

Изменение спектра электронных состояний в поликристаллическом p -CdTe в результате отжига в Cd и естественного старения

© С.А. Колосов[¶], Ю.В. Клевков, А.Ю. Клоков, В.С. Кривобок^{¶¶}, А.И. Шарков^{¶¶¶}

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 19 марта 2009 г. Принята к печати 26 марта 2009 г.)

Исследованы электрические свойства, стационарная фотопроводимость и кинетика фотопроводимости образцов поликристаллического p -CdTe: исходного, полученного методом низкотемпературного синтеза из глубоко очищенных компонентов; отожженного в парах Cd и состаренного при комнатной температуре. Показано, что электрические свойства исходного p -CdTe определяются сложным дефектом с энергией $E_v + 0.16$ эВ, который трансформируется в уровень $E_v + 0.25$ эВ при отжиге в Cd и старении образцов. Обнаружены также глубокие центры $E_v + 0.6$ эВ и $E_v + 0.86$ эВ, определяющие процессы загущания фототока.

PACS: 71.55.Gs, 72.40.+w, 81.40.Rs

1. Введение

Широкое применение CdTe в современной микроэлектронике сдерживается технологическими трудностями. Современные методы синтеза CdTe, а наиболее распространенными в настоящее время являются различные модификации метода Бриджмена и метод перемещающегося нагревателя (ТНМ — Travelling Heater Method), не позволяют получать материал с требуемыми электронными свойствами.

В этой связи стоит выделить ряд проблем, характерных для всех соединений $A^{II}B^{VI}$: технологические проблемы получения соединений с низким содержанием остаточных примесей, проблемы получения соединений с низкой концентрацией собственных дефектов (как точечных, так и протяженных), проблемы легирования, самокомпенсации. Применительно к CdTe хотелось бы отдельно выделить проблему спонтанного образования в процессе роста глубоких центров в запрещенной зоне, которые серьезно ограничивают такой важный для детекторов параметр, как произведение подвижности на время жизни. Существует еще одна проблема, которой реже уделяется внимание, — изменение структуры электронных состояний в результате естественного старения соединения, которое может приводить к деградации полупроводниковых приборов [1].

Перечисленные проблемы заложены в самой природе соединений $A^{II}B^{VI}$, поскольку все они являются фазами переменного состава, включающими различные виды собственных точечных дефектов. Концентрации точечных дефектов и остаточных примесей в фазах переменного состава взаимосвязаны. Это означает, что возможная степень очистки материала от остаточных примесей или легирование зависит от состава соединения.

Переход к неравновесным условиям кристаллизации с большой скоростью конденсации во время пересублима-

ции соединения при возможно низких температурах частично позволяет снизить содержание остаточных примесей и концентрацию собственных точечных дефектов в одном процессе [2,3].

Однако выяснилось, что увеличение скорости кристаллизации приводит к образованию второй фазы Te из-за различия в коэффициентах конденсации атомов кадмия и молекул теллура. Это особенно заметно при пересублимации CdTe, имеющего избыточное содержание теллура. Кроме того, образование устойчивых соединений Te с большинством металлических примесей, в ряде случаев достаточно летучих при температурах пересублимации, приводит к неполной очистке материала. Так, например, исследования p -ZnTe, полученного из паровой фазы в условиях быстрой кристаллизации, показали [4], что в ZnTe такими остаточными примесями являются атомы Cu, содержащиеся в сопутствующих материалах (кислоты, вода), в меньшей степени Li, Ag.

В силу особенностей соединений $A^{II}B^{VI}$ только часть примесей находится в замещенном состоянии, большая же часть вместе с собственными точечными дефектами образует сложные дефекты. Наибольшая концентрация таких сложных дефектов наблюдается в области полей напряжений вблизи протяженных дефектов. Отжиг в парах Cd, как правило, приводит к перераспределению примесей на протяженных дефектах, сопровождающемуся существенным изменением электрических свойств материала, вплоть до смены типа проводимости.

В данной работе мы приводим результаты исследования электронных свойств CdTe по составу, близкому к стехиометрии, полученного в условиях низкотемпературной кристаллизации, и изменения структуры электронных состояний в результате отжига в парах Cd и естественного старения.

2. Экспериментальная часть

Поликристаллические слитки p -CdTe диаметром 80 мм были получены в результате низкотемпературного

[¶] E-mail: kolosov@sci.lebedev.ru

^{¶¶} E-mail: krivobok@sci.lebedev.ru

^{¶¶¶} E-mail: shark@sci.lebedev.ru

синтеза с последующей пересублимацией соединения и приведением его состава близко к стехиометрии. Скорость роста на стадии финишной пересублимации составляла ~ 250 мкм/ч при температуре 620°C . Полученные поликристаллы p -CdTe имели текстурированную структуру с направлением роста [111]. Средний размер зерен составлял ~ 1 мм.

