

ВПЛИВ АКТИВНИХ ЗОВНІШНІХ ОБРОБОК НА ДОМІШКОВО-ДЕФЕКТНІ СТАНИ У CdTe:Cl

Методом низькотемпературної фотолюмінесценції досліджена трансформація домішково-дефектних станів у монокристалах CdTe:Cl під впливом зовнішніх чинників – γ -опромінення, лазерної обробки, термічного відпалу. Вказані активні обробки приводять до істотних змін інтенсивності смуг фотолюмінесценції, що зумовлено зміною концентрації відповідних центрів випромінювальної рекомбінації і центрів локалізації екситонів.

Transformation of impurity-defect states in CdTe:Cl crystals subjected to different post-growth treatments (γ -irradiation, laser irradiation, thermal annealing) has been studied by the low-temperature photoluminescence method. These treatments have been found to result in significant changes in intensity of photoluminescence lines because of concentration alterations for the respective centers of radiative recombination and exciton localization.

Вступ

Високоомні монокристали CdTe:Cl є одними з найбільш перспективних матеріалів, придатних для виготовлення високочутливих неохолоджуваних детекторів іонізуючого випромінювання [1-3]. Цьому сприяють успіхи, досягнуті у технології вирощування високоякісних монокристалів CdTe:Cl. Особливість матеріалу CdTe:Cl – наявність в ньому складних домішково-дефектних комплексів акцепторного типу, які компенсують дію введених донорних центрів [4]. У результаті компенсації легований хлором CdTe є високоомним матеріалом *p*-типу з питомими опором $\rho \geq 10^8$ Ом·см, концентрацією дірок $p \approx 10^8$ см⁻³ (при 300 K) і холівською рухливістю дірок $\mu_p \approx 50$ см²V⁻¹c⁻¹ [1]. В загальному випадку ймовірність процесу компенсації зростає з ростом ширини забороненої зони E_g напівпровідника. Якщо E_g більша від енергії утворення ізольованого власного дефекту E_0 , то компенсація повна. Тому у CdTe $E_0 \geq E_g$, з одного боку, компенсація у CdTe:Cl повинна бути не повною, а з іншого – експериментальні дослідження показують, що цей матеріал є досить високоомним. Це свідчить за те, що механізм компенсації у CdTe:Cl досить складний і недостатньо вивчений. На даний час, для CdTe:Cl найбільш широко використовується модель самокомпенсації, згідно з якою акцепторні комплекси $(V_{Cd}^{2-} - Cl_{Te}^+)^-$ є компенсаторами міл-

ких донорів Cl_{Te}^+ . Можна вважати, що співвідношення між концентраціями домішкових центрів Cl_{Te}^+ , власних дефектів V_{Cd} і їх комплексів $(V_{Cd} - Cl_{Te})$, $(V_{Cd} - 2Cl_{Te})$ і визначає питомий опір матеріалу CdTe:Cl, а отже, і його придатність для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання.

Велику зацікавленість викликають дослідження впливу різного типу зовнішніх обробок на домішково-дефектні стани у CdTe:Cl. Такі дослідження, по-перше, дають можливість встановити природу домішково-дефектної структури (відомо, що одним з методів встановлення природи локальних центрів є вивчення їх реакції на зовнішні збурення), а по-друге, дозволяють визначити межі зовнішніх "навантажень", при яких матеріал CdTe:Cl ще зберігає детекторні властивості.

У даній роботі для дослідження впливу активних зовнішніх обробок (лазерне і гамма-опромінення, термічний відпал) на домішково-дефектні стани у CdTe:Cl використаний метод низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ). Для напівпровідників з високим квантовим виходом випромінювання цей метод дозволяє вивчати природу домішок і дефектів, що формують випромінювальні центри, зміну конфігурації і структури випромінювальних центрів у результаті зовнішніх чинників, дослідити механізми рекомбінації, ступінь електрон-фононної взаємодії для окремих випромінювальних центрів тощо.

Методика експерименту

Монокристали CdTe:Cl були вирощені методом Бріджмена. Легування хлором здійснювалось під час вирощування шляхом додавання в ампулу з синтезованим CdTe, попередньо очищеним методом вертикальної зонної плавки, відповідної кількості CdCl₂. Концентрація легуючої домішки у вирощених кристалах складала $N_{Cl}=10^{18}-10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для дослідження спектрів ФЛ використовували сколоту поверхню кристала. Спектри ФЛ вимірювали на автоматизованій установці з використанням неперервного Ag⁺-лазера (потужність збудження не перевищувала 100 мВт/см²), монохроматора МДР-23 і фотоелектронного помножувача ФЭУ-62. Термічний відпал зразків здійснювали у кварцових ампулах, відкачаних до $10^{-3}-10^{-6} \text{ мм Нг}$. Модифікацію поверхні і приповерхневої області зразків CdTe:Cl проводили шляхом опромінення другою гармонією лазера ЛТИПЧ-4 (довжина хвилі $\lambda=530 \text{ нм}$, тривалість імпульсу $\tau=15 \text{ нс}$, максимальна потужність $P_{\text{max}}=2 \text{ МВт/см}^2$). Опромінення γ -квантами здійснювали радіоактивним джерелом ⁶⁰Со на установці МРХ- γ -25М. Потужність дози випромінювання джерела складала 95,28 Р/с. Задана доза опромінення досягалась підбором відповідного часу експозиції.

Спектри ФЛ вихідних зразків CdTe:Cl

На рис.1 зображені спектри ФЛ вихідних зразків CdTe:Cl в залежності від температури. При $T=5 \text{ К}$ чітко проявляється тонка структура екситонного спектра ФЛ ($E=1,58-1,60 \text{ еВ}$), значно слабша за інтенсивністю крайова ФЛ у спектральному діапазоні 1,50÷1,57 еВ і широка структурована смуга ФЛ в області 1,30-1,50 еВ. Зупинимось коротко на інтерпретації спостережуваних смуг ФЛ у вказаних трьох спектральних діапазонах.

