

УДК: 621.315.592; 535.37

ВЛИЯНИЕ СВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ CdTe:Cl ПРИ $T = 2$ К

С. И. Будзуляк¹, Н. Д. Вахняк¹, Л. А. Демчина¹, Д. В. Корбутяк¹, Р. В. Конакова¹,
А. П. Лоцько¹, О. Б. Охрименко¹, Р. А. Редько¹, Н. И. Березовская², Ю. В. Быков³,
С. В. Егоров³, А. Г. Еремеев³

¹Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины,
Киев, Украина,

²Физический факультет Киевского национального университета им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина,

³Институт прикладной физики РАН Нижний Новгород,
Россия

Поступила в редакцию 19.01.2016

Проведенные исследования спектров низкотемпературной ($T = 2$ К) фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов CdTe: Cl в зависимости от дозы СВЧ-облучения (частота 24 ГГц) показали, что при длительности облучения до $t = 10$ с наблюдается эффект малых доз с соответствующим ростом интенсивности ФЛ всех полос. Облучение образцов в интервале от 10 с до 60 с приводит к сложным изменениям в спектрах ФЛ, вызванных генерацией как излучательных, так и безызлучательных центров. Вследствие СВЧ-облучения продолжительностью 120 с в монокристаллах CdTe:Cl формируются безызлучательные центры дефектного происхождения, что отображается в существенном уменьшении интенсивности ФЛ.

Ключевые слова: фотолюминесценция, СВЧ-облучение, теллурид кадмия.

ВПЛИВ НВЧ-ОПРОМІНЕННЯ НА СПЕКТРИ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe:Cl ПРИ $T = 2$ К

С. И. Будзуляк, Н. Д. Вахняк, Л. А. Демчина, Д. В. Корбутяк, Р. В. Конакова,
А. П. Лоцько, О. Б. Охрименко, Р. А. Редько, Н. И. Березовська, Ю. В. Биков,
С. В. Егоров, А. Г. Еремеев

Проведені дослідження спектрів низкотемпературної ($T = 2$ К) фотолюмінесценції (ФЛ) монокристалів CdTe:Cl в залежності від дози НВЧ-опромінення (частота 24 ГГц) показали, що при тривалості опромінення до $t = 10$ с спостерігається ефект малих доз з відповідним ростом інтенсивності ФЛ усіх смуг. Опромінювання зразків в інтервалі від 10 с до 60 с призводить до складних змін в спектрах ФЛ, викликаних генерацією як випромінювальних, так і безвипромінювальних центрів. Внаслідок НВЧ-опромінення тривалістю 120 с в монокристалах CdTe:Cl формуються безвипромінювальні центри дефектного походження, що відображається в суттєвому зменшенні інтенсивності ФЛ.

Ключові слова: фотолюмінесценція, НВЧ-опромінення, телурид кадмію.

EFFECT OF MICROWAVE IRRADIATION ON PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF CdTe:Cl SINGLE CRYSTALS AT $T = 2$ K

S. I. Budzulyak, N. D. Vakhnyak, L. A. Demchina, D. V. Korbutyak, R. V. Konakova,
A. P. Lotsko, O. B. Okhrimenko, R. A. Red'ko, N. I. Berezovskaya, Yu. V. Bykov,
S. V. Egorov, A. G. Ereemeev

The measurements of low temperature ($T = 2$ K) photoluminescence (PL) spectra of single crystals of CdTe: Cl, depending on the dose of microwave irradiation (at 24 GHz) were carried out. It was obtained that the effect of small doses was observed at exposure time up to $t = 10$ s. Corresponding increase of the photoluminescence intensity of all observed bands was detected. The irradiation of the samples in the range of 10 to 60 s leads to complex changes in PL spectra caused by the generation of both radiative and non-radiative centers. Non-radiative centers of defective origin in CdTe:Cl single crystals were formed due to microwave irradiation during 120 s, that results in a substantial decrease of the PL intensity.

Keywords: photoluminescence, SHF irradiation, cadmium telluride.

