

К. ф.-м. н. С. И. БУДЗУЛЯК, д. ф.-м. н. Д. В. КОРБУТЯК, к. т. н. А. П. ЛОЦЬКО, к. ф.-м. н. Н. Д. ВАХНЯК, к. ф.-м. н. С. М. КАЛИТЧУК, к. ф.-м. н. Л. А. ДЕМЧИНА, д. т. н. Р. В. КОНАКОВА, к. ф.-м. н. В. В. ШИНКАРЕНКО, д. ф.-м. н. А. В. МЕЛЬНИЧУК*

Украина, г. Киев, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины;

*Нежинский государственный университет имени Николая Гоголя

E-mail: kdv45@isp.kiev.ua, shynkarenko@isp.kiev.ua

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В CdTe:Cl ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ

Методом низкотемпературной фотолюминесценции исследовано влияние микроволнового излучения на трансформацию примесно-дефектных комплексов в монокристаллах CdTe:Cl. Показано, что активированные микроволновым облучением продолжительностью 10 с донорные центры Cl_{Te} и акцепторные центры V_{Cd} , имеющиеся в образцах, создают эффективные условия для формирования дефектных центров ($V_{Cd}-Cl_{Te}$), на которых связываются экситоны. Детальные исследования формы полосы фотолюминесценции донорно-акцепторных пар монокристаллов CdTe:Cl позволили определить зависимость параметра электрон-фононного взаимодействия (фактор Хуанга – Рис) от времени облучения.

Ключевые слова: теллурид кадмия, фотолюминесценция, микроволновое излучение.

Одним из направлений современной электронной техники является разработка приборов радиационного мониторинга, актуальность которого возросла после ряда катастроф на ядерных объектах. В связи с этим на первый план выступают материалы, перспективные для изготовления неохлаждаемых детекторов ионизирующего излучения. Это, например, высокоомные монокристаллы теллурида кадмия, обладающие удачным сочетанием таких своих характеристик, как большие атомные номера входящих в соединения элементов ($Z_{Cd}=48$, $Z_{Te}=52$), большая ширина запрещенной зоны ($E \approx 1,5$ эВ при 300 К) и высокая подвижность носителей заряда ($\mu_e \approx 10^3$ см²/(В·с), $\mu_h \approx 10^2$ см²/(В·с)) при комнатной температуре [1–3]. Важным требованием к детекторному материалу также является высокоомность, которая в случае с CdTe достигается путем легирования монокристаллов хлором.

Одним из технологических процессов, позволяющих влиять на распределение примеси в кристаллах, является микроволновое облучение, которое воздействует на весь образец в целом, не вызывая градиента температуры (возникающего при термическом или быстром термическом отжиге). Среди первопроходцев, изучавших эту особенность, можно отметить авторов ряда работ, например [7–9]. В настоящее время изучаются как термические, так и атермические механизмы воздействия микроволнового облучения на материалы, обнаружены технологические условия, при которых не только возрастает однородность распределения примесей в обрабатываемых образцах, но и изменяется внутреннее механическое напряжение [5, 10].

Для монокристаллов CdTe:Cl также наблюдается определенный прогресс в изучении природы дефектов, однако механизмы трансформации примесно-дефектных центров кристаллов под действием СВЧ-облучения до сих пор изучены недостаточно. В то же время, нахождение параметров технологической обработки CdTe:Cl, позволяющей управлять распределением примесей, позволит повысить качество детекторов на их основе.

В данной работе исследованы люминесцентные свойства монокристаллов CdTe:Cl и проанализированы особенности трансформации примесно-дефектных центров при различных режимах СВЧ-обработки.

Методы исследований и оборудование

Облучение исследуемых образцов проводили в рабочей камере магнетрона, нагруженно на квазистационарный СВЧ-генератор на частоте 2,45 ГГц. Мощность излучения составляла 7,5 Вт/см². Для исключения термического воздействия образцы облучали в течение не более чем 3 с (скважность 20–40). При этом интегральный разогрев образцов не превышал 10°C. Для исследований люминесцентных свойств использовались монокристаллы CdTe:Cl, облученные при различных экспозициях: 10, 30 и 180 с.