Образцы, представляющие собой пластины размером $5 \times 5 \times 1.5$ мм, вырезались из поликристаллических слитков перпендикулярно направлению роста. Измерения проводились на трех образцах: I — полученный в результате синтеза (as-grown), II — отожженный в насыщенных парах Cd при температуре 650°C в течение 72 ч, III — состаренный при комнатной температуре в течение года. Перед измерением образцы подвергались механической обработке (шлифовке, полировке) с последующим травлением в растворе бром-метанола. Контакты наносили на грани 5×5 мм². При такой геометрии контактов, толщине образцов 1.5 мм и размере зерна ~ 1 мм ток через образец пересекает в среднем одну границу зерна. Это позволяет свести к минимуму влияние границ зерен на транспорт носителей.

На образцы I и II контакты наносили методом химического осаждения золота из хлорного раствора. На образце III контакты наносили вакуумным напылением золота. Для этого образца толщины пленок с одной и с другой стороны были выбраны различными. На одну из сторон была напылена непрозрачная пленка толщиной 120 нм, на другую — толщиной 25 нм, полупрозрачная для излучения азотного лазера.

На образцах I и II были выполнены измерения температурной зависимости удельного сопротивления и стационарной фотопроводимости, а на образце III измерения температурной зависимости удельного сопротивления и стационарной фотопроводимости были дополнены измерениями кинетики фотопроводимости.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Стационарная фотопроводимость и температурная зависимость удельного сопротивления

На рис. 1 приведены графики температурной зависимости трех образцов CdTe. Удельное сопротивление образца I (as-grown) при температуре 300 К составляло $2 \cdot 10^5$ Ом·см, что соответствует концентрации дырок $4 \cdot 10^{11}$ см⁻³ при типичных для CdTe подвижностях 80 см²/(В·с). Отжиг не привел ни к инверсии типа проводимости, ни к заметным изменениям сопротивления. Удельное сопротивление отожженного образца (II) увеличилось всего до $7.5 \cdot 10^5$ Ом·см. Образец, состаренный при комнатной температуре (III), также сохранил тип проводимости, но его удельное сопротивление уменьшилось примерно на порядок. Этот образец, на наш взгляд, представляется наиболее интересным.

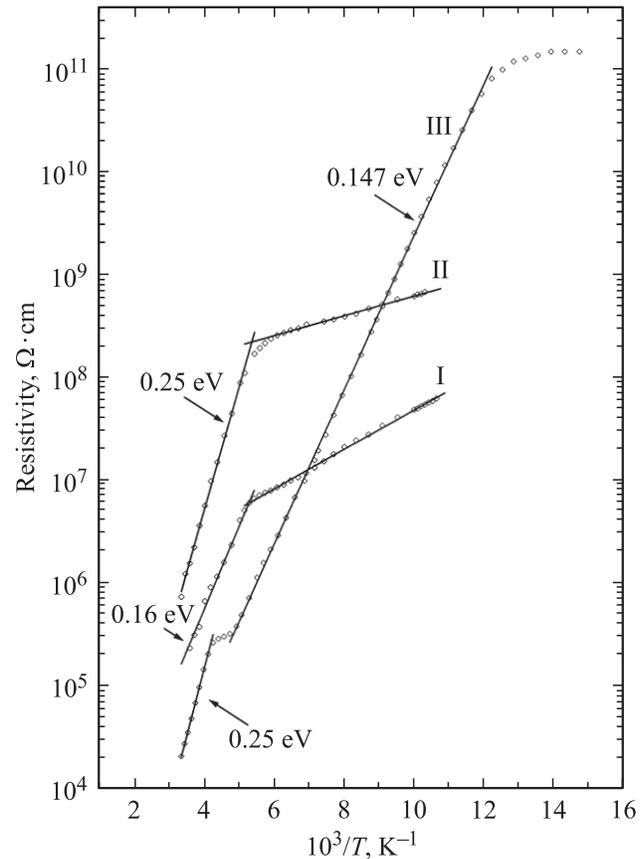


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления p -CdTe образцов: I — полученного непосредственно в результате перекристаллизации; II — отожженного в парах Cd в течение 72 ч при температуре 650°C ; III — состаренного при комнатной температуре в течение года.

Тип проводимости и сопротивления всех трех исследованных образцов при комнатной температуре определяются сравнительно глубокими центрами. Несмотря на то что удельное сопротивление в результате отжига, вопреки ожиданию, изменилось незначительно, энергии центров, определяющих проводимость, претерпели заметные изменения. Похожие изменения произошли и в состаренном образце.

Как следует из температурных зависимостей, в первом образце проводимость определяется центром с энергией 0.16 ± 0.006 эВ. После отжига доминирует центр с энергией активации 0.25 ± 0.006 эВ. В образце III наблюдаются два глубоких центра 0.25 ± 0.006 и 0.147 ± 0.004 эВ, причем последний встречается в CdTe довольно часто и является хорошо известным акцептором Cu_{Cd} [5,6]. Природа двух других дефектов настоящего времени не установлена, хотя эти дефекты наблюдались и ранее различными авторами [7–11].

