

© 2002р. І.В. Солончук, З.І. Захарук, І.С. Кабанова, Л.А. Косяченко,  
О.Л. Маслянчук, В.М. Склярчук, О.Ф. Склярчук

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці

## ВПЛИВ ПРИПОВЕРХНЕВОГО ПОРУШЕНОГО ШАРУ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{CdZnTe}$

Досліджені оптичні властивості приповерхневого шару (30-50 мкм), утворюваного в результаті механічного полірування монокристалів  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0,05$ ). Наведені результати свідчать про набагато вищу провідність цього шару і більший коефіцієнт поглинання в порівнянні з об'ємною частиною кристала. Пропонується новий метод визначення товщини порушеного шару.

Optical properties of the surface layer (30-50  $\mu\text{m}$ ) formed by mechanical polishing of the  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0,05$ ) single crystals are investigated. The obtained results are indicative of the vastly greater conduction and the larger absorption coefficient of the layer as compared to those in the bulk of the crystal. A new technique for determining the thickness of the disturbed layer is proposed.

### Вступ

Детектори рентгенівського і радіоактивного випромінювання на основі  $\text{CdTe}$  знаходять практичне застосування в промисловості та медицині, дозиметрії й радіології, у космічних дослідженнях і радіоастрономії, в інших областях [1,2]. Однак технологічні проблеми разом з деякими фізичними обмеженнями стримують широке впровадження таких детекторів. На початку 1990-х років у ході розробок матеріалу підкладки для епітаксійних шарів  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  було встановлено, що кристали твердого розчину  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , який містить 5-10%  $\text{ZnTe}$ , мають більш високу структурну досконалість у порівнянні з  $\text{CdTe}$  (менша приблизно на порядок щільність дефектів), внаслідок збільшення ролі ковалентного зв'язку між атомами в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  [3-5]. Менша дефектність і дещо ширша заборонена зона  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  дозволяє отримувати монокристали стехіометричного складу з питомим опором при кімнатній температурі близьким  $10^{11}$  Ом-см, тобто приблизно на два порядки більшим у порівнянні з  $\text{CdTe}$  [5]. Однак темнові струми в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ -детекторах, які накладають істотні обмеження на енергетичну роздільну здатність приладу, виявилися меншими тільки в 5-6 разів у порівнянні  $\text{CdTe}$ -аналогами. Неясна природа цих струмів, зокрема, не з'ясована роль поверхневих ефектів на характеристики  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ -детекторів.

У даній роботі подані результати дослідження впливу приповерхневого порушеного шару, який

утворюється в результаті механічної обробки, на оптичні властивості монокристалів  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . В літературі [9,11] описані експерименти, що підтверджують створення на поверхні монокристалів  $\text{CdTe}$  пошкодженого шару. Товщина цього шару звичайно визначається послідовним потоншенням зразка й повторними вимірами оптичного пропускання. Дослідження спектрів пропускання монокристалів  $\text{CdZnTe}$ , проведені в даній роботі, дозволяють розрахувати товщину пошкодженого шару на поверхні та визначити його коефіцієнт поглинання.

### Результати експерименту

Для виготовлення діодів використовувалися монокристали  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0,05$ ), вирощені модифікованим методом Бріджмена у кварцових графітованих контейнерах. Вирізані з круглих злитків пластини шліфувалися і ретельно полірувалися алмазними пастами з поступово зменшуваним розміром зерна (на завершальному етапі – менше 1 мкм).

Для оптичних вимірювань використовували плоскопаралельні пластини різної товщини в межах від 30-40 мкм до 1-2 мм, а для визначення електричних характеристик матеріалу – зразки правильної геометричної форми з омичними контактами.

На рис.1 зображені криві оптичного поглинання, знайдені зі спектрів пропускання зразків  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  різної товщини. Коефіцієнт поглинання  $\alpha$  розраховувався за формулою

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[ \frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (1)$$

яка є розв'язком рівняння для оптичного пропускання зразка з урахуванням багаторазових відбивань усередині зразка

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2)$$

де  $d$  – товщина зразка,  $R$  – коефіцієнт відбивання від межі поділу напівпровідник-повітря, взятий у досліджуваній спектральній області таким, що дорівнює 0,25 [6]. Як видно, зі збільшенням енергії фотонів  $h\nu$  відносно слабке зростання коефіцієнта поглинання  $\alpha$  в низькоенергетичній області змінюється стрімким ростом  $\alpha$  при  $h\nu > 1,45$  еВ.