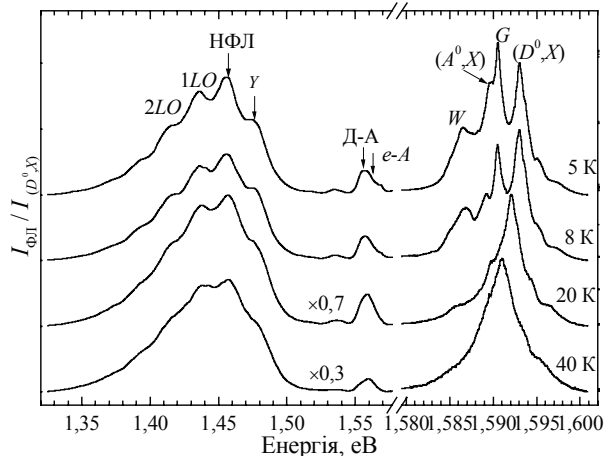


Рис.1. Спектри ФЛ CdTe:Cl ($N_{Cl}=5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) при різних температурах, вказаних біля відповідної кривої. Спектри нормовані до інтенсивності лінії (D^0, X).

Екситонний спектр ФЛ. У нелегованому CdTe, який, як правило, характеризується p -типом провідності, найбільш інтенсивною лінією в екситонному спектрі ФЛ є лінія екситонів, зв'язаних на нейтральних акцепторах (A^0, X) з енергією максимуму $E_{(A^0, X)}=1,5896 \text{ еВ}$. Природа цієї лінії досліджувалась у багатьох роботах, [5-9], проте до цього часу існують розбіжності щодо ідентифікації акцепторів, на яких локалізуються екситони. Найбільш поширена точка зору, згідно з якою акцептори створюються залишковою домішкою міді [6]. Однак інші автори вважають, що цими акцепторами можуть бути вакансії кадмію V_{Cd} [7], домішково-дефектні комплекси вакансія кадмію – донор ($V_{Cd}-D$) [8] або ($V_{Cd}-2D$) [9]. Другою за інтенсивністю лінією ФЛ при низьких температурах є лінія екситонів, зв'язаних на нейтральних донорах (D^0, X). Енергія максимуму цієї лінії $E_{(D^0, X)}=1,593 \text{ еВ}$ практично не залежить від природи донорів, якими можуть бути домішки III або VII-ї груп, які заміщують, відповідно, атоми Cd або Te, чи, можливо, власні дефекти [10]. У зразках CdTe високої якості спостерігається випромінювання вільних екситонів з енергією максимуму $E_{FE} \approx 1,596 \text{ еВ}$, проте ця лінія слабо виражена внаслідок сильного самопоглинання. Крім того, вона маскується короткохвильовим крилом лінії (D^0, X). Особливістю екситонного спектра CdTe:Cl порівняно з нелегованим матеріалом є поява двох нових ліній ФЛ, які позначаються у літературі як W ($E_{\text{max}}=1,586-1,587 \text{ еВ}$) і G ($E_{\text{max}}=1,59-1,591 \text{ еВ}$). У роботі [11] ці лінії ідентифіковані як випромінювання екситонів, зв'язаних на комплексах акцепторного типу ($V_{Cd}-Cl_{Te}$) (лінія W) і ($V_{Cd}-2Cl_{Te}$) (лінія G).

При підвищенні температури відбувається швидке гасіння всіх екситонних ліній. При цьому лінії (A^0, X), W і G гаснуть значно швидше, ніж (D^0, X), яка із збільшенням температури стає домінуючою у спектрі (рис.1). Температурні залежності інтенсивності окремих екситонних ліній ФЛ зображені на рис.2. Експериментальні залежності можуть бути описані рівнянням

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha_1 \exp(-E_1/kT) + \alpha_2 \exp(-E_2/kT)}, \quad (1)$$

де I_0 – інтенсивність ФЛ при 0 К, $\alpha_{1,2}$ – константи, а $E_{1,2}$ – енергії активації температурного гасіння ФЛ. Підгонка теоретичної залежності $I(T)$ до відповідних експериментальних даних для лінії (D^0, X) дозволила визначити значення енергій

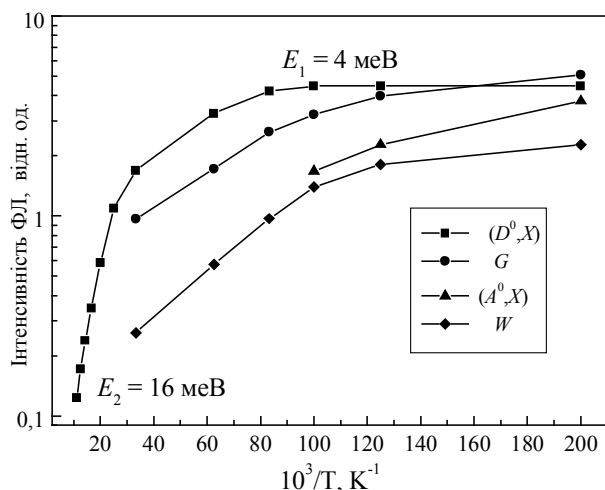


Рис.2. Температурні залежності інтенсивності екситонних ліній для зразка CdTe:Cl ($N_{Cl}=5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

активації $E_1 \approx 4 \text{ меВ}$ і $E_2 \approx 16 \text{ меВ}$, які близькі, відповідно, до енергії іонізації зв'язаного на донорі екситону ($\sim 3 \text{ меВ}$) і до енергії іонізації донора ($\sim 14 \text{ меВ}$). На основі цих даних можна зробити висновок, що при збільшенні температури спочатку відбувається "відрив" екситонів від центрів локалізації (донорів), а надалі гасіння ФЛ відбувається за рахунок іонізації донорних центрів. Подібні розрахунки для інших екситонних ліній G , (A^0, X) і W показали, що отримані енергії активації лежать у межах 2-4 меВ. При $T > 20 \text{ К}$ ці лінії практично не проявляються на фоні інтенсивної лінії (D^0, X) . Тому ми можемо зафіксувати тільки початкову частину залежності $I(T)$ для вказаних смуг ФЛ. Близькі за характером залежності інтенсивностей всіх вказаних вище ліній ФЛ (G , (A^0, X) і W) від температури вказують на те, що вони однієї природи і зумовлені локалізацією екситонів саме на акцепторних центрах. Швидко гасіння цих ліній з ростом температури можна пояснити більш сильною локалізацією екситонів на акцепторних центрах, ніж на донорних, що означає і сильнішу взаємодію таких екситонів з LO -фононами. Отже, для екситонів, зв'язаних на акцепторах, повинна бути більш ефективна залежність від температури, ніж для лінії (D^0, X) . З іншого боку, у [12] висунуте припущення, що така поведінка ліній ФЛ екситонів, локалізованих на акцепторах, може бути пов'язана з перекачкою енергії екситонів до іонізованих донорів (можливо за участю збуджених станів (A^0, X)).