Мы не можем дать оценку концентрации центра с энергией 0.16 эВ в исходном материале (образец I), так как в общем случае не удается оценить концентрацию примесных центров в спонтанно компенсиро-

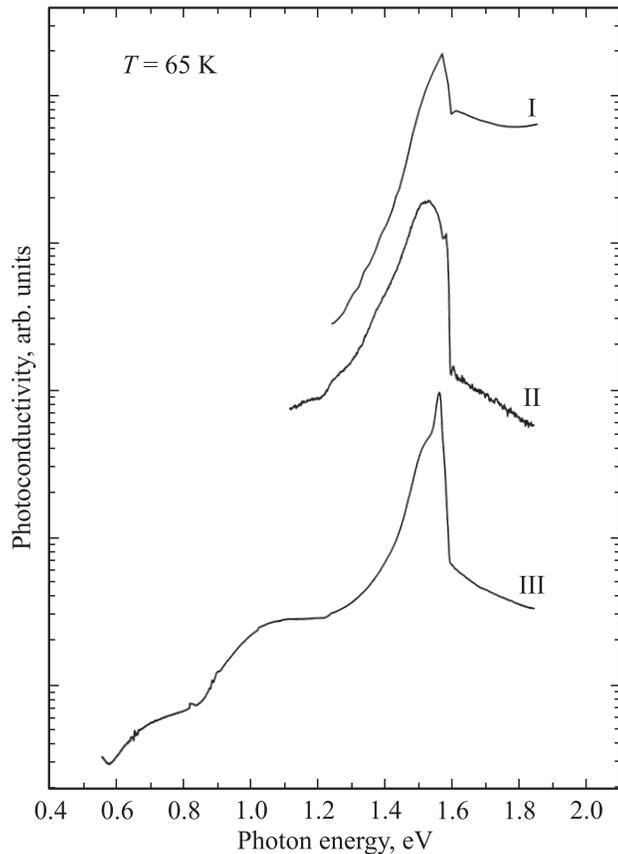


Рис. 2. Спектры фотопроводимости *p*-CdTe при 65 К образцов I, II и III — тех же, что и на рис. 1.

ванных образцах, поскольку концентрация компенсирующих центров в специально не легированных образцах неизвестна. Для образца II в данном конкретном случае такую оценку сделать можно. Наличие „ступеньки“ в области 220 К означает, что все примесные атомы Cu при этой температуре уже ионизированы, что позволяет сделать приблизительный расчет. Можно считать, что концентрация дырок при этих температурах равна $p \approx N_A - N_D$, а степень компенсации N_D/N_A можно определить из известного выражения для концентрации дырок в компенсированном полупроводнике [12]:

$$p = \frac{N_v}{g} \frac{N_A - N_D}{N_D} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right),$$

где N_v — плотность состояний в валентной зоне, g — фактор вырождения, N_A и N_D — концентрации акцепторов и доноров соответственно, E_A — энергия ионизации акцептора. Проведенный расчет показал, что образец сильно компенсирован $N_D/N_A \approx 1$, а концентрация меди в замещенном состоянии составляет примерно $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Для центра с энергией 0.25 эВ оценка дает степень компенсации $N_D/N_A \approx 0.95$ и концентрацию $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 2 представлены спектры фотопроводимости трех образцов в полулогарифмическом масштабе,

записанные при температуре 65 К. Красная граница фотопроводимости (определенная по уровню 0.1) для образца I (рис. 2, спектр I) в пределах погрешности соответствует переходам с центра $E_v + 0.16$ эВ в зону проводимости. Спектр фотопроводимости отожженного образца (рис. 2, спектр II) заметно уширяется, а его красная граница смещается в длинноволновую область и соответствует переходам $E_v + 0.25$ эВ в зону проводимости. В длинноволновой области спектры фотопроводимости для образцов I и II не прописывались в виду слабого сигнала. Измерения спектров фотопроводимости образца III в длинноволновой области до 2.2 мкм показали наличие более глубоких центров. На рис. 2, спектр III отчетливо видны четыре ступеньки, соответствующие электронным переходам с энергиями кванта 1.54, 1.45, 0.86, 0.6 эВ, которые соответствуют переходам с $E_v + 0.058$ эВ и $E_v + 0.146$ эВ в зону проводимости, из валентной зоны на $E_v + 0.86$ эВ и $E_v + 0.6$ эВ. Первые два уровня относятся к простым акцепторам замещения Li_{Cd} и Cu_{Cd} [5,6] соответственно, природа глубоких центров до сих пор окончательно не выяснена. Как правило, такие центры являются ловушками с большим сечением захвата $\sim 10^{-14} - 10^{-12} \text{ см}^2$ и ухудшают временные характеристики материала.