Звертає на себе увагу те, що в області енергій фотонів  $h\nu$ , менших від ширини забороненої зони  $E_g$ , значення  $\alpha$ , знайдені за формулою (1), помітно зростають при зменшенні товщини зразка. Для використовуваних зразків ( $d > 30$  мкм) інтерференційні ефекти неістотні. Тому ефект, який спостерігався на безлічі зразків, пояснюється тим, що коефіцієнт поглинання приповерхневого шару (ушкодженого при обробці) більший у порівнянні з об'ємною частиною кристала [7]. При потоншенні зразка вплив цього шару на пропускання зразка зростає, що й виявляється в спостережуваному збільшенні коефіцієнта поглинання.

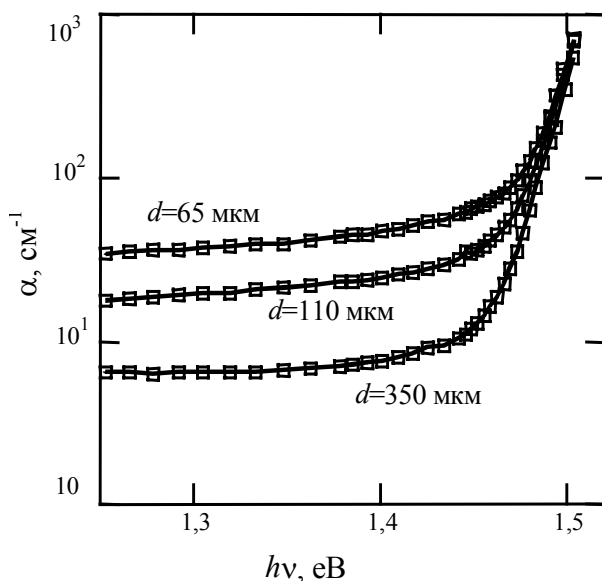


Рис.1. Криві оптичного поглинання Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te ( $x=0,05$ ), знайдені за формулою (1) для зразків різної товщини  $d$  при 300 К.

Збільшення коефіцієнта поглинання у приповерхневому шарі товщиною кілька десятків мікрометрів, очевидно, не може бути зумовлено механічними ушкодженнями у звичайному розумінні (коли товщина цього шару визначається розмірами зерен використовуваних абразивів). Можлива причина додаткового поглинання світла в досліджуваних монокристалах Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te – дислокації і деформаційні збурювання кристалічної ґратки, які виникають при механічній обробці поверхні кристала подібно до того, як це відбувається в монокристалах CdTe [8,9]. Дислокації є стоками для домішок і дефектів, що може виявлятися не тільки в додатковому поглинанні, але й у виникненні селективної смуги фотопровідності в області  $h\nu < E_g$ . Як показано в [9], вплив приповерхневого шару на фотопровідність усувається при хімічному видаленні поверхневого шару товщиною ~20 мкм, на прозорість кристала – до ~100 мкм, а дислокації, внесені механічною обробкою CdTe, виявляються на глибині аж до 500 мкм [9]. Не виключено, що порушення кристалічної ґратки при механічній обробці поверхні може привести аж до аморфізації приповерхневого шару кристала, про що свідчать електронно-дифракційні дослідження монокристалів CdTe [10].

#### Аналіз одержаних результатів

Проаналізуємо вплив приповерхневого порушеного шару на оптичні властивості досліджуваних монокристалів Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te.

Позначимо коефіцієнти поглинання об'ємної й поверхневої областей кристала відповідно через  $\alpha_v$  і  $\alpha_s$ , а ефективну товщину порушеного приповерхневого шару – через  $d_s$ . Будемо вважати, що у виготовлених при однакових умовах зразків різної товщини  $d_1$  і  $d_2$  коефіцієнти відбивання  $R$ , товщина порушеного приповерхневого шару  $d_s$  і коефіцієнт поглинання  $\alpha_s$  однакові. Тоді для пропускання двох зразків можна записати

$$T_1 = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha_v(d_1 - 2d_s) - 2\alpha_s d_s)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha_v(d_1 - 2d_s) - 4\alpha_s d_s)}, \quad (3)$$

$$T_2 = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha_v(d_2 - 2d_s) - 2\alpha_s d_s)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha_v(d_2 - 2d_s) - 4\alpha_s d_s)}. \quad (4)$$

Розв'язок (3) і (4) приводить до двох рівнянь

$$\alpha_v(d_1 - 2d_s) + 2\alpha_s d_s = \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T_1} + \left[ \frac{(1-R)^4}{4T_1^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} = \Delta_1, \quad (5)$$

$$\alpha_v(d_2 - 2d_s) + 2\alpha_s d_s = \ln \left( \frac{(1-R)^2}{2T_2} + \left[ \frac{(1-R)^4}{4T_2^2} + R^2 \right]^{1/2} \right) = \Delta_2 \quad (6)$$

