

УДК 537.311.33:546.48'49'24

## Фотопроводимость кристаллов CdHgTe с фотоактивными включениями

А. И. Власенко, З. К. Власенко

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев

*Методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондовыми методами исследована топология приповерхностных макродефектов в кристаллах  $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $x \approx 0,2$ ). В области макродефектов наблюдалось образование включений, насыщенных ртутью или теллуrom. Проведен анализ генерационно-рекомбинационной активности широко- и узкозонных включений в матрице CdHgTe. Исследованы температурные зависимости времени жизни и спектральных характеристик фотопроводимости кристаллов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $x \approx 0,2$ ) с фотоактивными включениями. Показано, что N-образный характер температурных зависимостей эффективного времени жизни в неоднородных кристаллах определяется механизмом межзонной ударной рекомбинации с изменяющимися при увеличении температуры эффективными геометрическими размерами рекомбинационно-активных областей.*

Флуктуации состава и выделения второй фазы основных компонент, образующиеся в процессе выращивания и отжига, уменьшают фоточувствительность твердых растворов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (КРТ) [1]. Операции формообразования фотоприемных элементов (резка, шлифовка, полировка) также приводят к возникновению механических макродефектов и нарушенных слоев глубиной до 100—200 мкм [2—5] в силу низкого порога пластичности материала.

Ростовые и введенные послеростовыми воздействиями протяженные и точечные структурные дефекты как термодинамически неравновесные релаксируют во времени, что ведет к деградации физических параметров фотоприемных элементов в процессе их хранения и эксплуатации. В силу этого практически важно проследить за временной эволюцией структурных макродефектов, изменением их геометрических параметров, химического состава и другими параметрами, исследовать их влияние на электрические и фотоэлектрические свойства кристаллов.

В данной работе исследовались монокристаллы КРТ состава  $x = 0,2$ , выращенные по методу Бриджмена-Стокбаргера.

### Формирование обогащенных основными компонентами включений при деградации кристаллов КРТ

Образцы для исследований вырезались с помощью безабразивной струнной резки из моноблочной шайбы, ориентированной в плоскости {111}. Приповерхностные нарушенные слои материала с поверхностей {111} А и {111} В удалялись методом химико-динамического полирования пластин [3]. Для создания диффузионного потока атомов сверхстехиометрических компонент и примесей одна из торцевых граней шлифовалась и механически полировалась. Для визуализации дислокационной структуры исследуемая поверхность {111} (под торцевой) протравливалась в селективном травителе.

По данным растровой электронной микроскопии, с течением времени на поверхности под торцевой гранью проявляются скрытые дефекты обработки (следы "царапин"), формируются включения с темным и светлым контраста-

ми (рис. 1). На первых этапах перестройки дефектной структуры (до 5 мес) размеры темных включений увеличиваются, соответственно усиливается контраст продекорированных ими царапин. Наиболее крупные включения образуются на дислокационных стенках. Плотность дефектов возрастает по мере приближения к нарушенному слою под торцевой поверхностью образца, являющейся источником механических макронапряжений в матрице. Скорость образования светлых включений проследить не удалось; в течение выдержки при 300 К до 200 дней их размеры не изменяются, затем они маскируются темным фоном.

*Рис. 1. Участок поверхности  $\{111\} A$  под торцевой гранью кристалла через 100 дней хранения образца в естественных условиях*



Рентгеноспектральный и оже-электронный анализ состава показал, что включения со светлым контрастом содержат избыток Te, включения с темным контрастом насыщены Hg, при этом в ряде случаев — до концентраций, переводящих включение в полуметаллическое состояние ( $x < 0,16$ ); во включениях обнаружены также элементы C, Si, Se, образующие примесный фон объемного происхождения.

Диффузионные потоки атомов, формирующих включения, ориентированы таким образом, чтобы создать условия для перераспределения или релаксации внутренних напряжений (приводящие к уменьшению внутренней энергии системы): межузельные атомы вытесняются в области меньших напряжений (к поверхности), вакансии — в противоположном направлении (так называемый эффект восходящей диффузии). Рост второй фазы обеспечивается “подачей материала” не только в плоскости поверхности, но и из объема матрицы. По мере релаксации напряжений и истощения матрицы компонентами второй фазы рост включений прекращается. В дальнейшем возможны две ситуации: включение остается устойчивым, его размеры не изменяются со временем, либо включение постепенно распадается — идет диссипация ртути в матрицу либо по малоугловым границам и каналам дефектов обработки. Это зависит от баланса энергии поверхностного натяжения, упругой деформации и диффузионного расталкивания в фазе.