Следует отметить, что на спектре фотопроводимости образца III, измеренного при температуре 65 К, уровень 0.25 эВ не проявляется, поскольку при этой температуре его заселенность мала. Он появляется на спектре фотопроводимости, записанном при температуре 300 К (рис. 3). Причем обнаружился эффект изменения спектра фотопроводимости при смене полярности приложенного напряжения. При изменении полярности исчезает коротковолновый пик. При измерении фотопроводимости при 65 К такой эффект отсутствовал. Сам по себе этот эффект удивления не вызывает, но указывает на тот факт, что более коротковолновый пик относится к донорному центру, в то время как второй, более длинноволновый, — к двум, плохо разрешаемым при данной температуре, центрам Cu_{Cd} и сложному дефекту с энергией 0.25 эВ. Действительно, контакты в наших образцах не идеальны, существует потенциальный барьер на границе металл-полупроводник, который препятствует движению дырок. Причем такой эффект будет проявляться только в случае несимметричных контактов — высота барьера на одном из контактов должна быть существенно выше, чем на другом. Именно такой случай реализуется при нанесении контактов на полярные поверхности (111). При положительной полярности этот барьер спрямляется и появляется коротковолновый пик, связанный с возбуждением дырки с ионизированного донорного центра в валентную зону. При отрицательной полярности, напротив, барьер для дырок увеличивается и на спектре фотопроводимости остается только пик, связанный с возбуждением электрона с акцептора в зону проводимости.

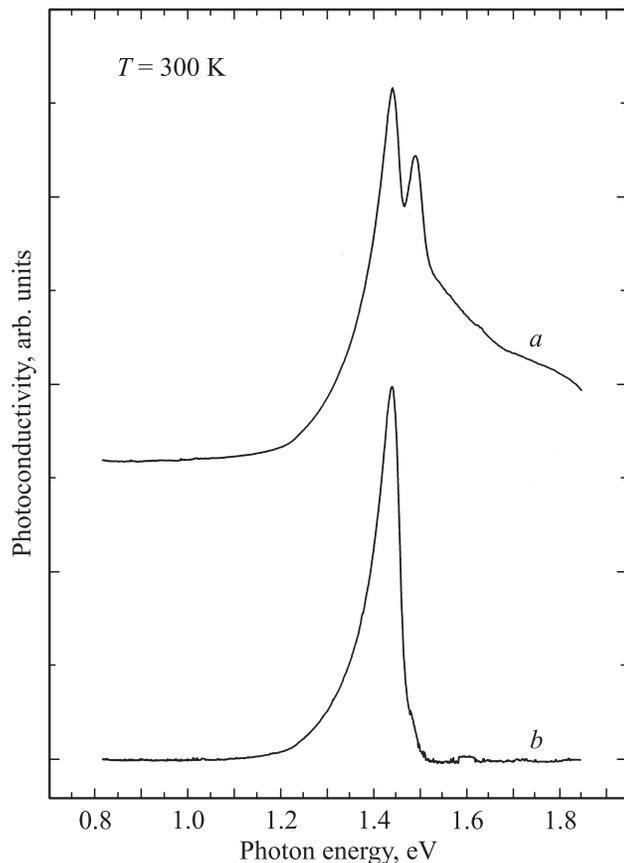


Рис. 3. Спектры фотопроводности p -CdTe, состаренного при комнатной температуре в течение года: a — положительная полярность напряжения; b — отрицательная полярность напряжения.

В работах [10,11] детально исследовалась люминесценция Z -центра в CdTe n -типа и было сделано заключение, что 0.25 эВ — энергия одного из зарядовых состояний Z -центра. Было сделано предположение, что Z -центр является сложным дефектом, образованным с участием Cu_{Cd} , причем это дефект донорного типа. Мы так же полагаем, что дефект с энергией активации 0.25 эВ является сложным дефектом с участием Cu, но из наших результатов следует, что данный дефект является акцептором. Действительно, данный дефект определяет концентрацию носителей при высоких температурах в образцах II и III, оба образца p -типа. При смене полярности напряжения (рис. 3) длинноволновый пик, относящийся к данному дефекту, и коротковолновый, относящийся к мелкому донору, ведут себя по-разному, поэтому дефект с энергией 0.25 эВ не может являться донором.

Наиболее важным, на наш взгляд, результатом является трансформация электронного спектра в наших образцах в результате отжига в Cd и старения. Несмотря на тот факт, что набор дефектов в отожженном и состаренном материале отличаются, мы полагаем, что

имеет место один и тот же механизм перераспределения примесей в решетке.

Известно, что атомы Cu в CdTe играют двойную роль. С одной стороны, малый ионный радиус и высокая растворимость Cu позволяют им внедряться в подрешетку Cd. В этом случае они являются глубокими акцепторами замещения, с энергией активации $E_v + 0.146$ эВ. С другой стороны, совместно с собственными дефектами атомы Cu могут участвовать в формировании глубоких комплексов, ответственных за появление уровней в интервале 0.1–0.2 и 0.3–0.4 эВ от потолка валентной зоны [7]. Исследования [7] показали, что уровень $E_v + 0.16$ эВ можно объяснить присутствием Cu в CdTe в составе сложного акцептора $(\text{Cu}_{\text{Cd}}-\text{Cd}_i)^-$. Мы полагаем, что подобный дефект присутствует в образце I (as-grown). Быстрый неравновесный рост в газодинамическом потоке может приводить к концентрационным флуктуациям на интерфейсе пар–твердое тело, что в свою очередь приведет к локальным отклонениям от стехиометрии, в том числе и в сторону избытка Cd. Такой эффект будет способствовать образованию дефекта $(\text{Cu}_{\text{Cd}}-\text{Cd}_i)^-$.