Крайова фотолюмінесценція. Смути ФЛ CdTe у спектральній області 1,50-1,57 еВ, названі у літературі крайовою люмінесценцією, зумовлені наявністю у кристалі мілких акцепторів (якими

можуть бути як різні домішки, так і структурні дефекти або домішково-дефектні комплекси) та мілких донорів. Вже в ранніх роботах на основі детальних досліджень крайової ФЛ в залежності від температури, інтенсивності збудження, типу легуючої домішки тощо було встановлено, що вона зумовлена двома типами переходів: переходами електронів із зони провідності на мілкі акцепторні центри ($e-A$) і донорно-акцепторними переходами (Д-А) [13-15].

Для високоомного CdTe:Cl смуги крайові ФЛ зсунуті у короткохвильову область приблизно на 10-12 меВ порівняно з нелегованим CdTe [11, 16] і також спостерігаються у вигляді дублета, ($e-A$) та (Д-А), з енергіями у максимумі, відповідно, 1,559 і 1,552 еВ (див. рис.1). Енергія іонізації акцептора у цьому випадку складає приблизно 45-50 меВ, що досить добре узгоджується з енергією іонізації комплексу ($V_{Cd}-2Cl_{Te}$) [15, 17, 18].

Спектр ФЛ в області 1,3-1,5 еВ. Сьогодні вважається загальноприйнятим, що широка структурована смуга ФЛ у спектральній області 1,3-1,5 еВ зумовлена рекомбінацією донорно-акцепторних пар (ДАП), в яких акцепторами є A -центри [19]. Утворення A -центрів є проявом добре відомого явища самокомпенсації, тобто появи у кристалі при легуванні великої кількості компенсуючих власних дефектів (V_{Cd}) і створення відповідних домішково-дефектних комплексів, у зв'язку з чим дана смуга ФЛ у літературі часто називається самоактивованою. A -центр являє собою конфігураційно більш складний, ніж проста точкова домішка заміщення, дефект акцепторного типу, що складається з вакансії кадмію і донора у найближчому сусідньому вузлі (тут для CdTe:Cl таким донором є Cl_{Te}). Характерна ознака Д-А рекомбінації за участю A -центрів – наявність добре виражених LO -фононних повторень нуль-фононної лінії (НФЛ), як зображено на рис.1. У багатьох роботах як НФЛ рекомбінації ДАП брали найбільш короткохвильову лінію з енергією $\approx 1,477 \text{ еВ}$, зважаючи на те, що її енергетична відстань від наступної смуги ФЛ з довгохвильової сторони $\Delta E \approx 22 \text{ меВ}$ приблизно збігається з енергією LO -фононів у CdTe. Це, зокрема, приводить до того, що отримуються завищені значення константи електрон-фононної взаємодії [20]. Однак у ряді експериментів переконливо доведено, що лінія 1,477 еВ, названа Y -лінією, зумовлена зовсім іншим механізмом рекомбінації, а саме рекомбінацією на протяжних дефектах [21-24]. Існує також гіпотеза, що дана смуга може бути зумовлена переходами глибокий донор – валента зона, де як глибокий донор виступає комплекс (Cd_i-Cl_{Te})

[18]. Про відмінність природи лінії 1,477 еВ від ФЛ ДАП свідчать і результати наших досліджень, які будуть описані нижче. У будь-якому випадку, вплив γ -лінії на параметри смуги ФЛ A -центрів з енергією НФЛ 1,455 еВ повинен бути належним чином врахований.

Спектри ФЛ зразків CdTe:Cl, підданих активним зовнішнім обробкам

Гамма-опромінення. Детальні дослідження впливу γ -опромінення на спектри ФЛ CdTe:Cl проведені нами у роботі [25]. Аналіз дозової залежності інтенсивності смуг ФЛ і їх форми дозволив виявити такі ефекти:

а) Ефект малих доз, який проявляється у значному зростанні (в 4-5 разів) інтегральної інтенсивності білякрайової ФЛ CdTe:Cl в результаті низькодозового ($D \leq 10$ кГр) γ -опромінення. Подальше збільшення D приводить до гасіння білякрайової ФЛ, що пояснюється введенням додаткових центрів безвипромінювальної рекомбінації.

б) Перерозподіл інтенсивності в екситонному спектрі ФЛ: по відношенню до лінії ФЛ екситонів, локалізованих на фонових акцепторних центрах (A^0, X), інтенсивності всіх інших ліній ФЛ екситонів, локалізованих на центрах, що включають Cl_{Te} ($(D^0, X), G, W$), помітно зменшуються у результаті γ -опромінення. При цьому також істотно зменшується інтенсивність смуги ФЛ у спектральній області 1,35-1,50 еВ, що пояснюється зменшенням концентрації ДАП.

в) Зростання фактора Хуанга-Ріса S_A для ФЛ ДАП за участю A -центрів при збільшенні дози γ -опромінення (від $S_A \approx 1,63$ для неопроміненого зразка до $S_A \approx 1,70$ для опроміненого γ -квантами дозою 1000 кГр). Знайдене зростання S_A пояснюється зменшенням концентрації ДАП. Так, збільшення S_A на $\sim 0,02$ відповідає зменшенню $N_{ДАП}$ приблизно у 3 рази. Оцінена концентрація ДАП у досліджуваних зразках CdTe:Cl складає $N_{ДАП} \leq 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

У [25] вивчалась залежність інтенсивності смуги ФЛ ДАП за участю A -центрів від дози γ -опромінення у діапазоні $D \approx 0 \div 10$ кГр. У даній роботі проведений аналіз дозової залежності $I_{ДАП}$ в більш широкому діапазоні доз опромінення (до 1000 кГр). На рис.3а наведені спектри ФЛ вихідного зразка CdTe:Cl і γ -опроміненого різними дозами. Привертає увагу немонотонна залежність відносної інтенсивності всіх смуг ФЛ, що включають центри Cl_{Te} : в екситонній області – лінії (D^0, X), G і W ; у домішковій області – смуга ДАП