Таким образом, кристаллы КРТ, несмотря на принимаемые меры, обладают высокой плотностью ростовых и вводимых механической обработкой протяженных макродефектов. Помимо механических напряжений, обусловленных искажениями кристаллической решетки, такие дефекты вызывают пространственные макрофлуктуации состава или концентрации точечных дефектов.

### Спектры фотопроводимости неоднородных кристаллов

Спектральные зависимости фотопроводимости (ФП) неоднородных кристаллов имеют немонотонный характер. Типичный спектр ФП кристалла, имеющего узко- и широкозонные включения, приведен на рис. 2. Он характеризуется дополнительными максимумами в области фундаментального поглощения и на его длинноволновом краю.

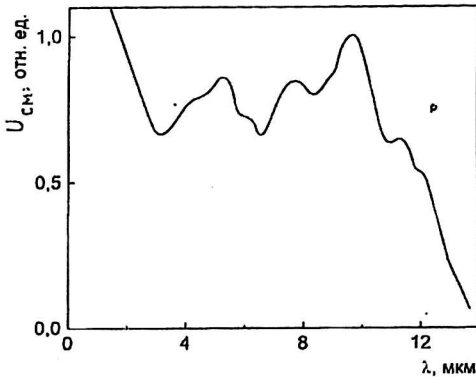


Рис. 2. Спектральное распределение фоточувствительности  $U_c$  для образца с узко- и широкозонными включениями

При анализе спектрального распределения ФП таких кристаллов следует рассматривать генерационно-рекомбинационные параметры отдельно для матрицы и включений с учетом диффузионно-дрейфового обмена неравновесных носителей заряда (ННЗ) между ними. Необходим также учет свойств переходного слоя (на границе матрица—включение) со сложным рельефом энергетических зон, в складках которого ННЗ могут интенсивно рекомбинировать или накапливаться. Как было показано выше, эти области обогащаются Нг настолько, что в их окрестности материал становится полуметаллическим, с повышенным темпом рекомбинации и низкой фоточувствительностью. Естественно, в таких структурах могут изменяться и параметры переноса ННЗ, определяющие их подвижность.

Влияние таких областей усиливается, если учитывать их дальное действие, т. е. расстояние, на которое они вносят возмущение в распределение ННЗ ( $L_{эфф}$ ). Различия в параметрах генерации, переноса и рекомбинации ННЗ приводят к возникновению диффузионных потоков, на которые, как правило, накладывается дрейф в электрических полях варизонного ( $var E_g$ ) или концентрационного ( $var \eta_0$ ) потенциала. Пространственное распределение концентрации ННЗ  $\Delta n(r)$  становится сложным и зависит от формы векторного поля электрических (квазиэлектрических) полей. Величина  $L_{эфф}$  определяется параметрами диффузии и дрейфа, а при малых геометрических размерах включений и их размером [6], а точнее их формой, и ее следует анализировать отдельно для каждого конкретного случая.

При дальнейшем анализе не будем учитывать отклонения параметров рекомбинации и переноса в прилегающих к включениям областях от матричных. Примем также, что включения имеют островковый характер и изолированы друг от друга матрицей, в противном случае они могут образовать сплошной кластер с параллельным матрице каналом ФП. Если через  $G_{v,i}$ ,  $\tau_{v,i}$  обозначить генерации и время жизни ННЗ, то параметр  $G_{v,i}$ ,  $\tau_{v,i}$  определяет концентрацию ННЗ (индексы  $v$ ,  $i$  относятся к объему матрицы и включения, соответственно).

Рассмотрим материал с широкозонными включениями с  $E_{gi} > E_{gv}$ . При освещении квантами с энергиями  $h\nu \geq E_{gi}$  генерация НЗ во включениях будет иметь место лишь в случае их расположения на расстоянии  $l$  от поверхности, не превышающем глубину проникновения света соответствующего спектрального диапазона  $l < 1/\alpha$ . Очевидно, что в области насыщения  $\alpha$  для составов матрицы и включений  $G_i \approx G_v$ . Если концентрация НЗ во включениях превышает матричную ( $G_i \tau_i > G_v \tau_v$ , что возможно лишь при  $\tau_i > \tau_v$ ), то прилегающие к включениям области будут обогащаться НЗ за счет их инжекции из включений (в случае образования ими сплошного кластера они сами будут давать вклад в ФП). Последующая рекомбинация НЗ может происходить как в приповерхностной области с временем жизни  $\tau_s$ , задаваемым рекомбинацией на формообразующей поверхности, так и в объеме матрицы с объемным временем жизни  $\tau_v$ , как правило, превышающим  $\tau_s$  [2, 3]. Отметим, что при облучении кристалла квантами с энергиями  $E_{gv} < h\nu < E_{gi}$  включение будет пассивно пропускать этот свет в глубь кристалла (канал прозрачности). В этом случае возможно увеличение в матрице квантового выхода фотоэффекта  $\beta$  за счет ударной генерации при ее облучении квантами с энергиями  $h\nu > 2E_g$ .