В результате отжига в парах Cd атомы меди были вытеснены атомами кадмия со своей подрешетки и, благодаря своей высокой подвижности, продиффундировали в область протяженных дефектов с образованием нового комплекса с энергией $E_v + 0.25$ эВ. Поэтому в отожженном образце вместо уровня 0.16 эВ мы наблюдаем новый уровень 0.25 эВ. Похожая ситуация имеет место и при старении материала при комнатной температуре. Часть атомов Cd из междоузлия встает на место вакансий Cd, которые в силу особенности диаграммы состояния всегда присутствуют в CdTe, другая часть атомов Cd_i вытесняет атомы Cu_{Cd} . Но при комнатной температуре дефект Cu_{Cd} довольно стабилен [13], поэтому только часть атомов Cu оказались вытесненными из подрешетки Cd. В результате мы наблюдаем два уровня в запрещенной зоне: $E_v + 0.147$ эВ (Cu_{Cd}) и сложный дефект $E_v + 0.25$ эВ, аналогичный тому, что образовался в результате отжига.

Относительно глубоких центров $E_v + 0.6$ эВ и $E_v + 0.86$ эВ в литературе встречаются противоречивые сведения. В работе [8] методами DLTS был обнаружен глубокий центр, с энергией 1.0 эВ и не характерным для глубоких центров сечением захвата $\sim 10^{-20}$ см², который с учетом ширины запрещенной зоны в CdTe совпадает с наблюдаемым нами центром 0.6 эВ. В то же время центр с энергией активации $E_c - 1.05$ эВ наблюдается в спектрах катодолуминесценции CdTe и CdZnTe [14], идентифицированный как V_{Te} . В работе [15] исследовались образцы n -CdTe, выращенные методом Бриджмена и переведенные в n -тип отжигом в Cd. Уровень с энергией 0.6 эВ обнаруживался в образцах, выращенных по методу Бриджмена и легированных In, и был идентифицирован как комплекс с участием Cd_i . Авторы также обнаружили и уровень 0.86 эВ с сечением захвата $\sim 10^{-12}$ см², который присутствовал в образцах,

выращенных и методом Бриджмена, как отожженных в парах Cd, так и в легированных In.

Центр с энергией $E_v + 0.86$ эВ наблюдался также и в образцах p -CdTe, выращенных из паровой фазы в неравновесных условиях [16], и был идентифицирован как ловушка для дырок с сечением захвата $2.4 \cdot 10^{-13}$ см². С учетом ширины запрещенной зоны CdTe этот центр совпадает с центром с энергией $E_c - 0.72$ эВ, который в ранних работах относили к V_{Cd}^- , а в более поздних приписывали Te_{Cd} [17]. В пользу последнего утверждения может свидетельствовать и тот факт, что центр $E_c - 0.72$ эВ проявляется в CdTe, выращенном в избытке Te [18]. В работе [16] подчеркивается, что для центра с энергией $E_v + 0.86$ эВ свойственны асимметрия и уширение линии DLTS-спектра, характерные для локализованных состояний протяженных дефектов, окруженных скоплением точечных дефектов.

Наши результаты не противоречат выводам авторов работ [16,17]. Поскольку, как показано в работе [19], длина и энергия связи Cd–Te и Te–Te имеют близкие значения, вполне возможно образование Te_{Cd} . Принимая во внимание особенности быстрой низкотемпературной пересублимации, когда процессы диффузии, как более медленные, перестают играть существенную роль, атомы Te, встав на подрешетку Cd, не имеют возможности продиффундировать к V_{Cd} , чтобы занять свое место. Наличие некогерентных границ зерен будет способствовать образованию такого дефекта. Таким образом, появляется возможность для формирования двух дефектов вблизи границ зерен: V_{Te} и Te_{Cd} .

3.2. Временные зависимости фотопроводимости

Временные зависимости фототока были измерены на образце III. Исследования проводились при освещении образца импульсами азотного лазера ЛГИ-21 с частотой 100 Гц, ослабленными в 50 раз светофильтром, со стороны полупрозрачного контакта. Измерения были выполнены при комнатной температуре. Результаты представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что зависимость фототока от времени не экспоненциальная. Как правило, такого рода кривые аппроксимируют суммами большого количества экспонент с различными постоянными времени, но зачастую подобная аппроксимация дает простую подгонку кривых и физического смысла не имеет. Иногда хорошую сходимость дает зависимость вида

$$I = \frac{I_0}{(1 + at)^b}.$$

Однако в данном случае наилучшая сходимость была достигнута для зависимости вида

$$I = I_0 + \frac{I_1}{(1 + t/\tau_1)^b} + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right).$$

