате облучения претерпевает существенные изменения (рис. 5). Спектральная область прозрачности кристалла со временем облучения расширяется до $\lambda \geq 23$ мкм при одновременном увеличении пропускания $\tau(\lambda)$ во всей спектральной области. Четко выраженный максимум $\tau(\lambda)$ за краем фундаментального поглощения с увеличением времени взаимодействия t довольно быстро расширяется, переходя в плато $\tau(\lambda) = \text{const}$. Величина пропускания $\tau(\lambda)$ после воздействия лазерного излучения близка к своему теоретическому пределу. Следует также отметить, что для исследования оптического пропускания кристаллы после лазерного воздействия не подвергали ни механической, ни химической полировке, что обычно является необходимой процедурой при использовании термического отжига для удаления поверхностного слоя [16].

По известной величине пропускания $\tau(\lambda)$, при использовании хорошо известных выражений для определения величины коэффициента оптического поглощения с учетом многократного отражения $\tau = (1 - R)^2 \times \exp(-ad) / (1 - R^2 \exp(-2ad))$ и поглощения свободными носителями тока $\alpha(\lambda) = pe^3 \lambda^2 / 4\pi^2 c^3 n \epsilon_0 \mu m_{\text{opt}}^{*2}$, где p — концентрация дырок, e — заряд электрона, c — скорость света в вакууме, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость, λ — длина волны, $m_{\text{opt}}^* = (m_{lh}^{1/2} + m_{hh}^{1/2}) / (m_{lh}^{3/2} + m_{hh}^{3/2})$ — эффективная масса для двух зон, вырожденных в точке $k = 0$, $m_{lh} = 0.103m_0$ — эффективная масса легких и $m_{hh} = 0.70m_0$ — масса тяжелых дырок (m_0 — масса свободного электрона), была определена зависимость оптического пропускания $\tau(\rho)$

от удельного сопротивления ρ_{300} при комнатной температуре. Полученные из оптических измерений значения $\tau(t)$ хорошо качественно согласуются с электрофизическими данными. Однако следует отметить, что наблюдать корреляцию зависимостей $\rho(t)$ и $\tau(t)$ возможно только в длинноволновой области спектра, где достичь теоретического предела оптического пропускания $\tau(\lambda)$ затруднительно. В этой связи наиболее корректной для сравнения с электрофизическими свойствами является спектральная область за пределами $\lambda \geq 20$ мкм, когда в экспериментальных спектрах $\tau(\lambda)$ наблюдается значительное уменьшение пропускания, что дает возможность проследить зависимость $\tau(\rho)$ для кристаллов с разными значениями подвижности μ_{300} носителей. Сопоставление экспериментальных данных по электрофизике и оптическим исследованиям и сравнение с рассчитанными значениями $\tau(\rho)$ удовлетворительно согласуются для необлученных кристаллов (рис. 6) с характерными для них значениями $\mu_{300} \approx 35\text{--}50 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. На этом же рисунке приведена зависимость $\tau(\rho)$ для облученного кристалла (кривая 7). Экспериментальная зависимость $\tau(\rho)$ (кривая 7) пересекает расчетные кривые $\tau(\rho)$, что указывает на возрастание подвижности свободных дырок при комнатной температуре в процессе воздействия лазерного излучения. В кристаллах с изначально высоким пропусканием на длине волны $\lambda = 10$ мкм подвижность увеличивается от $\mu_{300} \approx 20 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ до $\mu_{300} \approx 62 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и до $\mu \approx 60 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ в кристаллах с низким τ_{10} пропусканием. Приведенные на рис. 6 расчетные кривые $\tau(\rho)$ с учетом поглощения свободными носителями являются предельными для данных значений подвижности. Видно, что для $\rho_{300} = 200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ максимально достижимое оптическое пропускание $\tau = 0.61$ возможно только для предельной подвижности $\mu_{300} = 77 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Незначительное уменьшение подвижности до $\mu_{300} = 50 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ требует повышения удельного сопротивления более чем в 2 раза. Однако ситуация существенно упрощается для $\rho_{300} > 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, когда величина подвижности уже не является определяющей.

В кристаллах до облучения механизм поглощения, по-видимому, является смешанным. Однако после воздействия лазерного излучения влияние нарушений кристаллической структуры на величину коэффициента оптического поглощения в спектральной области, где $\tau = \text{const} = 0.64$, является пренебрежимо малым.