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия, легированный примесью хлора (CdTe:Cl) является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления высокочувствительных неохлаждаемых детекторов X- и γ -излучения [1]. Хотя атомы хлора являются донорными центрами в CdTe, их действие компенсируется акцепторными комплексами ($V_{Cd}-Cl_{Te}$), в результате чего образуется компенсированный высокоомный ($\rho = 10^8-10^9$ Ом·см) материал с достаточно большой подвижностью электронов ($\mu_e \sim 10^3$ см²/В·с) и дырок ($\mu_h \sim 10^2$ см²/В·с). Монокристаллы CdTe:Cl используются для изготовления детекторов ионизирующего излучения достаточно давно, однако целый ряд проблем, связанных со стабильностью (радиационной, термической и т. д.) этого материала в процессе эксплуатации, остаются нерешенными. Поэтому до сих пор актуальной задачей является изучение трансформации примесно-дефектных комплексов в CdTe:Cl под воздействием внешних факторов.

В последние годы большое внимание уделяется установлению механизмов эволюции физических свойств полупроводников под действием различных доз СВЧ-облучения [2–10]. При этом важно отметить, что трансформация дефектной структуры полупроводника под влиянием атермического СВЧ-облучения существенно зависит от структурно-дефектного состояния материала в исходном состоянии.

В работе [11] проведены исследования влияния СВЧ-облучения (частота 2,45 ГГц, мощность 7,5 Вт/см²) на спектры ФЛ CdTe:Cl при $T = 5$ К. Установлено, что микроволновое облучение монокристаллов CdTe:Cl приводит к активации центров Cl_{Te} , что сопровождается увеличением интенсивности линии экситонов, связанных на донорных центрах Cl_{Te} . Кроме того, обнаружен эффект малых доз, который заключается в значительном увеличении интегральной интенсивности ФЛ CdTe:Cl при малых дозах СВЧ-облучения ($t = 30$ с).

В данной работе приведены результаты исследований влияния СВЧ-облучения CdTe:Cl (частота 24 ГГц, мощность 1,5 Вт/см²) на спектры низкотемпературной

($T = 2$ К) ФЛ. Проанализированы особенности трансформации примесно-дефектных комплексов в CdTe:Cl в результате такой обработки по сравнению с СВЧ-облучением на частоте 2,45 ГГц.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые монокристаллы CdTe были выращены методом Бриджмена, легирование хлором осуществлялось во время выращивания. С этой целью ампулы из карбонированного кварца диаметром 15 мм заполняли синтезированным теллуридом кадмия (предварительно очищенным методом вертикальной зонной плавки) и заранее определенным количеством соли CdCl₂. Перед началом выращивания ампула с расплавом выдерживалась в диапазоне плато температур ($T = 1390$ К) трубчатой печи в течение 4 ч и потом опускалась вниз через температурный градиент 10–12 К/см со скоростью 4,8 мм/ч. На конечной стадии процесса выращивания ампула охлаждалась, опускаясь через температурный градиент 50 К/см. Концентрация введенной легирующей примеси хлора в выращенных кристаллах составляла $N_{Cl} = 5 \times 10^{19}$ см⁻³.

СВЧ-облучение монокристаллов CdTe:Cl проводилось в гиротронном комплексе для микроволновой обработки материалов при частоте 24 ГГц. Для обеспечения в камере интенсивности 1,5 Вт/см² выходная мощность составляла 150 Вт. Полное время экспозиции набиралось временными интервалами облучения по 10 с с промежутками между облучениями 3 минуты. Измерения показали, что в каждом процессе облучения изменение температуры не превышало 2 °С по сравнению с начальной температурой образца. Для исследований люминесцентных свойств использовались монокристаллы CdTe:Cl, облученные при различных экспозициях: 5, 10, 60 и 120 с. После каждого сеанса облучения измерялись спектры ФЛ. Затем образцы подвергались дополнительному облучению, чтобы достичь следующей заданной дозы.