(1,35-1,50 еВ). На рис.3б зображена дозова залежність інтегральної інтенсивності екситонних смуг ФЛ I_{ex} (суцільна лінія), зростаюча ділянка якої в інтервалі доз до ~ 10 кГр демонструє зазначений вище ефект малих доз, а подальший спад – генерацію центрів безвипромінювальної рекомбінації. Штрихова крива на рис.3б описує дозову залежність відносної інтенсивності ФЛ $I_{ДАП}/I_{ex}$: спадаюча ділянка цієї залежності при $D=0-10$ кГр змінюється зростаючою при $D=10-100$ кГр, а при вищих дозах відношення $I_{ДАП}/I_{ex}$ знову спадає. Така немонотонність дозової залежності $I_{ДАП}/I_{ex}$ може бути пояснена так. При малих дозах найбільш чутливі до γ -опромінення є центри Cl_{Te} . Зі збільшенням дози їх концентрація зменшується за рахунок "вибивання" атомів хлору з вузлів телуру. Це і приводить до зменшення концентрації ДАП і, відповідно, відносної інтенсивності ФЛ $I_{ДАП}/I_{ex}$. При $D > 10$ кГр, як зазначалось у роботі [26], починається інтенсивна генерація вакансій Cd. Зростаючу ділянку $I_{ДАП}/I_{ex}$ у діапазоні доз $D=10 \div 100$ кГр можна пояснити, якщо припустити, що при $D > 10$ кГр інтенсивно генеруються і V_{Te} . При цьому відбувається конкуренція двох механізмів: "вибивання" атомів Cl з вузлів Te і заповнення вакансій Te атомами хлору, зважаючи на те, що у процесі γ -опромінення в околі міжвузельного Cl все більше з'являється V_{Te} . Домінування останнього механізму і зумовлює збільшення концентрації донорних центрів Cl_{Te} . Оскільки при вказаних дозах γ -опромінення збільшується концентрація V_{Cd} , то це може сприяти і зростанню концентрації акцепторних центрів $V_{Cd}-Cl_{Te}$. Отже, в інтервалі доз 10-100 кГр створюються умови для

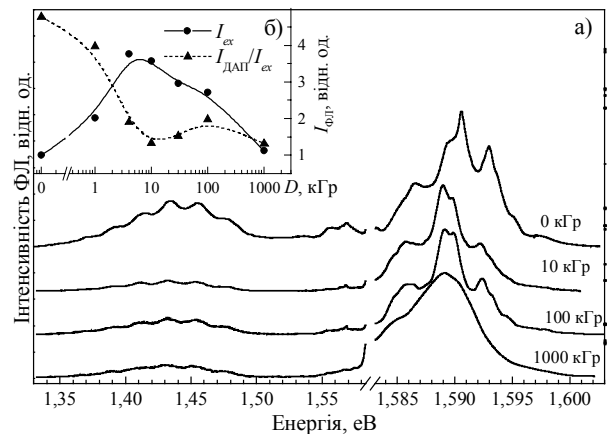


Рис.3. Спектри ФЛ вихідного (неопроміненого) зразка CdTe:Cl і опроміненого γ -квантами дозами 10, 100, 1000 кГр (а). Залежність інтегральної інтенсивності екситонної ФЛ і смуги ДАП разом із фоновими повтореннями від дози γ -опромінення (б).

збільшення концентрації ДАП і відповідного зростання $I_{\text{ДАП}}$. При подальшому збільшенні дози γ -опромінення $D > 100$ кГр домінує генерація центрів безвипромінювальної рекомбінації, тому $I_{\text{ДАП}}$ падає.

Зауважимо, що розглянута немонотонність дозової залежності $I_{\text{ДАП}}$ корелює з відповідними залежностями для екситонних ліній ФЛ: (D^0, X), G , W (рис.3а), що підтверджує правильність запропонованої інтерпретації.

Лазерне опромінення. Вплив потужного лазерного опромінення CdTe на його структурні, електрофізичні, фотоелектричні і люмінесцентні властивості досліджувався у роботах [27-29]. Показано, зокрема, що опромінення поверхні CdTe потужними наносекундними імпульсами рубінового лазера ($P \approx 2$ МВт/см²) спричинює накопичення у приповерхневій області CdTe механічних напружень, які при досягненні порогу пластичності кристала приводять до створення дислокаційної сітки, яка сприяє релаксації напружень. При цьому різко змінюються електропровідність і ФЛ властивості. За даними [27], вказана лазерна обробка CdTe зумовлює виділення на поверхні

зразка атомів Te і до появи під плівкою Te області з великою кількістю дефектів.

У даній роботі досліджено вплив опромінення вільної і покритої шаром SiO₂ поверхні CdTe потужними імпульсами 0,2-2,0 МВт/см² другої гармоніки лазера ЛТИПЧ-4 на ФЛ властивості CdTe:Cl. Основна увага звернута на поведінку смуги ФЛ ДАП в околі 1,4 еВ. Виявляється, що характер зміни спектра ФЛ у результаті лазерного опромінення істотно відрізняється для структури SiO₂-CdTe і зразків з вільною поверхнею.

На рис.4а зображені спектри ФЛ вихідного зразка SiO₂-CdTe і опроміненого імпульсами лазера з густиною 0,2 МВт/см² і 2,0 МВт/см². Збільшення потужності лазерного опромінення супроводжується зменшенням інтегральної екситонної ФЛ. При цьому у ФЛ ДАП спостерігається перерозподіл відносної інтенсивності окремих смуг. Найбільш короткохвильова смуга Y ($E \approx 1,478$ еВ) істотно зростає при збільшенні потужності лазерного опромінення, в той час як інтенсивності серії смуг, розташованих з довгохвильового боку від Y -лінії (нуль-фононна смуга і її LO-фононні повторення), змінюються слабо. Це підтверджує