По полученным результатам однозначно можно утверждать, что лазернестимулированные изменения в кристалле происходят в объеме и в основном связаны с уменьшением концентрации носителей тока благодаря компенсации электроактивных собственных дефектов собственными компонентами и неконтролируемыми примесями, которые активированы лазерным излучением, а также приводят к улучшению кристаллической структуры, что способствует увеличению подвижности носителей тока.

5. Обсуждение экспериментальных результатов

Система точечных дефектов в теллуриде кадмия и твердых растворов на его основе в сторону увеличения ширины запрещенной зоны представляется достаточно сложной и не до конца выясненной. Практически вся совокупность собственных дефектов является электроактивной и может находиться в разных зарядовых состояниях [17,18]. Концентрация вакансий собственных компонентов определяется энергией образования вакансий в подрешетке металла и халькогена. Равновесную концентрацию невзаимодействующих вакансий можно определить, минимизируя термодинамический потенциал [19] $\Phi = H_i N_i - T S_i + \Phi_e$, где H_i — энтальпия образования i дефекта с концентрацией N_i , S_i — энтропия и Φ_e — электронная часть термодинамического потенциала, которую необходимо учитывать в случае электроактивных вакансий, поскольку химический потенциал свободных носителей сильно зависит от их концентрации. Совместное решение с уравнением электронейтральности позволяет определить температурную зависимость концентрации вакансий металла и халькогена, а при данной температуре и известных значениях энтальпий образования ($H_V^M = 0.8$ эВ, $H_V^{Ch} = 1.1$ эВ) [20] дефектов получить зависимость концентрации вакансий от положения химического потенциала.

Оценки показывают, что концентрация вакансий кадмия в силу особенностей технологического процесса является не постоянной по длине слитка. В зоне кристаллизации ($T \approx 1370$ К) концентрация вакансий будет максимальной $N_V^{Cd} \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в то же время за зоной кристаллизации температура кристалла ниже на 200 К. В этой температурной зоне кристалл находится значительное время, что аналогично термоотжигу, который способствует значительному уменьшению концентрации вакансий $N_V^{Cd} \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, т.е. соответствует концентрации неконтролируемых примесей.

Примеси I группы (Cu, Ag, Na, Li) в CdTe являются амфотерными и в зависимости от места локализации в решетке проявляют акцепторные, а точнее псевдодонорные свойства, поскольку на месте Cd компенсируют одну дырку от вакансии, и донорные свойства в междоузлии [21,22]. Неконтролируемые элементы третьей группы должны проявлять донорные [23] свойства независимо от места локализации в решетке. Тем не менее кристаллы CdTe и CdZnTe с малым содержанием цинка непосредственно после выращивания обладают дырочным типом проводимости, что практически полностью исключает влияние неконтролируемых примесей III группы на тип проводимости. Концентрация же вакансий как в металлической, так и в подрешетке халькогена определяется только температурой роста или послеростовой термообработки. Непосредственно в процессе роста слитков находится в атмосфере обоих компонентов или под давлением инертного газа, что способствует сохранению концентрации вакансий, определяемой термодинамическими параметрами.

С другой стороны, в CdZnTe наиболее благоприятные условия для легирования существуют только для Na. Во всех остальных случаях достаточно высока вероятность образования комплексов и даже фрагментов кристаллических структур M^n -Te, поскольку преобладающая часть примесей вступает в химическую связь с халькогеном (например, Cu_2Te , Ag_2Te и т.д.) и имеют удельную теплоту образования меньшую, чем матрица кристалла CdTe [24]. Координация атомов примеси при этом практически всегда отличается от координации в кристалле-матрице. Кроме того, большое значение имеет различие в радиусах взаимозамещаемых компонентов и их энергетические характеристики в одноэлементном состоянии. Целенаправленное легирование той или иной примесью, особенно из расплава, не проясняет ситуацию в отношении ее поведения в решетке как легирующей, поскольку и в этом случае также происходит образование комплексов, о которых говорилось выше. Кристаллический примесный комплекс будет устойчив в данном растворителе, если прочность связи в нем выше, чем в комплексе M^n -Te со структурой кристалла-матрицы. Аналогичная ситуация возникает и для примесей III и VII группы Периодической системы [25,26]. При этом нельзя также исключать наличие в составе кристаллических комплексов кадмия и цинка, а также включений теллура [27,28].

Таким образом, для анализа полученных результатов по лазерностимулированным преобразованиям в p -CdZnTe есть все основания рассматривать не только систему собственных дефектов, а и наличие кристаллических комплексов сложного состава, что существенно усложняет идентификацию дефектов в кристалле.