Перечисленное может приводить к фотоочувствлению кристалла в спектральном диапазоне  $h\nu > 2E_{gv}$  и формированию немонотонной спектральной характеристики ФП с дополнительными максимумами при  $h\nu \approx E_{gi}$ . Отметим, что фотоочувствление имеет место лишь в случае рекомбинационной нейтральности поверхности раздела матрица—включение. При высокой скорости рекомбинации на границе раздела ( $s_i \gg 1$ ) включения будут играть роль стоков НЗ как со стороны включений, так и матрицы — фотоочувствительность будет падать во всем спектральном диапазоне [1].

При  $h\nu \leq E_{gv}$  при отсутствии узкозонных включений должен формироваться экспоненциальный край ФП за счет Урбаховского края поглощения.

Если параметры широкозонных включений таковы, что  $G_i \tau_i < G_v \tau_v$ , то генерированные во включении НЗ будут рекомбинировать во включении (без инжекции в матрицу), не фотоочувствляя образец. С другой стороны, диффузионный сток и рекомбинация в них НЗ, т. е. их геттерирование из прилегающих областей матрицы, будут также затруднены из-за наличия потенциального барьера  $\Delta E \approx |E_{gi} - E_{gv}|$ , что, как и в предыдущем случае, приводит к их исключению из фотоактивного объема матрицы (при рекомбинационной нейтральной поверхности раздела).

Проведем далее анализ для материала с обогащенными Hg узкозонными включениями ( $E_{gi} < E_{gv}$ ). Рассмотрим случай, когда  $G_i \tau_i > G_v \tau_v$ . При облучении таких кристаллов квантами  $h\nu > E_{gv}$  фотогенерация будет происходить на глубине поглощения света в приповерхностном слое матрицы и в находящихся в этом слое узкозонных включениях. Поскольку в этом слое  $\alpha_i \approx \alpha_{vs}$  и  $G_i = G_{vs}$  (индекс  $s$  указывает на приповерхностный слой образца),  $\tau_i$  должно быть больше  $\tau_{vs}$ . Практически этот случай может иметь место в сильнокомпенсированном материале, а также в кристаллах с  $x > 0,23$ , в которых время жизни НЗ в матрице определяется Шокли-Ридовским механизмом, а в узкозонных включениях — межзонным оже-процессом. При значительном фотоактивном объеме они могут фотоочувствлять кристалл. Фотоочувствительность образца в этой области спектра может повыситься также в результате преодоления НЗ потенциального барьера  $\Delta E \approx E_v - E_i$  и их инжекции в матрицу (если включения простираются в глубь кристалла, НЗ могут инжектироваться в объемных областях кристалла, чувствляя матрицу).

При облучении кристалла в спектральном диапазоне  $E_{gi} < h\nu < E_{gv}$  фотогенерация ННЗ в образце будет происходить в основном во включениях ( $G_i \gg G_v$ ) и условие  $G_i\tau_i > G_v\tau_v$  может соблюдаться даже при  $\tau_i < \tau_v$ , что обычно и имеет место для узкозонных включений. Это приводит к увеличению фоточувствительности в спектральном диапазоне, что проявляется в размытии длинноволнового края или появлении дополнительных длинноволновых полос в кривых спектрального распределения ФП.