Спектры ФЛ монокристаллов CdTe:Cl измерялись при температуре 2 К, достигаемой откачкой паров гелия в криостате, с помощью компьютеризированной

установки на базе монохроматора МДР-3 (обратная линейная дисперсия 2,6 нм/мм). В качестве источника возбуждающего излучения использовался непрерывный аргоновый лазер Ar^+ с длиной волны 514,5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры ФЛ монокристаллов CdTe:Cl измеренные при $T = 2$ К, в зависимости от дозы СВЧ-облучения (продолжительность облучения $t = 5–120$ с). Исходный спектр ФЛ практически идентичен спектру, полученному после СВЧ-облучения в течение 5 с и на рисунке не показан. Как видно из рис. 1, зависимость интенсивности ФЛ от дозы СВЧ-излучения носит немонотонный характер. Очевидно, что трансформация спектра ФЛ CdTe:Cl в зависимости от дозы СВЧ-излучения является отражением трансформации излучающих центров, ответственных за отдельные полосы ФЛ.

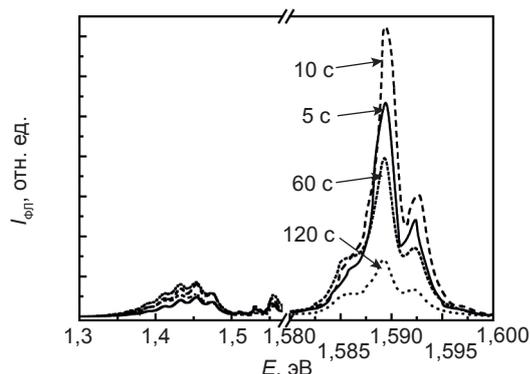


Рис. 1. Спектры низкотемпературной фотолюминесценции монокристаллов CdTe:Cl в зависимости от продолжительности СВЧ-обработки

Для проведения анализа влияния СВЧ-облучения на трансформацию примесно-дефектных комплексов в CdTe:Cl, следует принять во внимание, что в результате такой обработки происходит геттерирование безызлучательных центров к поверхности кристалла или к границам разделения с микровключениями и является проявлением так называемого эффекта малых доз [11]. Кроме того, в зависимости от дозы СВЧ-излучения, возможна генерация как излучательных, так и безызлучательных центров.

Зависимость интегральной интенсивности ФЛ CdTe:Cl от дозы СВЧ-излучения (рис. 2)

показывает, что при малых дозах (продолжительностью до 10 с) растет интенсивность всех полос ФЛ и является результатом проявления эффекта малых доз [11].

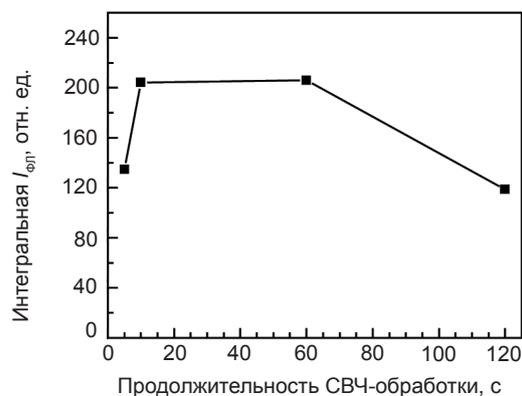


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции монокристаллов CdTe:Cl от продолжительности СВЧ-обработки

Отличие заключается в том, что в работе [11] частота СВЧ-облучения монокристаллов CdTe:Cl составляла 2,45 ГГц и при времени облучения до 10 с наблюдалось падение интенсивности ФЛ в результате генерации безызлучательных центров, а эффект малых доз (рост интенсивности ФЛ) наблюдался при больших дозах (до $t = 30$ с). В нашем случае частота СВЧ-облучения CdTe:Cl составляла 24 ГГц и эффект малых доз наблюдался при меньших временах экспозиции (до $t = 10$ с), а тушения ФЛ (генерации безызлучательных центров) при таких дозах не наблюдалось.

Для более детального анализа трансформации спектров ФЛ CdTe:Cl под действием СВЧ-облучения рассмотрим 3 части спектра ФЛ: экситонную область ($E \approx 1,58–1,60$ эВ), область краевой ФЛ ($E \approx 1,50–1,58$ эВ) и область донорно-акцепторной ФЛ ($E \approx 1,30–1,50$ эВ).