Спектры фотолюминесценции были получены на автоматизированной установке, которая состоит из источника излучения (оптический квантовый генератор или лампа накаливания), оптического криостата, монохроматора МДР-23 с рабочим спектральным диапазоном 200–1000 нм, фотоприемного устройства, усилителя и персонального компьютера. Для возбуждения фотолюми-

несценции (**ФЛ**) использовался гелий-неоновый лазер непрерывного действия мощностью 40 мВт (длина волны $\lambda=632,8$ нм). Диапазон терморегулирования составлял 4,2–300 К, дискретность установки температуры 0,1 К, точность стабилизации температуры 0,1 К. Спектральное разрешение во всех случаях было не хуже 1 мэВ.

Обсуждение результатов

Спектр низкотемпературной ФЛ при температуре $T=5$ К монокристаллов CdTe:Cl в области энергий 1,3–1,5 эВ показан на **рис. 1**. Он состоит из двух полос: одна (1,45 эВ) обусловлена излучательной рекомбинацией донорно-акцепторных пар (**ДАП**), вторая (1,470–1,478 эВ) – Y-полоса с фоннными повторениями, которую идентифицируют как полосу рекомбинации экситонов, связанных на дислокациях.

Спектральная форма донорно-акцепторных полос ФЛ с учетом фоннных реплик описывается хорошо известной формулой (см., например, [9])

$$I(\omega) \sim \omega^2 \sum_{p=0} S^p \frac{e^{-S}}{p!} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\omega_0 - p\omega_{LO} - \omega}{\Gamma}\right)^2\right], (1)$$

где частота ω_0 посредством постоянной Планка \hbar ($\hbar\omega_0$) задает энергетическое положение нуль-фонной линии (**НФЛ**), а параметр затухания Γ через $\hbar\Gamma$ определяет ширину линии. Сумма берется по всем возможным фонным репликам ($p=0, 1, 2 \dots$). Фактор Хуанга–Рис S определяет вероятность $W_p \approx e^{-S} S^p/p!$ излучательных переходов на примесном центре с участием p LO-фононов, он может быть рассчитан по формуле Фрелиха для непрерывной среды:

$$S = [2\pi e^2 / (V\hbar\omega_{LO})] (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0) \sum_q |\rho_q|^2 / q^2,$$

- где q – волновой вектор;
- V – объем кристалла;
- $\hbar\omega_{LO}$ – энергия LO-фононов;
- ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость;
- ϵ_0 – статическая диэлектрическая проницаемость;
- ρ_q – Фурье-компонента распределения плотности заряда.

Сильно локализованные на примесях основные состояния носителей описываются огибающей волновой функцией

$$\Psi_{v_i}(r) = N_{v_i} r^{v_i} \exp[-r / (v_i a_i^*)],$$

где $i=e$ для связанного состояния электрона на доноре и $i=h$ для связанного состояния дырки на акцепторе;

a_i^*, m_i^* – эффективные боровский радиус и масса соответствующего носителя, $a_i^* = \hbar^2 \epsilon_0 / (e^2 m_i^*)$;

r – радиус-вектор;

N_{v_i} – коэффициент нормирования, $N_{v_i} = [2 / (v_i a_i^*)]^{v_i} / [(v_i a_i^*)^{1/2} \Gamma(v_i + 1)]$.