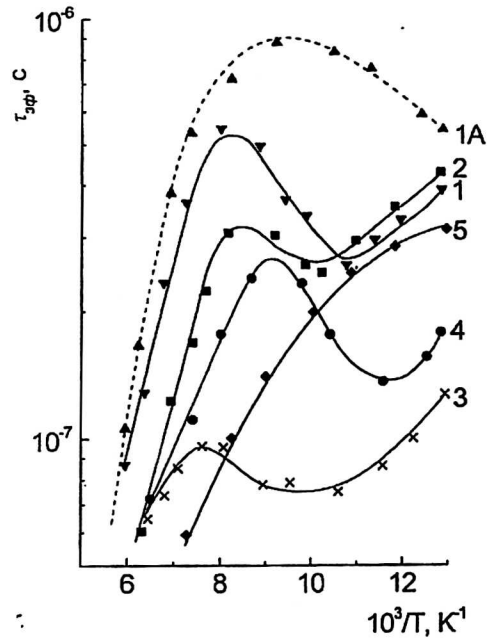
При наличии включений с  $x_i > x_v$  и  $x_i < x_v$ , что обычно и наблюдается на практике, спектральные характеристики ФП будут содержать все рассмотренные особенности (см. рис. 2). Форма спектральной характеристики фоточувствительности неоднородных кристаллов и ее длинноволновый край часто зависят от величины и полярности напряжения смещения  $U_{см}$ . Этот эффект в неоднородном материале с потенциальным рельефом может быть обусловлен генерацией пар ННЗ в области барьеров фотонами с  $h\nu < E_g$  в результате межзонных переходов с туннелированием. При изменении величины или полярности  $U_{см}$  электрическое поле в барьере будет изменяться, а низкоэнергетический край ФП — смещаться в сторону больших или меньших энергий (эффект Келдыша-Франца). Наблюдаемая фото-ЭДС, величина и полярность которой зависят от  $h\nu$ , может быть связана с наличием встречно-включенных потенциальных барьеров в варизонных участках образца.

Если параметры узкозонных включений таковы, что  $G_i\tau_i < G_v\tau_v$  (это имеет место, когда  $\tau_i \ll \tau_v$ , в этом случае  $G_i$  может и превышать  $G_v$ ), фоточувствительность кристалла падает во всем спектральном диапазоне. Этот эффект наблюдался на достаточно большой группе неоднородных кристаллов с концентрацией равновесных носителей  $3 \cdot 10^{14} \div 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , которые при теоретических  $\tau$  для межзонной оже-рекомбинации  $\geq 10^{-6}$  с имели  $\tau \leq 10^{-7}$  с, что не находило объяснений.

### Температурные зависимости фотопроводимости неоднородных кристаллов

На рис. 3, а приведены температурные зависимости  $\tau_{эф}(T)$  для кристаллов ( $x \approx 0,2$ ,  $n_0 \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) с узкозонными включениями; здесь же приведен расчет  $\tau(T)$  для межзонной ударной рекомбинации — пунктир и экспериментальные данные для однородного кристалла А1. Для большинства таких кристаллов характерны неэкспоненциальность или наличие нескольких экспонент, а в ряде случаев — долговременных составляющих (до 500 мкс) в кривых релаксации ФП, существенное уменьшение значений  $\tau_{эф}$  и отклонение их температурных и концентрационных зависимостей от расчетных (для доминирующего в этих кристаллах межзонного ударного механизма рекомбинации), что может свидетельствовать о наличии в матрице эффективных рекомбинационных стоков, геттерирующих ННЗ из объема матрицы. Для зависимостей  $\tau_{эф}(T)$  с ростом  $T$  характерны уменьшение  $\tau$  в области примесной проводимости, активация в переходной области и последующее резкое уменьшение  $\tau$  в области собственной проводимости (см. рис. 3, а, кривые 1—4). В некоторых кристаллах в области примесной проводимости наблюдается только плавное уменьшение  $\tau$  (см. рис. 3, а, кривая 5). В области собственной проводимости часто наблюдается отклонение зависимости  $\tau_{эф}(T)$  от теоретической для данного состава матрицы.

Рис. 3. Температурные зависимости эффективного времени жизни ННЗ  $\tau_{эф}$  для кристаллов КРТ с  $n_0, \text{см}^{-3}$ : однородного — А1 —  $1 \cdot 10^{15}$ ; с узкозонными включениями: 1 —  $8 \cdot 10^{14}$ ; 2 —  $1 \cdot 10^{15}$ ; 3 —  $1,2 \cdot 10^{15}$ ; 4 —  $2 \cdot 10^{15}$ ; 5 —  $1,4 \cdot 10^{15}$ . Пунктирная кривая — расчет  $\tau_v(T)$  по (2) для межзонной ударной рекомбинации для  $n_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$