Экситонная область. На рис. 3 приведены линии ФЛ связанных экситонов в CdTe:Cl при различных дозах СВЧ-облучения. Природа этих линий описана в литературе (см., например [11]): (D^0, X) — линии ФЛ экситонов, связанных на донорных центрах (Cd_{Te}); G — линия экситонов, связанных на акцепторных комплексах ($V_{Cd}-2Cl_{Te}$); (A^0, X) — линии ФЛ экситонов, связанных на изолированных вакансиях кадмия (V_{Cd}) либо на неконтролируемых

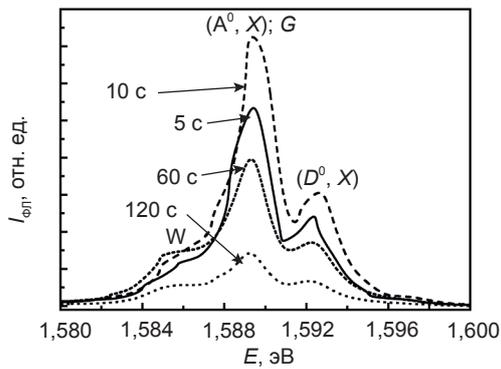


Рис. 3. Спектры экситонной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl после СВЧ-обработки.

акцепторных центрах (на рис. 3 линии G и (A^0, X) не разделяются); W — линия экситонов, связанных на акцепторных комплексах $(V_{Cd}-Cl_{Te})$. Рассмотрим эволюцию линий ФЛ связанных экситонов по мере роста дозы СВЧ-излучения. При низких дозах СВЧ-облучения ($t = 10$ с) происходит существенный рост интенсивности всех экситонных линий ФЛ по сравнению с интенсивностью линий зафиксированных при продолжительности СВЧ-облучения $t = 5$ с. Как известно, интенсивность экситонных линий ФЛ существенно зависит от безызлучательных потерь и является своеобразным индикатором кристаллического совершенства материала и наличия центров безызлучательной рекомбинации. Таким образом, полученный результат подтверждает сделанный выше вывод об обнаруженном нами эффекте малых доз при СВЧ-облучении частотой 24 ГГц продолжительностью $t = 10$ с монокристаллов CdTe:Cl. Дальнейшее увеличение дозы СВЧ-облучения (длительность $t = 60$ с) приводит к тушению интенсивности всех экситонных линий ФЛ кроме W -линии, что может быть следствием распада некоторых комплексов $(V_{Cd}-2Cl_{Te})$ с последующим образованием $(V_{Cd}-Cl_{Te})$ комплексов и одновременной генерации при таких дозах безызлучательных центров рекомбинации. При больших дозах СВЧ-облучения ($t = 120$ с) генерация безызлучательных центров является преобладающей. Графически, немонотонная дозовая зависимость интегральной интенсивности экситонной ФЛ представлена на рис. 4.

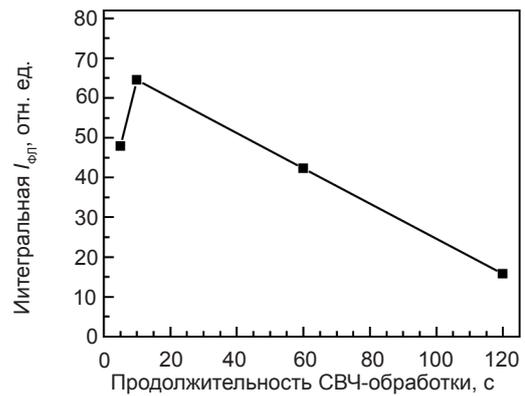


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности экситонной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl от продолжительности СВЧ-обработки

Область краевой ФЛ. В краевой области спектра ФЛ CdTe:Cl наблюдаются две полосы $(D-A)$ и $(e-A)$ (в большинстве случаев они не разделяются) и их ЛО-фонные повторения (рис. 5). $(D-A)$ -полоса обусловлена переходами электронов с донорного уровня (Cd_{Te}) на