Независимыми подгоночными параметрами являлись I_0 , I_1 , I_2 , b , τ_1 , τ_2 . Основным интерес представляют парамет-

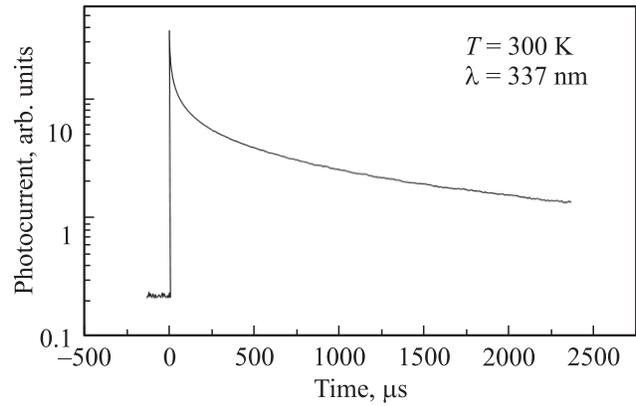


Рис. 4. Кривая затухания фототока через образец p -CdTe, состаренный при комнатной температуре. Измерения выполнены при 300 К с возбуждением излучением азотного лазера ЛГИ-21, ослабленным в 50 раз.

ры, описывающие временные зависимости, — τ_1 и τ_2 , равные соответственно 1 ± 0.01 и 250 ± 5 мкс, а также параметр b , который в нашем случае оказался равным 0.29 ± 0.002 . Причем для описания фототока в области малых времен достаточно только зависимости

$$I = I_0 + \frac{I_1}{(1 + t/\tau_1)^b},$$

в то время как в области больших времен фототок хорошо описывается одной экспонентой. Физический смысл полученной зависимости можно пояснить на основе простой модели.

Если предположить, что в образце доминируют два типа ловушек — без перезахвата носителей (ловушки однократного прилипания) и с перезахватом носителей, то можно записать уравнения для концентрации дырок после снятия освещения:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{\tau} - \frac{dp_t}{dt}, \quad (1)$$

$$\frac{dp_t}{dt} = pvS(N_t - p_t) - pN_v vS \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right), \quad (2)$$

где p — концентрация дырок в валентной зоне, p_t — концентрация дырок на ловушках, τ — время жизни, v — тепловая скорость дырок, N_t — концентрация ловушек, N_v — плотность состояний в валентной зоне, E_t — энергия ловушек, отсчитанная от потолка валентной зоны E_v .

Решение уравнений, описывающих затухание фототока, можно упростить, если рассматривать по отдельности области малых и больших времен. Кроме того, мы предполагаем, что в области малых времен основной вклад вносят ловушки с сильным перезахватом высвобожденных дырок. Для таких ловушек концентрацию захваченных и свободных дырок можно считать квази-

стационарной и воспользоваться выражениями [20]

$$p_t = \frac{N_t}{1 + \exp \frac{(E_F - E_v) - (E_t - E_v)}{kT}} = \frac{N_t}{1 + \frac{p'}{p}}, \quad (3)$$

$$p = N_v \exp(-(E_F - E_v)/kT),$$

$$p' = N_v \exp(-(E_t - E_v)/kT),$$

где E_F — уровень Ферми, p' — концентрация свободных дырок для случая, когда уровень Ферми совпадает с уровнем ловушки E_t . Если ловушки достаточно глубокие, $E_t \gg E_F$, то $p \gg p'$ и ловушки опустошаются медленно, т.е. высвобожденная с ловушки дырка либо сразу рекомбинирует, либо захватывается вновь на ловушку, так что концентрация свободных дырок меняется мало ($dp/dt \approx 0$). В таком приближении из (1) и (3) можно получить

$$\frac{p}{\tau} + \frac{N_t p'}{p^2} \frac{dp}{dt} \approx 0.$$

Решая это уравнение, получим

$$p = \frac{p_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau(N_t p' / 2 p_0^2)}\right)^{0.5}} = \frac{p_0}{\left(\frac{1+t}{\tau_1}\right)^{0.5}}.$$

Вид полученного выражения совпадает с первым членом в выражении для фототока, полученного путем подгонки экспериментальных кривых, но степень знаменателя существенно отличается от значения, полученного из эксперимента — 0.29. Однако если предположить, что имеет место бимолекулярная рекомбинация, то из уравнения для затухания фотопроводимости для случая бимолекулярной рекомбинации

$$\frac{dp}{dt} = -c p^2 - \frac{dp_t}{dt},$$

аналогично рассуждая, можно получить

$$p = \frac{p_0}{\left(1 + \frac{t}{N_t p' / 3c p_0^3}\right)^{1/3}} = \frac{p_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau_1}\right)^{1/3}}.$$

Такое выражение довольно хорошо согласуется с экспериментом.

Глубина поглощения азотного лазера очень мала, и в тонком приповерхностном слое образца генерируется большое количество электронов и дырок. Поэтому предположение о бимолекулярной рекомбинации в нашем эксперименте вполне оправдано.