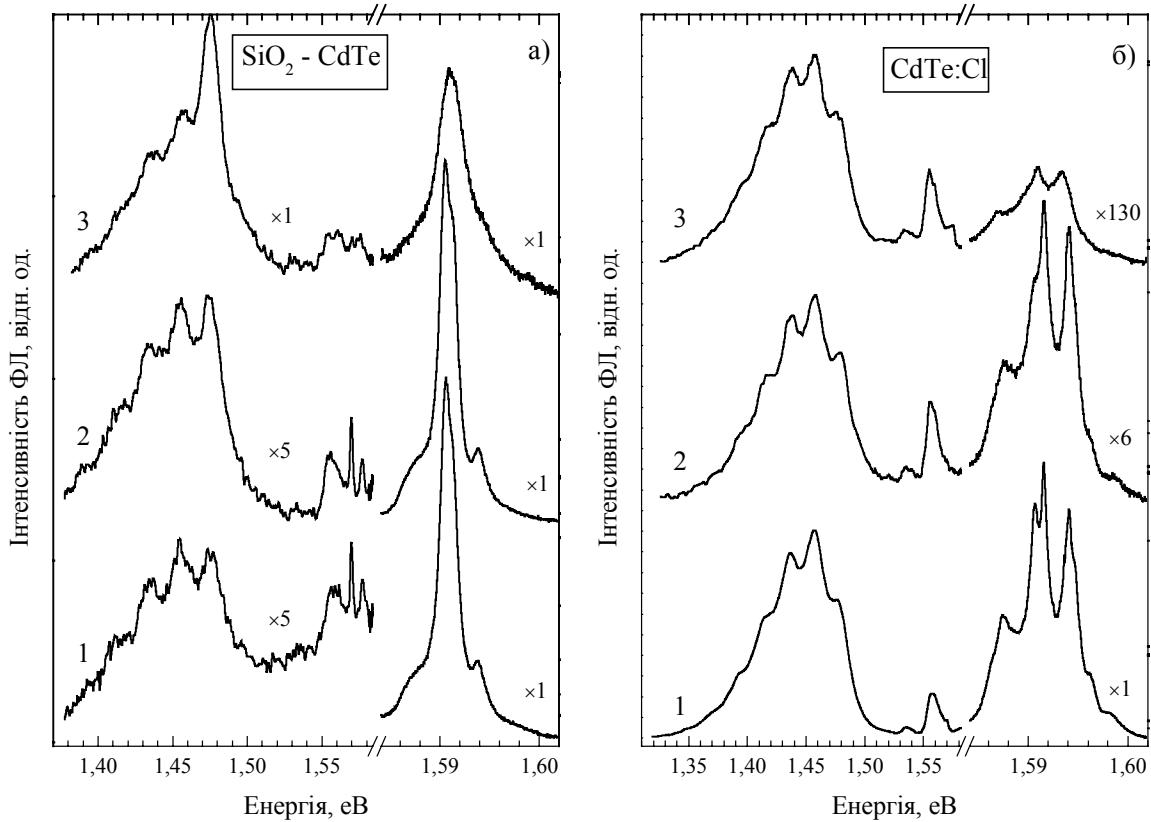


Рис.4. Спектри ФЛ структури SiO₂ – CdTe до (1) і після опромінення лазером ЛТИПЧ-4 з густиною потужності 0,2 МВт/см² (2) і 2,0 МВт/см² (3) (а). Спектри ФЛ CdTe:Cl до (1) і після лазерного опромінення з густиною потужності 0,21 МВт/см² (2) і 1,35 МВт/см² (3) (б). Потужність фотозбудження $P_{\text{ex}} = 100$ мВт/см², $T = 5$ К.

той факт, що Y -лінія і довгохвильовіші смуги зумовлені різними рекомбінаційними процесами, як зазначалося вище.

Вплив лазерного опромінення на спектр ФЛ CdTe з вільною поверхнею відрізняється від описаного вище для SiO₂-CdTe. На рис.4б показані зміни спектра ФЛ CdTe:Cl під дією лазерного опромінення з густиною потужності 0,21 МВт/см² і 1,35 МВт/см². Такого зростання інтенсивності смуги Y , як у випадку SiO₂-CdTe, не спостерігається. Мабуть, при опроміненні вільної поверхні CdTe:Cl відбувається розпилення приповерхневої області матеріалу і нові протяжні дефекти, відповідальні за смугу Y , не створюються.

Проведемо далі аналіз ФЛ нуль-фононної смуги ДАП і її LO -фононних повторень. Відомо, що інтенсивності вказаних смуг описуються розподілом Пуассона $I_p \sim \exp(-S)(S^p/p!)$, де S – фактор Хуанга-Ріса, що характеризує електрон-фононну взаємодію, p – номер фононного повторення. Оскільки структурована смуга ФЛ у спектральній області 1,35-1,50 еВ є суперпозицією двох серій – ДАП з LO -фононними повтореннями і Y -смуги зі своїми фононними повтореннями, то для коректного аналізу кожної із серій необхідно провести розділення сумарної кривої ФЛ на складові. У даній роботі використана запропонована у [25] комп'ютерна програма для розрахунку зазначених серій. Узгодження експериментально вимірної смуги ФЛ з сумарним розподілом інтенсивності двох розрахованих серій здійснювалось шляхом підгонки параметрів S і параметру затухання Γ (рис.5). Розрахунки показали, що величина $S_{\gamma} \approx 0,76$ практично не залежить від потужності лазерного опромінення. Водночас $S_{\text{ДАП}}$ монотонно зростає при збільшенні потужності лазерного опромінення від 1,52 (для неопроміненого зразка CdTe) до $\sim 1,60$ (для опроміненого імпульсами лазера з густиною потужності $\approx 1,35$ МВт/см²). Вказане зростання $S_{\text{ДАП}}$, як і у випадку γ -опромінення, свідчить про збільшення відстані між донорами і акцепторами в результаті лазерної обробки, тобто про зменшення концентрації ДАП. Фізично збільшення $S_{\text{ДАП}}$ при збільшенні відстані між донором і акцептором означає зменшення взаємної компенсації зарядових розподілів цих центрів і відповідне збільшення деформаційного зсуву центрів на конфігураційній діаграмі відносно їх положення в основному стані.

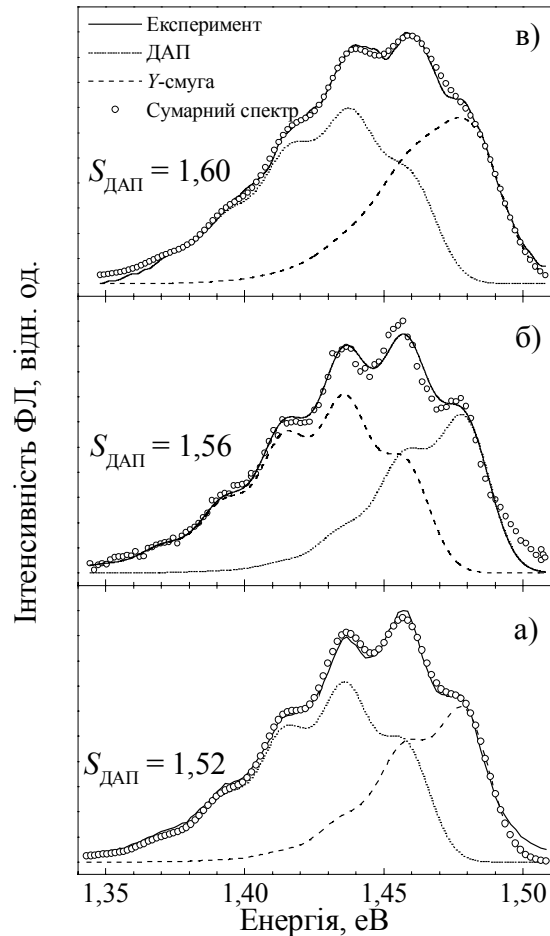


Рис.5. Результати розкладання спектра ФЛ в області 1,35-1,50 еВ на складові смуги ДАП і Y для CdTe:Cl до (а) і після лазерного опромінення з густиною потужності 0,21 МВт/см² (б) і 1,35 МВт/см² (в). Значення фактора Хуанга-Ріса для смуги ДАП вказані на рисунку.