Электрофизические и оптические исследования кристаллов p -CdZnTe с удельным сопротивлением $20 \leq \rho \leq 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, подверженных лазерному воздействию, показывают на уменьшение ρ и оптического пропускания τ в кристаллах в начале облучения, что является следствием увеличения концентрации свободных носителей. Источником концентрации дырок могут быть неконтролируемые примеси и вакансии, входящие в состав кристаллических комплексов, которые под действием лазерного излучения диссоциируют и поставляют в решетку одиночные электроактивные центры. Термический распад комплекса $V_{Cd}-Cd_i$ и появление в решетке изолированной вакансии и межузельного кадмия, в результате чего увеличивается концентрация дырок, поскольку зарядовое состояние вакансии и межузельного кадмия разное, исключают эксперименты по термическому отжигу (рис. 1). Лазерностимулированный распад $V_{Cd}-Cd_i$ комплекса в холодной матрице также является маловероятным.

Минимумы $\Delta\rho(t)$ и $\Delta\tau(t)$ дают значение неэлектроактивных дефектов $N_{ne} \approx 10^{15}-10^{16} \text{ см}^{-3}$. По зависимостям $\rho(T)$ кристаллов с разной дозой облучения можно утверждать, что концентрация мелких акцепторов в p -CdZnTe, которая определяла проводимость исходных кристаллов с дозой облучения, перестала

быть доминирующей во всей области температур исследования. Понятно, что кристаллы с концентрацией носителей того же порядка или выше, что и N_{ne} , не „отреагируют“ на лазерностимулированный распад комплексов (рис. 1, кривая 5). Такой механизм может объяснить только увеличение концентрации дырок, в результате чего концентрация дырок должна выйти на насыщение на уровне концентрации комплексов, что находится в противоречии с экспериментальными результатами. Генерация дефектов в междоузлии и компенсация вакансий в процессе лазерного воздействия происходят одновременно, но только на начальном этапе облучения преобладают акцепторные центры, источник которых (комплексы неконтролируемых примесей) истощается с увеличением дозы облучения, после чего, для данной W , генерация донорных центров становится преобладающей. Возрастание ρ и τ есть следствие увеличения концентрации донорных центров в решетке с одновременной компенсацией вакансий металла при взаимодействии примесных кристаллических комплексов с лазерным ИК излучением.

Существенный разброс энергетического положения, например уровней вакансий Cd, позволяет отнести все энергии активации именно этому дефекту. Как известно, вакансии кадмия приписываются три зарядовых состояния [17]. Кроме вакансий Cd, только Cu ($E_a = E_v + 0.37$ эВ), как неконтролируемая примесь, попадает в этот энергетический интервал [17,18]. Нельзя также исключать существование наблюдаемых дефектов в кристалле до воздействия лазерного излучения, которые проявляются в результате компенсации собственных дефектов генерацией новых дефектов донорного типа, например межузельного Cd_i, энергетический уровень которого находится под дном зоны проводимости $E_{Cd} = E_c - (0.54 - 0.64)$ эВ [29–31]. В температурной зависимости $\rho(1/T)$ этот уровень кадмия в *p*-CdZnTe не будет проявляться.

Поэтому, скорее всего, в результате воздействия лазерного излучения происходит заполнение вакансий кадмия металлическими компонентами, что и приводит к понижению концентрации дырок и к изменению плотности состояний в запрещенной зоне на уже существовавших и генерированных уровнях дефектов. Однако, по-видимому, и антиструктурные дефекты Te_{Cd}, Cd_{Te}, а также Te_i нельзя исключать, рассматривая компенсацию в CdTe.

Механизм массопереноса в кристалле при взаимодействии кристаллических включений с лазерным ИК-излучением из области прозрачности ($\hbar\omega \ll E_g$) имеет сложный характер. Эффективность такого взаимодействия зависит от природы кристаллических комплексов, их концентрации и параметров лазерного излучения [9]. Появление активированных атомов в решетке из включений определяется термодиффузионным механизмом. Разогрев включений происходит благодаря особенностям поглощения лазерного излучения включениями в матрице кристаллической решетки. Неоднородное распределение включений в кристаллической решетке способствует тому, что поглощают излучение только те