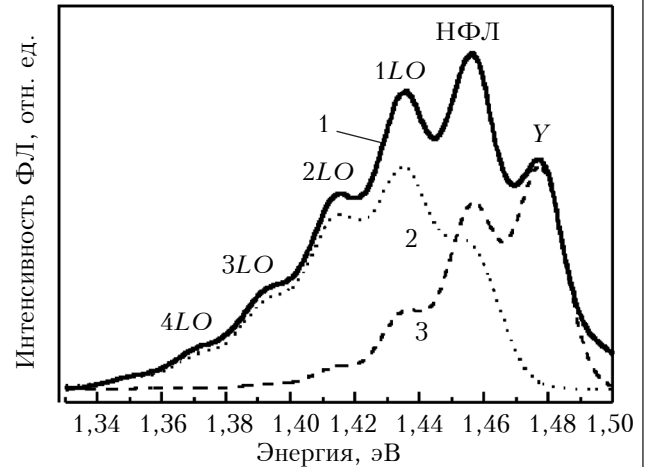


Рис. 1. Разложение экспериментального спектра ФЛ (1) в области от 1,3 до 1,5 эВ на две составляющие: ДАП (2) и Y-полосы (3) с их фоннными повторениями

Величина v_i – это так называемый параметр квантового дефицита, который определяется из соотношения энергий:

$$v_i^2 = E_i^R / E_{D(A)},$$

где E_i^R – энергия связи носителя на примесном центре в рамках водородоподобной модели ($E_i^R = e^4 m_i^* / (2\epsilon_0^2 \hbar^2)$), а $E_{D(A)}$ является экспериментально измеренным значением энергии ионизации основного состояния соответствующего носителя.

При расчете фактора Хуанга–Рис для процесса рекомбинации на изолированном центре (доноре или акцепторе) Фурье-компонента распределения плотности заряда определяется формулой

$$\rho_{qi} = N_p \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) r^{2(v_i-1)} \exp[-2r / (v_i a_i^*)] d^3r,$$

где N_p – константа нормирования, которую находят при условии $\rho_{0i} = 1$.

Если излучательная рекомбинация происходит на ДАП с участием как донора, так и акцептора, то Фурье-компонента распределения общей (электрон-дырочной) плотности заряда определяется формулой

$$\rho_{eh}(\mathbf{q}) = \langle \Psi_e(\mathbf{r}_e) \Psi_h(\mathbf{r}_h) | \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_h) - \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_e) | \Psi_h(\mathbf{r}_h) \Psi_e(\mathbf{r}_e) \rangle. (2)$$

При таком распределении заряда значение фактора Хуанга–Рис характеризует степень электрон-фоннного взаимодействия и является функцией расстояния R между донором и акцептором в ДАП:

$$S(R) = \frac{e^2}{\pi \hbar \omega_{LO}} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \times \int_0^\infty \left[|\rho_{qe}|^2 + |\rho_{qh}|^2 - \frac{2\rho_{qe}\rho_{qh} \sin qR}{qR} \right] dq, (3)$$

где ρ_{qe}, ρ_{qh} – Фурье-компонента плотности заряда электронов и дырок соответственно.

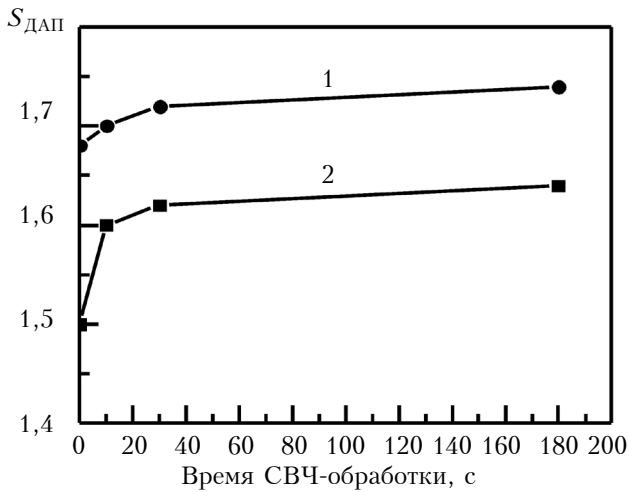


Рис. 2. Зависимость фактора Хуанга–Рис от продолжительности СВЧ-обработки монокристаллов CdTe:Cl с $N_{Cl}=5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (1) и $N_{Cl}=5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (2)