Термічний відпал. Характерною ознакою монокристалів CdTe:Cl є те, що його домішково-дефектна система зазнає трансформації навіть при достатньо низьких ~ 100 °С температурах відпалу. Так, у роботі [30] при дослідженні релаксаційних процесів у кристалах CdTe:Cl встановлено, що відпал таких кристалів у діапазоні 70÷110 °С приводить до зниження концентрації дірок приблизно у 8 разів. Тривала витримка відпалених зразків при кімнатній температурі відновлює їх початкові електричні властивості. Вказані особливості електрофізичних характеристик пояснюються зміною положення Cu в ґратці CdTe. Крім того, низькотемпературний відпал CdTe:Cl супроводжується появою нової смуги ФЛ з $E_{\text{max}} \approx 1,576$ еВ, зумовленої електронно-дірковими переходами між водневоподібними донорами та акцепторами з глибиною залягання рівнів $E_{\nu} + 0,15$ еВ.

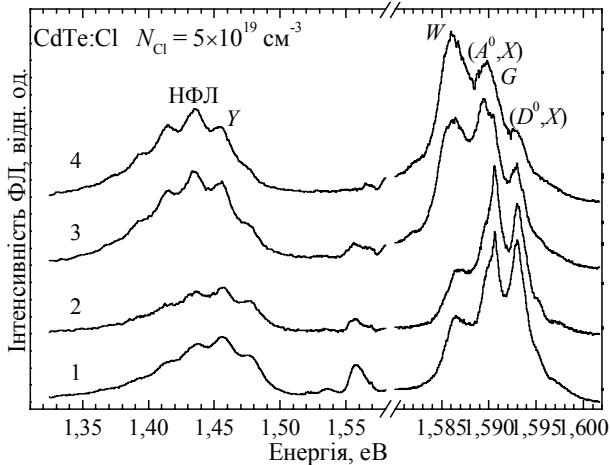


Рис.6. Спектри ФЛ CdTe:Cl ($N_{Cl}=5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) до (1) і після відпалу у вакуумі протягом 20 хв при 170°C (2), 180°C (3), 200°C (4). Спектри нормовані до відповідної інтенсивності лінії (A^0, X) .

У даній роботі проведені дослідження впливу відпалу зразків CdTe:Cl у діапазоні температур 100÷200 °C на спектри низькотемпературної ФЛ. На рис.6 зображені спектри ФЛ CdTe:Cl з концентрацією хлору $N_{Cl}=5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ до і після відпалу у вакуумі при різних температурах. Час відпалу складав 20 хв. Відпал при $T_B \leq 170 \text{ °C}$ практично не впливав на спектри ФЛ, тоді як при вищих температурах відбувались суттєві зміни у формі спектра ФЛ та інтенсивності окремих ліній.

Проаналізуємо окремо екситонну область ФЛ і "домішкову" ФЛ у спектральному діапазоні 1,35÷1,50 еВ. Перш за все звернемо увагу на різке падіння інтенсивності ФЛ ліній (D^0, X) і G , причому процес їх гасіння починається при певній "пороговій" температурі відпалу $T_B=180 \text{ °C}$. Природно припустити, що гасіння вказаних ліній викликане зменшенням концентрації центрів Cl_{Te} внаслідок "випаровування" атомів хлору з приповерхневої області кристала в атмосферу. Дійсно, стравлювання тонкого приповерхневого шару (~1-2 мкм) відпалених зразків CdTe:Cl спричинювало повне відновлення вихідної форми спектра ФЛ. Зазначимо при цьому, що явище випаровування хлору у процесі відпалу зразків CdTe:Cl встановлене у роботі [31] за допомогою прямих вимірювань. Другим цікавим результатом впливу відпалу на ФЛ екситонно-домішкових комплексів є зростання інтенсивності лінії W (екситонів локалізованих на A -центрах), яке відбувається одночасно з гасінням ліній (D^0, X) і G . Якщо зростання інтенсивності лінії W є результатом збільшення концентрації A -центрів, на яких локалізуються екситони, то звідси випливає, що поряд з випаро-

вуванням хлору у процесі відпалу відбувається генерація додаткових вакансій кадмію (за рахунок випаровування атомів Cd з приповерхневої області кристала), з наступним утворенням комплексів з Cl_{Te} . Можливість такого процесу забезпечується високою концентрацією домішок хлору. Це підтверджується експериментами з відпалом зразків CdTe:Cl з меншою концентрацією хлору (рис.7). Для зразка з $N_{Cl}=5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ падіння інтенсивності ліній (D^0, X) і G супроводжується меншим зростанням лінії W , ніж для зразка з $N_{Cl}=5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (рис.7а), а для зразка з $N_{Cl}=5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ цей ефект ще менш виражений (рис.7б).

Розглянемо далі зміну у результаті відпалу "домішкової" смуги у спектральній області 1,35-1,50 еВ. Як зазначалось вище, дана смуга є суперпозицією Y -лінії і смуги ДАП за участю A -центрів з відповідними фононними повтореннями. Результати досліджень впливу відпалу на спектри ФЛ підтверджують дану інтерпретацію. Дійсно, смуги ДАП і Y по-різному реагують на відпал (рис.6). Якщо Y -лінія гасне у результаті відпалу при $T_B \geq 180 \text{ °C}$, що засвідчує її зв'язок зі структурними дефектами, то інтенсивність смуги ДАП зростає, а співвідношення інтенсивності НФЛ і її фононних повторень змінюється на користь останніх, що вказує на підсилення електрон-фононної взаємодії. Так, якщо до відпалу фактор Хуанга-Ріса становив $S=1,5$, то після відпалу при $T_B=180$ -200°C він збільшився до 1,7. Таке зростання S , як і у випадку γ -опромінення [25] чи лазерної обробки проаналізованої вище, є результатом збільшення середньої відстані між донорами та акцепторами, що утворюють Д-А пари. Видиме протиріччя: зростання концентрації ДАП (яке проявляється у зростанні інтенсивності люмінесценції Д-А рекомбінації) при одночасному збільшенні відстані між складовими Д-А пари стає зрозумілим, якщо взяти до уваги високу концентрацію введеної домішки Cl. До прогріву (висока концентрація Cl_{Te} і порівняно низька концентрація A -центрів) відстань між донорами та акцепторами мала, оскільки в околі A -центра завжди знайдеться донорний центр Cl_{Te} . Прогрів при $T_B \geq 180 \text{ °C}$ приводить до зменшення концентрації Cl у приповерхневій області, тому зростає відстань між донорами і акцепторами, але одночасно зростає і концентрація A -центрів, оскільки зростає кількість V_{Cd} . Отже, в результаті відпалу концентрація Д-А пар зростає при одночасному збільшенні відстані між складовими пар.