включения R_{inc} , концентрация которых в той или иной части образца, сравнимой с длиной волны лазерного излучения λ_L в кристалле ($(R_{inc} + d) \ll \lambda_L$, где d — расстояние между включениями), велика [29]. Сечение поглощения $\sigma_{inc} = 64/411(\mu/\hbar\omega)^2 \cdot S_{inc}$ таких включений может на 2 порядка [32] превышать их геометрические размеры S_{inc} . В этом случае и температура $\Delta T_{inc} = \sigma_{inc} \cdot W/3KR_{inc}$ включений также возрастает, что увеличивает массоперенос из включений в матрицу. Активированные атомы в решетке находятся в электромагнитном поле лазерной волны E_L , которое влияет непосредственно на движение активированной частицы, если она заряжена, а также при взаимодействии свободных носителей с частицами, независимо от того заряжена она или является нейтральной. Скорость генерации дефектов, или, если быть более точным, концентрации генерированных электроактивных дефектов, зависит от концентрации носителей тока и их подвижности [9], что также подтверждается экспериментами по взаимодействию ИК-лазерного излучения с полуизолирующими кристаллами, в том числе и CdTe.

Необходимо также отметить, что полученные результаты удовлетворительно согласуются с исследованиями низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) в облученных кристаллах *p*-CdZnTe. Генерация донорных центров, компенсация вакансий кадмия и уменьшение концентрации сложных кристаллических комплексов проявляются в увеличении более чем на 2 порядка интенсивности ФЛ связанного экситона на нейтральном доноре D^0X , существенном уменьшении интенсивности в области DAP-переходов и в возникновении серии LO фононных повторений.

6. Заключение

Представленные в работе экспериментальные результаты убедительно показали, что в низкоомных полупроводниковых кристаллах *p*-CdZnTe при стационарном облучении лазерным излучением ($\hbar\omega \ll E_g$) с плотностью мощности W ниже порога теплового разрушения возникают точечные дефекты, компенсирующие электроактивное действие вакансий в металлической подрешетке.

Перераспределение и генерация дефектов в поле лазерной ИК волны имеет объемный характер, что проявляется в увеличении оптического пропускания от $\tau \approx 0.04$ в спектральной области $2.5 \leq \lambda \leq 23$ мкм практически до теоретического предела $\tau \approx 0.64$, определяемого поглощением на свободных носителях.

Процесс лазерностимулированной генерации дефектов определяется нетепловым механизмом и приводит к возникновению коррелированных пар с разным зарядовым состоянием точечного дефекта и разной концентрацией последних. В определенном интервале дозы облучения наблюдаются три состояния, два из которых являются неравновесными, которые релаксируют с течением времени до промежуточных состояний выше начального и ниже конечного стабильного во времени

по двум каналам, в соответствии с зарядовыми состояниями. Энергия активации по двум каналам отличается на $\Delta Q = 0.2$ эВ, а коэффициент диффузии по быстрому каналу в $D_1/D_2 = 2 \cdot 10^3$ раз превышает медленный.

Источником лазерностимулированных точечных дефектов в образце являются области скопления субмикронных включений ($(R_{\text{inc}} + d) \ll \lambda_L$) с плотностью, достаточной для получения локального электрического поля включения, близкого к E_L . Миграция индуцированных дефектов в решетке происходит в результате возникновения в кристалле активированных состояний атомов и их увлечения свободными носителями тока в поле лазерной волны E_L .