Для расчета влияния фотоактивных областей на величину  $\tau_{эф}$  в кристалле используем сложение скоростей рекомбинации в матрице и включениях [1]:

$$\tau_{эф} = \left[ \sum_k V_{ik} N_{ik} (\tau_{ik}^{-1} - \tau_v^{-1}) - \tau_v^{-1} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $V_i$  — объем включения (для сферических включений  $V_{ik} = 4/3 \pi (r_{ck} + L_{эф})^3$ ; индекс “k” характеризует наборы включений с одинаковыми параметрами —  $r_{ck}$ ,  $\tau_{ik}$ ,  $N_{ik}$ ;  $L_{эф} \approx L_D$  при  $r_c > L_D$ ,  $L_{эф} = \sqrt{r_c L_D}$  при  $r_c < L_D$  [5]).

Дальнейший анализ зависимостей  $\tau_{эф}(T)$  продолжим в приближении островковых сферических узкозонных включений с  $\tau_i < \tau_v$ . Отметим следующее обстоятельство. С точки зрения влияния на фоточувствительность в неоднородном кристалле время жизни  $\tau_v$  имеет двойную роль: с одной стороны, его увеличение повышает фоточувствительность материала матрицы, с другой — приводит к росту  $L_D = \sqrt{D\tau_v}$  и соответственно эффективных геометрических размеров включений (а это, для случая рекомбинационно-активных включений, действует в противоположном направлении — в сторону уменьшения фоточувствительности образца (1)). При уменьшении  $\tau_v$ , наоборот — фоточувствительность материала матрицы падает, но уменьшается и влияние на нее рекомбинационно-активных включений, что в целом может приводить к “фотоочувствлению” образца. В зависимостях  $U_c(T)$  и  $\tau_{эф}(T)$  в области примесной проводимости это приводит к особенностям, связанным со специфической зависимостью  $\tau_v(T)$  для доминирующей в КРТ с  $x = 0,2$  межзонной ударной рекомбинации, к которой следует, в первую очередь, отнести активацию  $\tau_v$  с ростом  $T$  в области примесной проводимости, связанную с положительным температурным коэффициентом изменения  $E_g - \alpha$  для  $x \leq 0,5$  и, следо-

вательно, уменьшением скорости оже-процесса при постоянном значении  $n_0$ . Выражение для  $\tau_v$  в материале  $n$ -типа может быть записано следующим образом:

$$\tau_v = \frac{2\tau_{Ai}}{v_n^2 + 1}, \quad v_n = \frac{n_0}{n_i} > 1, \quad (2)$$

где  $\tau_{Ai}$  — время жизни в собственном материале;  
 $n_i$  — собственная концентрация носителей;  
 $v_n$  — отражает уровень легирования материала.

С повышением  $T$  и переходом в область собственной проводимости величины  $\tau_v$  и  $\tau_i$  сближаются, что обуславливает эффект относительного коротковолнового очувствления и выравнивание спектральной характеристики ФП при нагревании. Небольшие флуктуации спектральной характеристики сохраняются, если включения связаны с флуктуациями состава, например для  $x_i \geq x_v$ , и время жизни для них, в том числе в области собственной проводимости, отличается от матричного.

На рис. 4 представлен расчет (по выражению (1)) температурных зависимостей  $\tau_{эф}(T)$  для кристаллов КРТ ( $x = 0,21$ ) с  $n_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и различной концентрацией включений  $N_i$  ( $r_c = 10^{-3} \text{ см}$ ,  $x_i = 0,16$ ) с учетом температурных зависимостей  $\tau_v$ ,  $\tau_i$ ,  $L_{эф}$ ,  $\mu_D$ . С ростом  $N_i$  степень влияния включений на  $\tau_{эф}$  и немонотонный рельеф  $N$ -образного характера  $\tau_{эф}(T)$  возрастают. Отметим удовлетворительное соответствие расчетов приведенным рассуждениям и экспериментальным данным, что может свидетельствовать о справедливости принятой модели температурной зависимости ФП кристаллов с фотоактивными включениями.