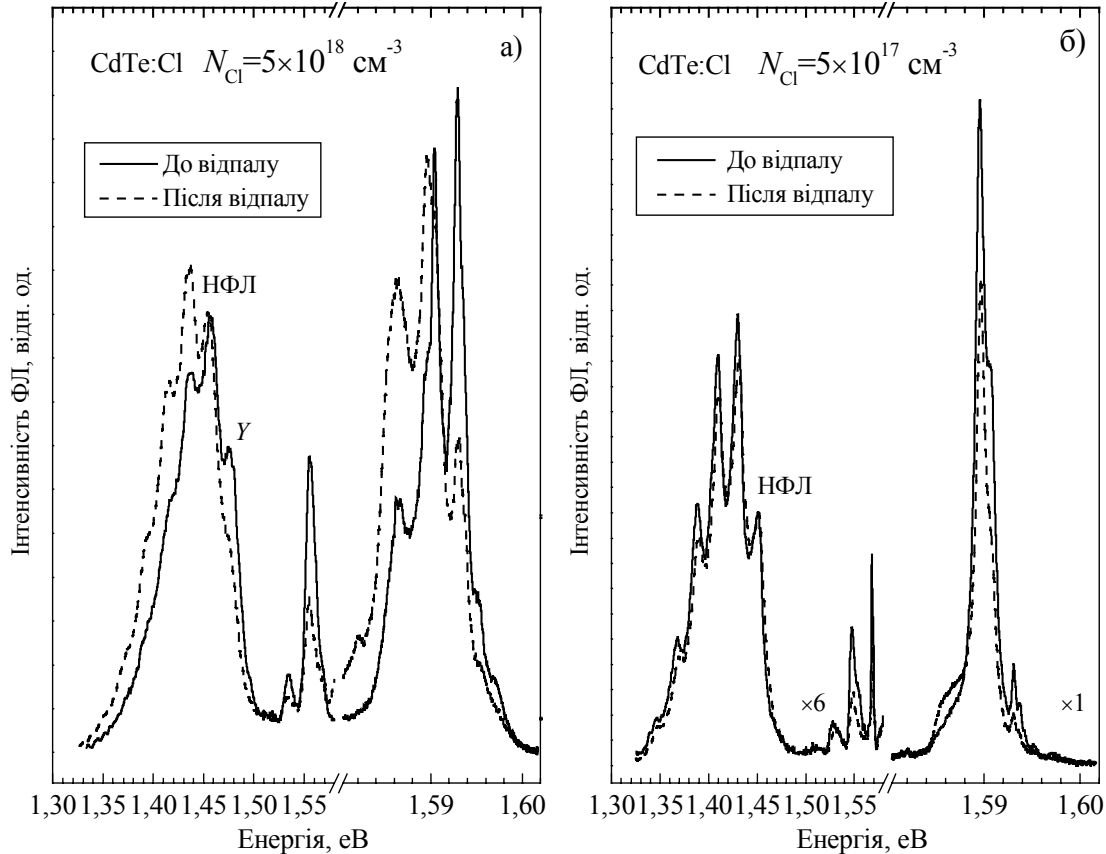


Рис. 7. Спектри ФЛ CdTe:Cl з концентрацією хлору $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (а) і $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (б) до і після відпалу у вакуумі при 200°C впродовж 20 хв. Спектри нормовані до відповідної інтенсивності смуги НФЛ.

Наведені міркування означають, що у зразках CdTe:Cl з низькою концентрацією хлору розглянуті ефекти повинні бути значно менше виражені. Проведені нами досліді по впливу відпалу на ФЛ зразка CdTe:Cl з $N_{\text{Cl}}=5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ показали, що при цьому фактор Хуанга-Ріса практично не змінюється (див. рис. 7б). Характерно, що у зразках з $N_{\text{Cl}}=5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ Y-лінія взагалі не проявляється, що вказує на їх кращу структурну досконалість, ніж зразків з вищою концентрацією хлору.

Висновки

Показано, що спектри низькотемпературної ФЛ монокристалів CdTe:Cl істотно змінюються в результаті активних зовнішніх обробок (γ-опромінення, лазерна обробка, термічний відпал), що відображає трансформацію домішково-дефектних станів у CdTe:Cl під дією вказаних чинників.

Виявлена немонотонна дозова залежність інтенсивності ФЛ донорно-акцепторних пар, в яких донори – Cl_{Te} , акцептори – A-центри ($\text{V}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$), спричинена такими змінами концентрації випромінювальних центрів: для доз опромінення $D \leq 10 \text{ кГр}$ істотно зменшується концентрація центрів Cl_{Te} , в області доз $D=10\text{-}100 \text{ кГр}$ інтенсивно

вно генеруються V_{Cd} і V_{Te} , при $D > 100 \text{ кГр}$ домінуючою є генерація центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Встановлено, що обробка структури $\text{SiO}_2\text{-CdTe}$ потужними лазерними імпульсами приводить до значного зростання концентрації протяжних дефектів у приповерхневій області CdTe, що проявляється у збільшенні в декілька разів Y-смуги ФЛ; аналогічна обробка вільної поверхні CdTe:Cl супроводжується тільки зменшенням концентрації Д-А пар і відповідним зростанням фактора Хуанга-Ріса, при цьому зростання інтенсивності Y-смуги ФЛ не спостерігалось.