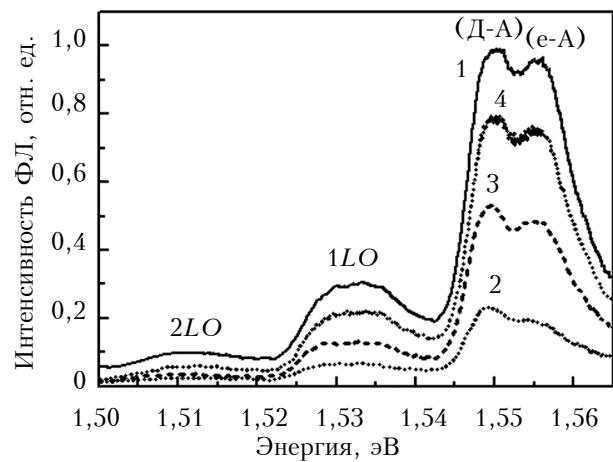


Рис. 3. Спектры «краевой» ФЛ монокристаллов CdTe:Cl с $N_{Cl}=5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до (1) и после СВЧ-обработки продолжительностью 10 с (2), 30 с (3), 180 с (4) [6]

В [8] показано, что в результате СВЧ-обработки может происходить перераспределение примесей в кристаллах. В этом случае изменение фактора Хуанга–Рис может быть обусловлено изменением взаиморасположения примесей в приповерхностной, анализируемой, области кристалла. В частности, увеличение расстояния на несколько нанометров между донорными и акцепторными центрами в ДАП в пределах 5–20 нм приведет к ощутимому возрастанию фактора Хуанга–Рис.

В данной работе определено значение фактора Хуанга–Рис для ДАП ($S_{\text{ДАП}}$) в зависимости от продолжительности СВЧ-облучения для образцов CdTe:Cl с различным содержанием хлора: $N_{Cl}=5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $N_{Cl}=5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (N_{Cl} — содержание Cl в исходной навеске при выращивании, а не реальная концентрация легирующей примеси в выращенных кристаллах).

В [10] установлено, что в исходных образцах CdTe:Cl с увеличением N_{Cl} от $5 \cdot 10^{17}$ до

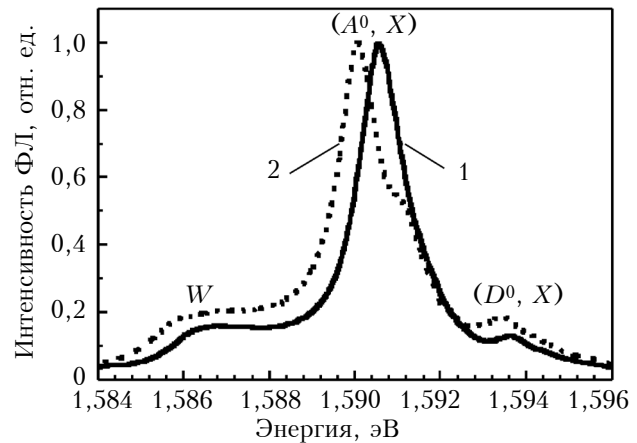


Рис. 4. Спектры ФЛ монокристаллов CdTe:Cl с $N_{Cl}=5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до (1) и после СВЧ-обработки продолжительностью 10 с (2)

$5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ фактор Хуанга–Рис уменьшается. Физической причиной этого может быть большая неоднородность распределения и меньшее расстояние между донорами и акцепторами в кристаллах с большим содержанием Cl.

Из приведенной на рис. 2 зависимости видно, что с увеличением продолжительности СВЧ-облучения монокристаллов CdTe:Cl фактор Хуанга–Рис растет, что свидетельствует об увеличении расстояния между ДАП вследствие уменьшения их концентрации или возрастания однородности размещения донорных и акцепторных центров.