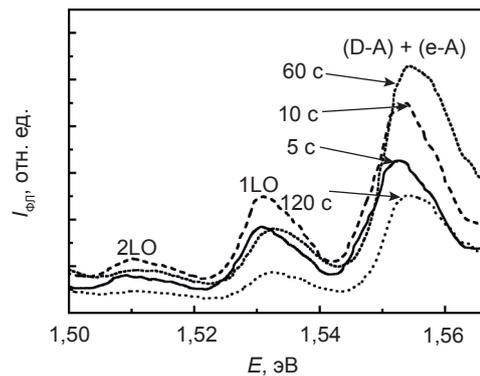


Рис. 5. Спектры краевой ФЛ монокристаллов CdTe:Cl после СВЧ-обработки

акцептор; $(e-A)$ -переходами электронов из зоны проводимости на акцептор. Акцептором в данном случае служит один и тот же центр — изолированная вакансия кадмия (V_{Cd}) . Характерной особенностью воздействия СВЧ-излучения на интенсивность полос краевой ФЛ является ее рост при увеличении дозы облучения с 10 с до 60 с (рис. 6). Можно допустить, что рост интенсивности краевой ФЛ при СВЧ-облучении продолжительностью 10 с вызвано эффектом малых доз, как и в случае экситонной ФЛ. В то же время рост интенсивности краевой ФЛ при облучении продолжительностью 60 с свидетельствует о том, что в этом случае проявляются два конкурирующих механизма: генерация безызлучательных центров, приводящая к тушению ФЛ

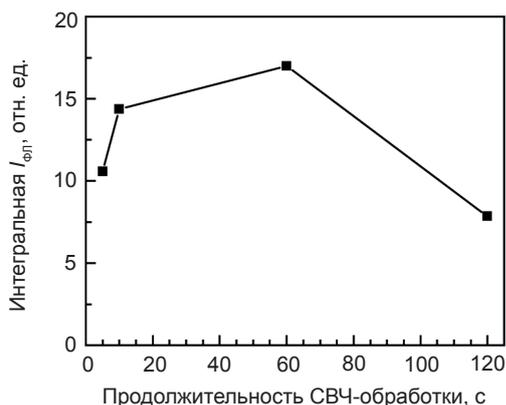


Рис 6. Зависимость интегральной интенсивности краевой ФЛ монокристаллов CdTe:Cl от продолжительности СВЧ-обработки

и фиксируется экситонным спектром и генерация изолированных вакансий кадмия, ведущая к росту интенсивности ФЛ. Причем последний механизм является преобладающим для краевой ФЛ при СВЧ-облучении продолжительностью 60 с. Дальнейшее увеличение дозы облучения до $t = 120$ с приводит к преобладающей генерации безызлучательных центров и соответствующего тушения интенсивности краевой ФЛ.

Область донорно-акцепторной ФЛ. Характерной особенностью ФЛ в этой области является полоса донорно-акцепторных переходов (DAP) с достаточно интенсивными LO-фононными повторениями (рис. 7). В этих переходах донорами выступают Cl_{Te} , акцепторами — $(V_{Cd}-Cl_{Te})$. Кроме того, с высокоэнергетической стороны от полосы DAP проявляется так называемая Y-полоса, обусловленная излучательной аннигиляцией экситонов, локализованных на дислокациях [12]. Следует отметить, что в достаточно совершенных кристаллах CdTe:Cl Y-полоса

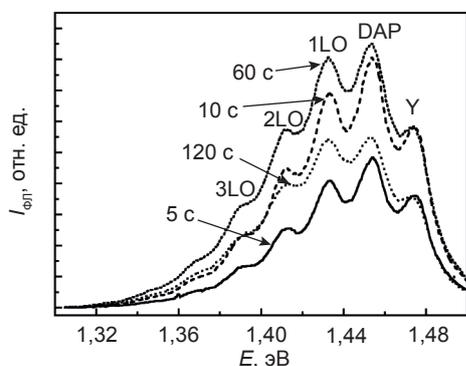


Рис. 7. Спектры донорно-акцепторной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl после СВЧ-обработки