Далее мы предполагаем, что в области больших времен основной вклад дают глубокие ловушки, которые очень медленно опустошаются и перезахват носителей для них отсутствует, т.е. выброс дырки в валентную зону сразу приводит к рекомбинации. Для таких ловушек из уравнений (1) и (2) можно получить [20]

$$p = p_0 \exp(-P_t t) = p_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right),$$

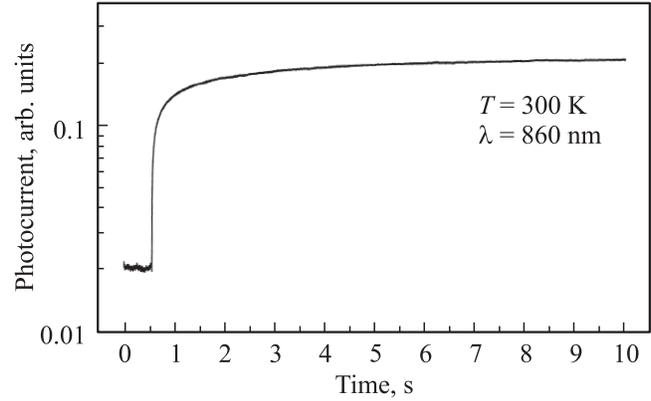


Рис. 5. Кривая нарастания фототока через образец p -CdTe, состаренный при комнатной температуре. Измерения выполнены при 300 К с возбуждением светом с длиной волны 860 нм.

где

$$P_t = N_v v S \exp\left(-\frac{(E_t - E_v)}{kT}\right)$$

— вероятность опустошения ловушек. Это решение соответствует второму члену в подгоночной зависимости и определяется временем выброса дырок с ловушек в валентную зону.

Приведенные рассуждения носят приближенный характер, однако позволяют интерпретировать результаты эксперимента в предположении присутствия двух типов ловушек: с перезахватом носителей и без перезахвата. Кроме того, отличная от нуля постоянная составляющая фототока I_0 указывает на присутствие еще более глубоких ловушек, время опустошения которых столь велико, что концентрация неравновесных дырок на них за время регистрации практически не изменяется. Поэтому для больших постоянных времени измерения временных зависимостей фототока были проведены отдельно.

Возбуждение фототока при измерении затухания с длительностью ~ 10 с проводилось светом лампы СИ-200, пропущенным через монохроматор. Световое пятно фокусировалось на боковую грань между контактами. Длина волны составляла 860 нм, что соответствует максимуму на спектре проводимости, записанном при комнатной температуре. Импульсы света с фронтами в форме „ступеньки“ формировались механическим затвором, длительность фронта не превышала 500 мкс. Измерения были выполнены при комнатной температуре. Результаты представлены на рис. 5.

Полученная временная зависимость хорошо аппроксимируется суммой двух экспонент вида

$$I(t) = I_0 + I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right),$$

характерной для нарастания фототока в присутствии двух различных ловушек без перезахвата. Постоянные времени τ_1 и τ_2 , полученные подгонкой кривой, равны соответственно 180 ± 1 мс и 2.6 ± 0.01 с.

Столь большие времена, как правило, характерны для глубоких ловушек. Глубокими ловушками в наших образцах являются центры $E_v + 0.6$ эВ и $E_v + 0.86$ эВ. Постоянная времени 250 мкс относится, по-видимому, к относительно мелким центрам, а постоянная времени 1 мкс, скорее всего, связана с локальными состояниями в приповерхностном слое.

4. Заключение

Нами были исследованы нелегированные поликристаллы p -CdTe, полученные методом низкотемпературной пересублимации поликристаллического теллурида кадмия, выращенного в паровой фазе из высокоочищенных компонентов. Наши результаты показывают, что концентрация носителей в исходных поликристаллах определяется не примесями в замещенном состоянии и не собственными точечными дефектами, а сложным дефектом с энергией активации $E_v + 0.16$ эВ. После отжига в парах Cd и длительного старения этот дефект трансформируется в новый сложный дефект $E_v + 0.25$ эВ с концентрацией $\sim 10^{15}$ см $^{-3}$. При старении материала дополнительно появляется центр Cu_{Cd} . Для состаренного материала характерны большие постоянные времени релаксации фотопроводимости — 0.18 и 2.6 с. Такие большие постоянные времена связаны, по нашему мнению, с наличием глубоких центров $E_v + 0.86$ эВ и $E_v + 0.6$ эВ, регистрируемых в спектрах стационарной фотопроводимости.