Детальный сравнительный анализ спектров «краевой» ФЛ монокристаллов CdTe:Cl с $N_{Cl}=5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до и после СВЧ-обработки (рис. 3) показал, что краевая люминесценция связана с наличием в кристаллах CdTe мелких доноров (Cl_{Te}) и мелких акцепторов (V_{Cd}), точнее — с переходом электронов из зоны проводимости на мелкие акцепторные центры (линия (e-A)) и донорно-акцепторными переходами (линия (D-A)). В низкоэнергетической области спектров «краевой» ФЛ наблюдаются LO-фононные повторения этих полос.

Как видно из рис. 3, после СВЧ-обработки продолжительностью 10 с наблюдается тушение интенсивности полос фотолюминесценции (D-A) и (e-A), что свидетельствует об уменьшении концентрации акцепторных центров V_{Cd} в приповерхностной области кристаллов. В спектрах экситонной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl линия (A^0, X) наиболее интенсивная (рис. 4), она связана с экситонами, локализованными на нейтральных акцепторах (Cu_{Cd}). Линию (D^0, X) идентифицируют как излучение экситонов, связанных на донорных центрах Cl_{Te} . Увеличение интенсивности ФЛ линии W, отвечающей за связанные экситоны на центрах $(V_{Cd}-Cl_{Te})$, после СВЧ-обработки кристаллов (рис. 4) является результатом увеличения концентрации сложных дефектных комплексов $(V_{Cd}-Cl_{Te})$.

Подобное изменение линий ФЛ может быть вызвано увеличением внутренних механических напряжений под воздействием СВЧ-обработки [8], что может привести к увеличению концентрации безызлучательных центров и спаду интенсивности линий ФЛ (Д-А) и (е-А) после СВЧ-обработки в течение 10 с (кривая 2 на рис. 3) и последующей релаксации этих напряжений при увеличении длительности обработки. Для подтверждения подобного предположения необходимы дальнейшие исследования.

Выводы

Таким образом, установлено, что увеличение фактора Хуанга–Рис, характеризующего степень электрон-фононного взаимодействия в донорно-акцепторных парах монокристаллов CdTe:Cl, возрастает по мере увеличения длительности СВЧ-обработки, что связано с гомогенизацией распределения донорных и акцепторных центров, а также с увеличением расстояния между донором и акцептором. СВЧ-обработка в течение 10 с образцов с содержанием Cl в исходной шихте $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ вызывает возрастание внутренних механических напряжений в кристалле, что в свою очередь приводит к уменьшению концентрации изолированных вакансий кадмия V_{Cd} вследствие формирования дефектных центров ($V_{\text{Cd}} - \text{Cl}_{\text{Te}}$), на которых связываются экситоны.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Корбутяк Д. В., Мельничук С. В., Корбут Є. В., Борисюк М. М. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. — Київ: «Іван Федоров», 2000.
2. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В. Обзор мировых рынков кадмия, теллура и соединений на их основе // Цветная металлургия. — 2010. — № 2. — С. 31–44.

3. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E. et al. (Review) Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications // Sensors. — 2009. — Vol. 9. — P. 3491–3526. DOI:10.3390/s90503491

4. Ржанов А. В., Герасименко Н. Н., Васильев С. В., Ободников В. И. СВЧ нагрев как метод термообработки полупроводников // Письма в ЖТФ. — 1981. — Т. 7, Вып. 20. — С. 1221–1223

5. Винник Е. В., Гуров В. И., Прохорович А. В., Шевельев М. В. Использование мощного СВЧ-излучения для быстрого отжига арсенида галлия // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — 1989. — Вып. 15. — С. 48–50.

6. Крыштаб Т. Г., Семенова Г. Н., Литвин П. М. и др. Немонотонность процессов структурной релаксации при СВЧ-обработке арсенида галлия // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — 1996. — Вып. 31. — С. 140–145.