Відпал зразків CdTe:Cl в області температур $T_{\text{B}}=100\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ дозволив виявити "пороговий" характер трансформації домішково-дефектних станів у приповерхневій області напівпровідника – різкі зміни інтенсивності окремих смуг ФЛ розпочинаються при $T_{\text{B}} > 170 \text{ }^\circ\text{C}$. Вказані зміни викликані:

- а) зменшенням концентрації центрів Cl_{Te} внаслідок "випаровування" хлору з приповерхневої області кристала,
- б) зростанням концентрації A-центрів, зумо-

влених створенням додаткових вакансій кадмію – за рахунок "випаровування" атомів Cd з приповерхневої області CdTe:Cl,

в) різким зменшенням концентрації протяжних власних дефектів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Zanio K.R.* Cadmium Telluride. Semiconductors and Semimetals. - New York, San Francisco: Academic press No.4, V.13, 1978.
2. *Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В., Борисюк М.М.* Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. - Київ: "Іван Федоров", 2000.
3. *Корбутяк Д.В., Венгер Е.Ф., Крылюк С.Г. и др.* Детекторы X- и γ -излучений на основе монокристаллов CdTe и CdZnTe (обзор) // ОПТ. - 2001. - **36**. - С.5-34.
4. *Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Ткачук П.М.* Домішково-дефектна структура CdTe<Cl> - матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання // УФЖ. - 1999. - **44**, № 6. - С.730-737.
5. *Molva E., Pautrat J.L., Saminadayar K. et al.* Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe. General trends // Phys. Rev. B - 1984. - **30**, No.6. - P.3344-3354.
6. *Chamonal J.P., Molva E., Pautrat J.L.* Identification of Cu and Ag acceptors in CdTe // Solid State Commun. - 1982. - **43**, No.5. - P.801-805.
7. *Bryant F.J., Totterdell H.J.* Electron radiation damage and the edge emission of CdTe // Radiat. Effects. - 1971. - **9**, No.1. - P.115-120.
8. *Seto S., Tanaka A., Masa Y. et al.* Annealing behavior of bound exciton lines in high quality CdTe // Appl. Phys. Lett. - 1988. - **53**, No.16. - P.1524-1526.
9. *Shin H.-Y., Sun C.-Y.* The exciton and edge emissions in CdTe crystals // Mat. Sci. Eng. B. - 1998. - **52**. - P.78-83.
10. *Francou J.M., Saminadayar K., Pautrat J.L.* Shallow donors in CdTe // Phys. Rev. B. - 1990. - **41**, No.11. - P.12035-12046.
11. *Shin H.-Y., Sun C.-Y.* Photoluminescence spectra of Cl-doped CdTe crystals // J. Crystal Growth. - 1998. - **186**. - P.354-361.
12. *Zimmermann H., Boyn. R., Michel C.* Mechanism of the temperature dependence of bound-exciton photoluminescence of CdTe crystals // J. Crystal Growth. - 1990. - **101**. - P.691-694.
13. *Halsted R.E., Segall B.* Double acceptor fluorescence in II-VI compounds // Phys. Rev. Lett. - 1963. - **10**, No.2. - P.392-395.
14. *Паносян Ж.Р.* Излучательная рекомбинация в кристаллах телурида кадмия // Труды ФИАН СССР. - 1973. - **68**. - С.147 - 202.
15. *Bell R.O.* Binding energy of electron to a three-defect-complex in CdTe // Solid State Commun. - 1975. - **7**, No.10. - P.913-916.
16. *Агринская Н.В., Матвеев О.А., Никитин А.В., Сладкова В.А.* Особенности спектров краевой люминесценции кристаллов CdTe<Cl> // ФТТ. - 1987. - **21**, вып. 4. - С.676-679.
17. *Hoffmann D.M., Omling P., Grimmeiss H.G. et al.* Identification of the chlorine A center in CdTe // Phys. Rev. B. - 1992. - **45**, No.11. - P.6247-6250.
18. *Kuhn T. A., Ossau W., Waag A. et al.* Evidence of a deep donor in CdTe // J. Crystal Growth. - 1992. - **117**. - P.660-665.
19. *D. de Nodel* Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride // Philips Res. Rep. - 1959. - **14**. - 361-399.
20. *Kunz T., Laasch M., Meinhardt J., Benz K.W.* CdTe and CdTe:Cl vapour growth in a semi-closed system // J. Crystal Growth. - 1998. - **184/185**. - P.1005-1009.
21. *Dean P.J., Williams G.M., Blackmore G.* Novel type optical transitions observed in MBE grown CdTe // J. Phys. D. - 1984. - **17**, No.8. - P.2291-2300.
22. *Onodera C., Taguchi T.* A new 1.47 eV defect luminescence band in MOCVD grown CdTe on (100) GaAs // J. Crystal Growth. - 1990. - **101**. - P.502-506.
23. *Seto S., Tanaka A., Takeda F., Matsuura K.* Defect-induced emission band in CdTe // J. Crystal Growth. - 1994. - **138**. - P.346-351.
24. *Hildebrandt S., Uniewski H., Schreiber J., Leipner H.S.* Localization of Y-luminescence at glide dislocations in cadmium telluride // J. Phys. III. - 1997. - **7**, No.5. - P.1505-1514.
25. *Vakhnyak N. D., Krylyuk S. G., Kryuchenko Yu. V., Kupchak I.M.* Influence of γ -irradiation on photoluminescence spectra of CdTe:Cl // Semicond. Phys., Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2002. - **5**, No.1. - P.25-30.
26. *Вахняк Н.Д., Крылюк С.Г., Крюченко Ю.В., Купчак І.М.* Вплив γ -опромінення на характеристики крайової фотолюмінесценції нелегованого CdTe // ЖФД. - 2002. - **6**, No.3. - С.147-153.
27. *Бабенцов В.Н., Байдуллаева А., Булах В.М. и др.* Воздействие лазерного облучения на структурные и рекомбинационные свойства монокристаллического теллурида кадмия // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1988. - **12**. - С.144-147.
28. *Байдуллаева А., Даулетмуратов Б.К., Власенко А.И. и др.* Фотоэлектрические свойства пленок теллурида кадмия, подвергнутых лазерному облучению // ФТП. - 1993. - **27**, вып. 1. - С.56-59.
29. *Бабенцов В.Н., Байдуллаева А., Власенко А.И. и др.* Механизмы образования нарушенного слоя в р-CdTe под действием лазерных импульсов наносекундной длительности // ФТП. - 1993. - **27**, вып. 10. - С.1618-1623.
30. *Savitsky A.V., Parfenyuk O.A., Pashchuk M.I., Fochouk P.M., Korbutyak N.D.* Relaxation processes in CdTe<Cl> crystals // Semicond. Sci. Technol. - 2000. - **15**. - P.263-266.
31. *Jasinskaite R., Sakalas F., Martinaitis A., Hoschl P.* Native acceptor defect in chlorine doped single crystals of CdTe // Phys. Stat. Sol. (a). - 1984. - **82**, No.2. - P. K199-K204.