не проявляется. В зависимости донорно-акцепторной фотолюминесценции от дозы СВЧ-облучения, как и в случае краевой ФЛ при воздействии СВЧ-облучения на образец в течение 10 с, наблюдается рост интенсивности ФЛ, что обусловлено эффектом малых доз, как и в [11]. Слабый рост интенсивности ФЛ DAP при увеличении дозы СВЧ-излучения ($t = 60$ с) означает, что генерация излучающих комплексов $(V_{Cd}-Cl_{Te})$ является преобладающей и интегральная интенсивность ФЛ растет (рис. 8). Однако при СВЧ-облучении продолжительностью 120 с, как и в случае краевой ФЛ, преобладает генерация безызлучательных центров дефектного происхождения, и поэтому интенсивность ФЛ DAP существенно уменьшается.

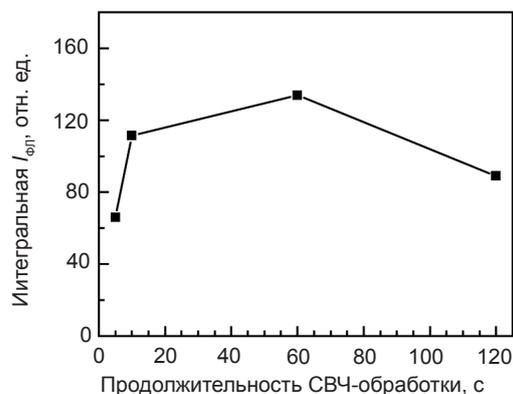


Рис. 8. Зависимость интегральной интенсивности донорно-акцепторной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl от продолжительности СВЧ-обработки

ВЫВОДЫ

На основе анализа спектров низкотемпературной ($T = 2$ K) ФЛ монокристаллов CdTe:Cl в зависимости от дозы СВЧ-излучения частотой 24 ГГц, можно сделать следующие заключения о природе трансформации примесно-дефектных комплексов в результате такой обработки:

1. Обнаружен эффект малых доз при СВЧ-облучении монокристаллов CdTe:Cl, который проявляется в росте интенсивности всех полос ФЛ. Данный эффект наступает при обработке продолжительностью 10 с, в то время как при использовании излучения с частотой 2,45 ГГц он наблюдался при 30 с облучении [11].

2. При облучении CdTe:Cl в течение 60 с генерируются как безызлучательные центры,

так и центры, ответственные за краевую и донорно-акцепторную ФЛ (V_{cd} , $(V_{cd}-2Cl_{Te})$).

3. При облучении CdTe:Cl достаточно большими дозами ($t = 120$ с) преобладающей является генерация безызлучательных центров дефектного происхождения, что приводит к существенному падению интенсивности ФЛ во всех рассматриваемых областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корбутяк Д. В., Мельничук С. В., Корбут Е. В., Борисюк М. М. Теллурид кадмия: примесно-дефектные состояния и детекторные свойства. — К.: «Иван Федоров», 2000. — 198 с.
2. Takanashi T., Watanabe S. Recent Progress in CdTe and CdZnTe detectors // IEEE Trans. Nucl. Sci. — 2001. — Vol. 48, No. 4. — P. 950–959.
3. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E., Mancini A. M., Zappettini A., Ubertini P. Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications // Sensors. — 2009. — Vol. 9, No. 5. — P. 3491–3526.
4. Takahashi T., Watanabe S., Ishikawa S. High-Resolution CdTe Detectors and Application to Gamma-Ray Imaging // Chapter 8, Semiconductor Radiation Detection Systems, edited by Krzysztof Iniewski. CRC Press. Boca Raton-London-New York, 2010. — P. 171–192.
5. Alford T. L., Thompson D. C., Mayer J. W., Theodore N. D. Dopant activation in ion implanted silicon by microwave annealing // J. Appl. Phys. — 2009. — Vol. 106, No. 11. — P. 114902 p.
6. Lee Y. -J., Cho Ta. -C., Chuang S. -S., Hsueh Fu-K., Lu Yu. -L., Sung Po-J., Chen H. -C., Current M. I., Tseng T. -Y., Chao T. -S., Hu C., Yang Fu-L. Low-temperature microwave annealing processes for future IC fabrication — a review // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2014. — Vol. 61, No. 3. — P. 651–665.
7. Hsueh Fu-K., Lee Y. -J., Wu C. -Yi. Microwave activation annealing process // United States Pat. Appl. Publ. US2010/0120263 A1, 2010.
8. Yoshino K., Miyano K., Aoyama T. Method of fabricating semiconductor device // US Patent US8426285 B2, 2013.
9. Aoyama T., Miyano K. Manufacturing method of semiconductor device // US Patent US8552411 B2, 2013.
10. Ермолович И. Б., Миленин Г. В., Миленин В. В., Конакова Р. В., Редько Р. А. Об особенностях модификации дефектной структуры в бинарных полупроводниках под действием микроволнового облучения // ЖТФ. — 2007. — Т. 77, № 9. — С. 71–75.
11. Корбутяк Д. В., Лоцько О. П., Вахняк Н. Д., Конакова Р. В., Миленин В. В., Редько Р. А. Влияние СВЧ-облучения на фотолюминесценцию связанных экситонов в монокристаллах CdTe:Cl // ФТП. — 2011. — Т. 45, № 9. — С. 1175–1181.
12. Shin H. -Y., Sun C. -Y. Photoluminescence spectra of Cl-doped CdTe crystals // J. Cryst. Growth. — 1998. — Vol. 186, No. 3. — P. 354–361.