7. Yao-Jen Lee, Ta-Chun Cho, Shang-Shiun Chuang et al. Low-temperature microwave annealing processes for future IC fabrication — a review // IEEE Transactions on electron devices. — 2014. — Vol. 61, N 3. — P. 651–665.

8. Atanassova E. D., Belyaev A. E., Konakova R. V. et al. Effect of active actions on the properties of semiconductor materials and structures. — Kharkiv : NTC “Institute for Single Crystals”, 2007.

9. Soltani M., Certier M., Evrard R., Kartheuser E. Photoluminescence of CdTe doped with arsenic and antimony acceptors // J. Appl. Phys. — 1995. — Vol. 78, N 9. — P. 5626–5632.

10. Корбутяк Д. В., Лоцько А. П., Вахняк Н. Д. и др. Влияние СВЧ-облучения на фотолуминесценцию связанных экситонов в монокристаллах CdTe:Cl // ФТП. — 2011. — Т. 45, вып. 9. — С. 1175–1181.

Дата поступления рукописи
в редакцию 15.05 2014 г.

С. І. БУДЗУЛЯК, Д. В. КОРБУТЯК, О. П. ЛОЦЬКО, Н. Д. ВАХНЯК, С. М. КАЛИТЧУК,
Л. А. ДЕМЧИНА, Р. В. КОНАКОВА, В. В. ШИНКАРЕНКО, А. В. МЕЛЬНИЧУК*

Україна, м. Київ, Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України;
*Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
E-mail: kdv45@isp.kiev.ua, shynkarenko@isp.kiev.ua

ОСОБЛИВОСТІ ТРАНСФОРМАЦІЇ ДОМІШКОВО-ДЕФЕКТНОГО КОМПЛЕКСУ В CdTe:Cl ПІД ДІЄЮ НВЧ-ОПРОМІНЕННЯ

Методом низькотемпературної фотолумінесценції досліджено вплив мікрохвильового випромінювання на трансформацію домішково-дефектних комплексів в монокристалах CdTe:Cl. Показано, що активовані мікрохвильовим опроміненням тривалістю 10 с донорні центри Cl_{Te} і акцепторні центри V_{Cd}, наявні в зразках, створюють ефективні умови для формування дефектних центрів (V_{Cd} - Cl_{Te}), на яких зв'язуються екситони. Детальні дослідження форми смуги донорно-акцепторних пар монокристалів CdTe:Cl дозволили визначити параметр електрон-фононної взаємодії (фактор Хуанга–Рис) в залежності від часу опромінення.

Ключові слова: телурид кадмію, фотолумінесценція, мікрохвильове випромінювання.

DOI: 10.15222/TKEA2014.2.45
UDC 53.097, 535.241.5

S. I. BUDZULYAK, D. V. KORBYTYAK, A. P. LOTS'KO,
N. D. VAKHNYAK, S. M. KALITCHUK, L. A. DEMCHINA,
R. V. KONAKOVA, V. V. SHYNKARENKO, A. V. MEL'NICHUK*

Ukraine, Kiev, V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS;
*Nikolai Gogol Nezhtinskii State University
E-mail: kd45@isp.kiev.ua, shynkarenko@isp.kiev.ua

FEATURES OF TRANSFORMATION OF IMPURITY-DEFECT COMPLEXES IN CdTe:Cl UNDER THE INFLUENCE OF MICROWAVE RADIATION

High-resistance cadmium telluride single crystals are promising material for production of ionizing radiation detectors. To increase crystal resistance, they are doped with chlorine. The detector quality depends on uniformity of chlorine impurity distribution over crystal.

It is known that low-dose microwave irradiation can homogenize impurity distribution in a specimen. In the present work, we made an attempt to improve the detector material quality by using such post-technological treatment, as well as to study state variation for impurity-defect complexes. To this end, the effect of microwave irradiation on transformation of impurity-defect complexes in CdTe:Cl single crystals was investigated using low-temperature photoluminescence. It is shown that activation of Cl_{Te} donor centers by microwave irradiation for 10 s and presence of V_{Cd} acceptor centers in the specimens under investigation effectively facilitate formation of (V_{Cd}-Cl_{Te}) defect centers at which excitons are bound.