Основываясь на полученных результатах, особенно в технологиях и известных из публикаций интерпретациях, мы попытались предложить модель, качественно объясняющую механизм трансформации наблюдаемого сложного дефекта. Мы полагаем, что оба центра, как $E_v + 0.16$ эВ, так и $E_v + 0.25$ эВ, являются сложными дефектами, образованными с участием атомов меди. Трансформация дефектов происходит в результате перераспределения атомов меди в кристаллической решетке вследствие диссоциации комплекса и диффузии. Наши измерения не дают каких-либо прямых свидетельств об участии протяженных дефектов в образовании и трансформации наблюдаемых комплексов. Тем не менее логично предположить, что образование и перестройка данных комплексов происходят на протяженных дефектах. С одной стороны, протяженные дефекты приводят к сегрегации примесей, повышая вероятность образования сложных дефектов, с другой — облегчают диффузию атомов, способствуя „перестройке“ дефектов.

Поскольку плотность дислокаций в наших поликристаллах невелика (не более 10^2 – 10^3 см $^{-2}$), такими протяженными дефектами могут служить границы зерен и некогерентные границы двойников. Такие границы содержат двойной слой одноименных атомов, который является областью нарушения кристаллической решетки и скопления точечных дефектов. В пользу участия протяженных дефектов в формировании подобных сложных

дефектов косвенно указывает и тот факт, что энергии одних и тех же сложных дефектов, полученные разными авторами, несколько отличаются. Такое отличие можно объяснить вкладом взаимодействия точечных дефектов с электрическими полями или полями напряжений протяженного дефекта в энергию сложного дефекта.

Авторы выражают благодарность В.С. Багаеву за проявленный интерес и помощь в обсуждении результатов, а также Н.Н. Сентюриной за помощь в подготовке образцов к измерениям.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 08-02-01019а.

Список литературы

- [1] H.C. Chou, A. Rohatgi, N.M. Jokerst, E.W. Thomas, S. Kamra. *J. Electron. Mater.*, **25** (7), 1093 (1996).
- [2] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков, В.С. Багаев, А.Ф. Плотников. *Наука — производству*, **6** (31), 16 (2000).
- [3] А.В. Квит, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, В.С. Багаев, А. Пересторонин, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **30** (1), 19 (2000).
- [4] Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, В.П. Мартовичский, С.Н. Николаев. *ФТП*, **42** (11), 1291 (2008).
- [5] E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, N. Magnea. *Phys. Rev. B*, **30**, 3344 (1984).
- [6] E. Molva, J.P. Chamonal, G. Milchberg, K. Saminadayar, B. Pajot, G. Neu. *Sol. St. Commun.*, **44**, 351 (1982).
- [7] B. Biglari, M. Samimi, M. Hage-Ali, J.M. Koebel, P. Siffert. *Nucl. Instrum. Meth.*, **A283**, 249 (1989).
- [8] M. Samimi, B. Biglari, M. Hage-Ali, J.M. Koebel, P. Siffert. *Nucl. Instrum. Meth.*, **A283**, 243 (1989).
- [9] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, J. Piqueras. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3510 (1996).
- [10] A.V. Kvit, Y.V. Klevkov, S.R. Oktyabrsky, A.V. Tsikunov, B.G. Zhurkin. *Mater. Sci. Eng.*, **B26**, 1 (1994).
- [11] A.V. Kvit, Yu.V. Klevkov, S.R. Oktyabrsky, B.G. Zhurkin. *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 1805 (1994).
- [12] Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках* (М., Мир, 1964) с. 140.
- [13] B. Monemar, E. Molva, Le Si Dang. *Phys. Rev. B*, **33**, 1134 (1986).
- [14] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, L. Polenta, P. Fernandez, J. Piqueras. *Phys. Rev. B*, **54**, 7622 (1996).
- [15] G.M. Khattak, C.G. Scott. *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, 8619 (1991).
- [16] Е.А. Бобров, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **36** (12), 1426 (2002).
- [17] Muren Chu, Sevag Terterian, David Ting, C.c. Wang, H.K. Gurgonian, Shoghig Mesropian. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2728 (2001).
- [18] W.I. Lee, N.R. Taskar, I.B. Bhat, J.M. Borrego, S.K. Ghandhi. *Proc. IEEE*, № 785 (1987).
- [19] Z.Q. Wang, D. Stroud. *Phys. Rev. B*, **40**, 3129 (1989).
- [20] Richard H. Bube. *Photoelectronic properties of semiconductors* (Cambridge–N. Y., Cambridge University Press, 1992).

Редактор Т.А. Полянская

Modification of the electronic states spectrum in the polycrystalline p -CdTe as a result of annealing in Cd or aging

S.A. Kolosov, Yu.V. Klevkov, A.Yu. Klokov,
V.S. Krivobok, A.I. Sharkov

Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract Electrical properties, steady-state photoconductivity as well as kinetics of photoconductivity of polycrystalline p -CdTe samples (as-grown by method of low-temperature synthesis from thoroughly purified components, and afterwards annealing in Cd vapor or and aged at the room temperature) have been investigated. It has been shown that the electrical properties of the as-grown p -CdTe are determined by a complex defect $E_v + 0.16$ eV, which transforms into $E_v + 0.25$ eV with annealing in Cd or in the process of aging. We also revealed deep centers $E_v + 0.6$ eV and $E_v + 0.86$ eV, which account for the photocurrent decay process.