Список литературы

- [1] А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, А.Г. Белов, В.М. Лакеевков, Н.А. Смирнова. ФТП, **33** (5), 549 (1999).
- [2] H.R. Vudyanath, J. Ellsworth, J.J. Kennedy, B. Dean, C.J. Johnson, G.T. Neugebauer, J. Sepich, P.K. Liao. J. Vac. Sci. Technol. B, **10** (4), 1476 (1992).
- [3] Li Wanwan, Sang Wenbiv, Min Jigua, Fang Yu, Bin Zhang, Kunsu Wang. Semicond. Sci. Technol., **17**, 155 (2002).
- [4] R. Triboulet, A. Durand, P. Gall, J. Bonaffe, J.P. Fillard, S.K. Krawczyk. J. Cryst. Growth, **117**, 227 (1992).
- [5] Li Yujie, Jie Wanqil. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 10 183 (2002).
- [6] Yu.S. Gromovoj, F.F. Sizov, S.V. Playtsko, S.D. Darchuk. J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 6625 (1989).
- [7] В.П. Кладько, С.В. Пляцко. Письма ЖТФ, **22** (2), 32 (1996).
- [8] С.В. Пляцко, В.П. Кладько. ФТП, **31** (10), 1206 (1997).
- [9] С.В. Пляцко. ФТП, **36** (6), 666 (2001).
- [10] А.Р. Лубченко, В.Н. Павлович. Препринт ИТФ АН УССР (Киев, 1976).
- [11] I. Turkevych, R. Grill, J. Franc, E. Belas, P. Hoschl, P. Moravec. Semicond. Sci. Technol., **17**, 1064 (2002).
- [12] С.В. Пляцко. ФТП, **34** (9), 1046 (2000).
- [13] J. Zizine. In: *Radiation effects in semiconductors*, ed. by F.L. Vook (Plenum, N.Y., 1968) p. 186.
- [14] Ж. Бургуен, М. Лано. *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты* (М., Мир, 1985). [Пер. с англ.: J. Bourgoin, M. Lannoo. *Point defects in semiconductors. II. Experimental aspects*, ed. by M. Cardona (Berlin Helderberg–N.Y., Springer–Verlag, 1983)].
- [15] А.И. Белогорохов. ФТТ, **34** (4), 1045 (1992).
- [16] P.M. Amirharai, F.N. Pollak. Appl. Phys. Lett., **45** (7), 789 (1984).
- [17] X. Mathev. Solar Energy Mater. & Solar Cells, **76**, 225 (2003).
- [18] T.E. Schlesinger, J.E. Toney, H. Yoon, E.Y. Lee, B.A. Brunett, L. Franks, R.B. James. Mater. Sci. Eng., **32**, 103 (2001).
- [19] М. Лано, Ж. Бургуен. *Точечные дефекты в полупроводниках. Теория*. (М., Мир, 1984). [Пер. с англ.: J. Bourgoin, M. Lannoo. *Point defects in semiconductors. I. Theoretical aspects*, ed. by M. Cardona (Berlin–Helderberg–N.Y., Springer–Verlag, 1981)].
- [20] V.T. Bublik. Phys. Status Solidi A, **45**, 543 (1978).
- [21] G.F. Neumark. J. Appl. Phys., **51**, 3383 (1980).
- [22] E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, N. Magneat. Phys. Rev. B, **30**, 3334 (1984).
- [23] J.M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat. Phys. Rev. B, **41**, 12035 (1990).
- [24] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1979) с. 48.
- [25] T.J. Magee, J. Peng, J. Bean. Phys. Status Solidi A, **27**, 557 (1975).
- [26] F.A. Selim, V. Svaminathan, F.A. Kroger. Phys. Status Solidi A, **29**, 465 (1975).
- [27] Y. Zidon, Jihua Yang, Yoram. Appl. Phys. Lett., **81** (3), 436 (2002).
- [28] J.R. Heffelfinger, D.L. Madlin, R.B. James. Mater. Res. Soc., **487**, 33 (1998).
- [29] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi. Phys. Status Solidi A, **179**, 213 (2000).
- [30] A.E. Rakhshani. J. Phys.: Condens. Matter, **11**, 9115 (1999).
- [31] M. Fiederle, D. Ebling, C. Eiche, D.M. Hofma, M. Salk, W. Stadler, K.W. Benz, B.K. Mayer. J. Cryst. Growth, **138**, 529 (1994).
- [32] А.М. Прохоров, П.М. Томчук, Р.Д. Федорович, Н.И. Чаплиев, В.А. Яковлев. Препринт 291, ИОФ АН СССР (М., 1987).

Редактор Л.В. Беляков

Laser-stimulated compensation of volume defects in p -CdZnTe

S.V. Plyatsko, L.V. Rashkovets'kyi

Institute of Physics of Semiconductors,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

Abstract The results on interaction of laser radiation ($\hbar\omega \ll E_g$) and with power density W lower than the threshold of thermal breakdown of the crystals with low-resistivity p -CdZnTe ($4 \leq \rho \leq 25 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$) are presented. It was shown, that laser-stimulated defects as depended on interaction time and W , up to the reaching of the stable state, undergo two non-equilibrium stages, within them the properties of crystals are partially relaxing towards the initial state or to the stable state. In the stable state optical transmission ($\lambda \leq 20 \mu\text{m}$) and specific resistance reach values, which satisfy the demands which are applied to the CdZnTe substrates for HgCdTe photodetectors. Laser-stimulated transformations in the lattice are considered in the model, which supposes the generation of the activated centers in the volume and their migration by carrying away by free carries in electric field of laser wave.