і, далі, – до виразів для коефіцієнтів поглинання об'ємної й приповерхневої областей кристала:

$$\alpha_v = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{d_1 - d_2}, \quad (7)$$

$$\alpha_s = \frac{(d_2 - 2d_s)\Delta_1 - (d_1 - 2d_s)\Delta_2}{2d_s(d_2 - d_1)}. \quad (8)$$

У формулах (7) і (8) величини  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $\Delta_1$  і  $\Delta_2$  визначаються з експерименту, а ефективну товщину ушкодженого шару  $d_s$  можна знайти, вимірюючи пропускання не двох, а принаймні трьох зразків різної товщини. Тоді коефіцієнти поглинання  $\alpha_v$  і  $\alpha_s$  знаходять із результатів двох пар кривих пропускання, задаючи  $d_s$  як параметр, що змінюється в розумних межах (скажемо, від 1 до 50 мкм). Істинне значення  $d_s$ , очевидно, відповідає випадку, коли  $\alpha_v$  і  $\alpha_s$  є найбільш близькими.

На рис.2 зображені знайдені в такий спосіб залежності  $\alpha_v(h\nu)$  і  $\alpha_s(h\nu)$ , розраховані за формулами (7) і (8) при товщині приповерхневого шару  $d_s=42$  мкм (у залежності від якості обробки поверхні, значення  $d_s$  може змінюватись у межах 30-50 мкм). Як видно, криві в області  $h\nu < E_g$  досить сильно розходяться. Значення коефіцієнта поглинання об'ємної частини кристала  $\alpha_v(h\nu)$  складають  $\sim 10^{-1}$  см $^{-1}$ , що, очевидно, відповідає доволі чистим і досконалим монокристалом. Для приповерхневого шару коефіцієнт поглинання набагато більший, ніж для об'ємної частини кристалу.

Правильність обговорюваної моделі підтверджується також іншими, зокрема, такими експериментальними фактами.

(1) Для зразків товщиною 1-2 мм коефіцієнти поглинання  $\alpha$ , знайдені за формулою (1), мало відрізняються від значень  $\alpha_v$ , поданих на рис.2, а хімічне стравлювання  $\sim 50$  мкм приповерхневого шару дає практично невідчутний ефект. Помітне "просвітлення" спостерігається для полірованих зразків, тонших  $\sim 500$  мкм.

(2) Для зразків, зішліфованих до товщини, меншої від 80-100 мкм, значення  $\alpha$ , знайдені за формулою (1), практично збігаються із значеннями  $\alpha_s$ , поданими на рис.2, і для зразків різної

товщини у межах розкиду тепер уже не відрізняються. Не змінює значень  $\alpha$  і хімічне стравлювання таких зразків. Це, очевидно, пояснюється тим, що в тонких зразках пошкоджені приповерхневі шари "стуляються", оскільки  $2d_s$  перевищує товщину зразка.

Наявність порушеного шару на полірованій поверхні кристала не тільки змінює оптичне пропускання  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  в області  $h\nu < E_g$ , але й, як видно з рис.2, спотворює край власного поглинання: в області 1,44-1,46 еВ значення  $\alpha$  для тонкого і товстого зразків можуть відрізнятися в 10-100 разів. З викладеного випливає, що обробку тонких зразків, які звичайно використовують при дослідженні краю поглинання, треба завершувати не механічним поліруванням, а хімічною обробкою. З огляду на це на рис.3 зображені криві оптичного поглинання в області великих  $\alpha$  для  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , а також для  $\text{CdTe}$  - для порівняння. Криві побудовані в координатах, що припускають дозволених прямі міжзонні переходи, коли  $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$ .

Як видно, екстраполяція прямолінійної ділянки до перетину з віссю енергії фотонів дає значення  $E_g=1,505$  еВ для  $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$  і  $E_g=1,47$  еВ для  $\text{CdTe}$  (300 К). Розширення забороненої зони  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  на 0,035 еВ у порівнянні з  $\text{CdTe}$  узгоджується з приблизно лінійною залежністю  $E_g$  від  $x$  [11].