LITERATURA

1. Korbutyak D. V., Mel' nichuk S. V., Korbut E. V., Borisyuk M. M. Cadmium Telluride: Impurity States and Detector Performance. — К.: «Ivan Fedorov», 2000. — 198 p.
2. Takanashi T., Watanabe S. Recent Progress in CdTe and CdZnTe detectors // IEEE Trans. Nucl. Sci. — 2001. — Vol. 48, No. 4. — P. 950–959.
3. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E., Mancini A. M., Zappettini A., Ubertini P. Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications // Sensors. — 2009. — Vol. 9, No. 5. — P. 3491–3526.
4. Takahashi T., Watanabe S., Ishikawa S. High-Resolution CdTe Detectors and Application to Gamma-Ray Imaging // Chapter 8, Semiconductor Radiation Detection Systems, edited by Krzysztof Iniewski. CRC Press. Boca Raton-London-New York, 2010. — P. 171–192.
5. Alford T. L., Thompson D. C., Mayer J. W., Theodore N. D. Dopant activation in ion implanted silicon by microwave annealing // J. Appl. Phys. — 2009. — Vol. 106, No. 11. — P. 114902 p.
6. Lee Y. -J., Cho Ta-C., Chuang S. -S., Hsueh Fu-K., Lu Yu-L., Sung Po-J., Chen H-C., Current M. I., Tseng T. -Y., Chao T. -S., Hu C., Yang Fu-L. Low-temperature microwave annealing processes for future IC fabrication —

- a review // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2014. — Vol. 61, No. 3. — P. 651–665.
7. Hsueh Fu-K., Lee Y. -J., Wu C. -Yi. Microwave activation annealing process // United States Pat. Appl. Publ. US2010/0120263 A1, 2010.
 8. Yoshino K., Miyano K., Aoyama T. Method of fabricating semiconductor device // US Patent US8426285 B2, 2013.
 9. Aoyama T., Miyano K. Manufacturing method of semiconductor device // US Patent US8552411 B2, 2013.
 10. Ermolovich I. B., Milenin G. V., Milenin V. V., Konakova R. V., Red'ko R. A. Modification of the defect structure in binary semiconductors under the action of microwave radiation // Technical Physics. — 2007. — Vol. 52, No. 9. — P. 1173–1177.
 11. Korbutyak D. V., Lotsko A. P., Vakhnyak N. D., Demchina 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. 45, No. 9. — P.1133–1139.
 12. Shin H. -Y., Sun C. -Y. Photoluminescence spectra of Cl-doped CdTe crystals // J. Cryst. Growth. — 1998. — Vol. 186, No. 3. — P. 354–361.