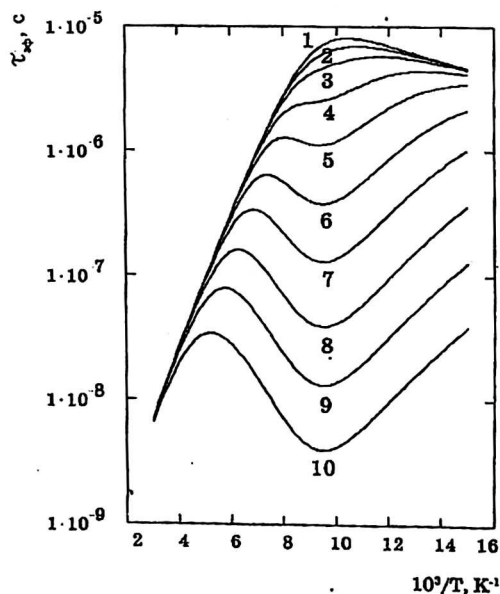


Рис. 4. Расчет зависимостей  $\tau_{эф}(T)$  по (1) для кристаллов с рекомбинационно-активными включениями для параметров матрицы и включений:

$x_v = 0,21$ ,  $n_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $x_i = 0,16$ ,  
 $r_c = 10^{-3} \text{ см}$ ,  $N_i, \text{ см}^{-3}$ : 1 — 0; 2 —  $10^2$ ; 3 —  $3 \cdot 10^2$ ;  
 4 —  $10^3$ ; 5 —  $3 \cdot 10^3$ ; 6 —  $10^4$ ; 7 —  $3 \cdot 10^4$ ; 8 —  $10^5$ ;  
 9 —  $3 \cdot 10^5$ ; 10 —  $10^6$

### Выводы

1. Обнаружен процесс деградации во времени кристаллов КРТ  $n$ -типа, обусловленный диффузией надстехиометрической ртути в область протяженных дефектов структуры с образованием насыщенных ртутью узкозонных рекомбинационно-активных областей.

2. Обнаружен немонотонный характер спектральных характеристик ФП неоднородных кристаллов КРТ. На основе анализа фотоактивности широко- и узкозонных включений показано, что дополнительные максимумы в области фундаментального поглощения и его длинноволнового края обусловлены инжекционной активностью широко- и узкозонных включений.

3. Установлено, что  $N$ -образный характер температурных зависимостей ФП неоднородных кристаллов обусловлен изменяющимися при изменении температуры параметрами инжекционно-рекомбинационной активности и эффективными геометрическими рекомбинационными размерами включений.

### Л и т е р а т у р а

1. Власенко А. И., Гаврилюк Ю. Н., Латуца В. З., Любченко А. В., Сальков Е. А. Время жизни в кристаллах  $CdHgTe$ , ограниченное флуктуациями состава и выделениями второй фазы//Письма ЖТФ. 1979. Т. 5. № 16. С. 1013—1017.
2. Власенко А. И., Любченко А. В., Сальков Е. А. Рекомбинация в кристаллах  $Cd_xHg_{1-x}Te$   $n$ -типа при поверхностном возбуждении//Украинский физический журнал. 1980. Т. 25. № 3. С. 434—441.
3. Власенко А. И., Мацас Е. П., Любченко А. В., Сальков Е. А., Саченко А. В. Влияние обработки поверхности на спектральное распределение фоточувствительности кристаллов  $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. 1981. № 33. С. 67—73.
4. Крыштаб Т. Г., Раренко И. М., Гаврилюк Ю. Н., Даченко Л. И., Любченко А. В. О связи структурной и химической неоднородности монокристаллов  $Cd_xHg_{1-x}Te$ //Украинский физический журнал. 1980. Т. 25. № 2. С. 296—401.
5. Вирт И. С., Григорьев Н. Н., Любченко А. В. и др. Влияние локальных структурных нарушений поверхности на фоточувствительность кристаллов  $CdHgTe$  ( $x = 0,2$ )//Поверхность. 1988. № 4. С. 60—65.

## Photoconductivity of $n$ - $CdHgTe$ crystals with photoactive inclusions

A. I. Vlasenko, Z. K. Vlasenko

Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

*Electron microscopy and electron-probe methods have been used to study the topology of near-surface macroscopic defects in  $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $x \approx 0,2$ ) crystals. The formation of inclusion saturated with mercury or tellurium was observed in the region of the macroscopic defects. The analysis of the generation-recombination activity of both wide and narrow band gap inclusions in  $CdHgTe$  matrix has been carried out. Temperature dependencies of life time  $\tau$  and spectral characteristics of photoconductivity for  $Cd_xHg_{1-x}Te$  crystals ( $x = 0,2$ ) with photoactive inclusions were investigated. It was shown, that in  $N$ -type character of effective life time temperature dependencies in nonhomogeneous crystals, is determined by the interband impact mechanism of recombination with changing effective geometrical sizes of recombination active regions under temperature increase.*