Detailed investigations of the band form for donor-acceptor pairs (DAPs) in CdTe:Cl single crystals made it possible to determine the Huang-Rhys factor (that characterizes electron-phonon interaction in CdTe:Cl DAPs) as a function of microwave treatment duration. It is shown for single crystals with N_{Cl} = 5·10¹⁷ cm⁻³ and 5·10¹⁹ cm⁻³ that the Huang-Rhys factor grows with microwave irradiation dose. This is related to both homogenization of donor and acceptor centers distribution and increase of donor-acceptor spacing. It is shown that microwave irradiation of CdTe:Cl single crystals results in concentration reduction for separate cadmium vacancies V_{Cd} because of formation of (V_{Cd}-Cl_{Te}) defect centers at which excitons are bound.

Keywords: cadmium telluride, photoluminescence, microwave radiation.

REFERENCES

1. Korbutyak D. V., Mel'nichuk S. V., Korbut Ye. V., Borisyuk M.M. [Cadmium Telluride: impurity-defect states and detector properties]. Kiev, Ivan Fedorov, 2000, 198 p.
2. Kul'chitskii N. A., Naumov A. V. *Tsvetnaya metallurgiya*, 2010, no 2, pp. 31-44. (in Russian)
3. Stefano Del Sordo, Leonardo Abbene, Ezio Caroli, Anna Maria Mancini, Andrea Zappettini, Pietro Ubertaini. (Review) Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications. *Sensors*, 2009, vol. 9, pp. 3491-3526. DOI:10.3390/s90503491
4. Rzhzanov A. V., Gerasimenko N. N., Vasil'ev S. V., Obodnikov V. I. *Pis'ma v ZhTF*, 1981, vol. 7, iss. 20, pp. 1221-1223. (in Russian)
5. Vinnik E. V., Guroshv V. I., Prokhorovich A. V., Shevel'ev M. V. *Optoelektronika i poluprovodnikovaya tekhnika*, 1989, iss. 15, pp. 48-50. (in Russian)
6. Kryshstab T. G., Semenova G. N., Litvin P. M., Konakova R. V., Prokopenko I. V., Mazin M. A. *Optoelektronika i poluprovodnikovaya tekhnika*, 1996, iss. 31, pp. 140-145. (in Russian)
7. Yao-Jen Lee, Ta-Chun Cho, Shang-Shiun Chuang, Fu-Kuo Hsueh, Yu-Lun Lu, Po-Jung Sung, Hsiu-Chih Chen, Michael I. Current, Tseung-Yuen Tseng, Tien-Sheng Chao, Chenming Hu, Fu-Liang Yang. Low-temperature microwave annealing processes for future IC fabrication – a review. *IEEE Transactions on electron devices*, 2014, vol. 61, no 3, pp. 651-665.
8. Atanassova E. D., Belyaev A. E., Konakova R. V., Lytvyn P. M., Milenin V. V., Mitin V. F., Shynkarenko V. V. *Effect of active actions on the properties of semiconductor materials and structures*. Kharkiv, NTC "Institute for Single Crystals", 2007, 216 p.
9. Soltani M., Certier M., Evrard R., Kartheuser E. Photoluminescence of CdTe doped with arsenic and antimony acceptors. *J. Appl. Phys*, 1995, vol. 78, no 9, pp. 5626-5632.
10. Korbutyak D. V., Lotsko A. P., Vakhnyak N. D., Demchuna L. A., Konakova R. V., Milenin V. V., Red'ko R. A. Effect of microwave irradiation on the photoluminescence of bound excitons in CdTe:Cl single crystals. *Semiconductors*, 2011, vol. 49, iss. 9, pp. 1133-1139. DOI: 10.1134/S1063782611090119