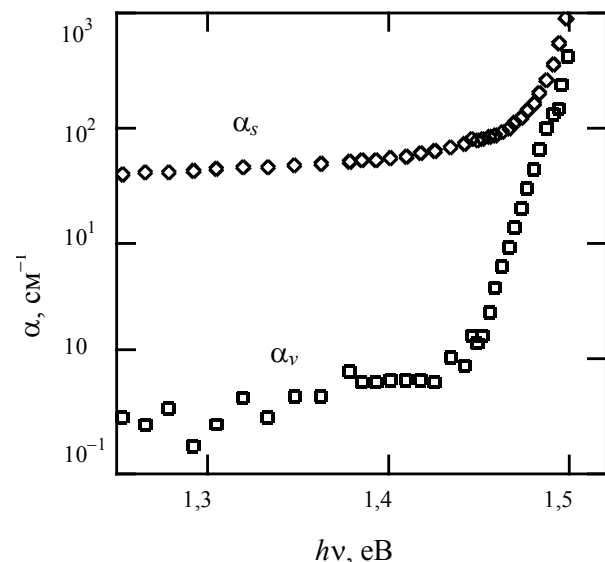


Рис.2. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання об'ємної й приповерхневої областей кристала  $\alpha_v$  і  $\alpha_s$ , обчислені з кривих пропускання тих самих зразків за формулами (7) і (8).

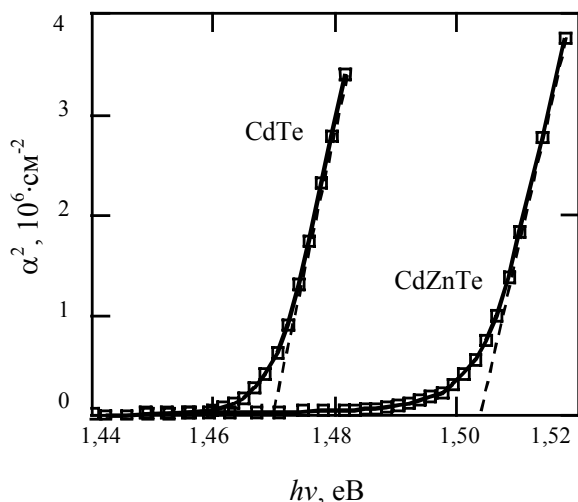


Рис.3. Криві оптичного поглинання монокристалів  $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$  і  $\text{CdTe}$  в області великих коефіцієнтів поглинання при 300 К.

### Висновки

Результати оптичних вимірів свідчать про наявність на поверхні монокристала  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  поверхневого шару товщиною 30-50 мкм, що має помітно великий коефіцієнт поглинання і більшу електричну провідність.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Siffert P. Current possibilities and limitations of cadmium telluride detectors // Nucl. Instr. and Methods. - 1978. - **150**. - P.1-12.
2. Sakai E. Present status of room temperature semiconductor detectors // Nuclear Instruments and Methods. - 1982. - **196**. - P.121-130.
3. Butler J.F., Lingren C.L., Doty F.P.  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  gamma ray detectors // IEEE Transactions on nuclear Science. - 1992. - **39**(4). - P.605-609.
4. Hess R., DeAntonis P., Morton E.J., Gilboy W.B. Analyses of the pulse shapes obtained from single crystal  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  radiation detectors // Nucl. Instr. and Methods in Physics Research. - 1994. - **A353**. - P.76-79.
5. Eisen Y., Shor A. CdTe and CdZnTe materials for room-temperature X-ray and gamma ray detectors // Journal of Crystal Growth. - 1998. - **184/185**. - P.1302-1312.
6. Toshifumi T., Adachi S., Nakanishi H., Ohtsuka K. Optical constants of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  Ternary alloys: Experiment and Modeling // Jpn. Appl. Phys. - 1993. - **32**. - P.3496-3501.
7. Лисица М.П., Малинко В.Н., Підлісний Е.В., Цебуля Г.Г. Поглинання світла вільними носіями в напівпровідниках з механічно полірованими поверхнями // УФЖ. - 1969. - **14**. - С.1297.
8. Матульский В.Б., Павлин П.А., Савицкий А.В., Бурачек В.Р. Дислокационная структуры на выделение Cd из CdTe // Электронная техника. Сер. Материалы. - 1989. - **2**. - С.71.
9. Байдуллаева А., Власенко А.И., Мозоль П.Е. Влияние различных видов обработки на фотоэлектрические и оптические свойства CdTe // ФТП. - 1997. - **31**. - С.1428-1430.
10. Marple D.T.F. Optical absorption in CdTe: experimental // Phys. Rev. - 1966. - **150**. - P.728-734.
11. Тягай В.А., Снитко О.В., Бондаренко В.Н., Витриховский Н.И., и др. Спектры электроотражения  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  // ФТП. - 1974. - **16**. - С.1373-1381.