Состояние поверхности поликристаллических слоев CdTe, облученных импульсным лазерным излучением

© А. Байдуллаева[¶], А.И. Власенко, П.Е. Мозоль, А.Б. Смирнов

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 6 декабря 2000 г. Принята к печати 6 декабря 2000 г.)

Исследованы оже-спектры, электронно-микроскопические изображения, карты-распределения химических элементов по поверхности поликристаллических слоев CdTe до и после облучения импульсами лазерного излучения модулированной добротности длительностью $2 \cdot 10^{-8}$ с и плотностью энергии ниже порога разрушения или плавления материала. Показано, что лазерное облучение поликристаллических слоев: очищает поверхность от областей с диэлектрической фазой; приводит к модификации поверхности, сопровождающейся изменением стехиометрии на глубине ~ 3 мкм. После удаления этого слоя происходит улучшение однородности поверхности поликристиллических слоев. Оценена глубина проникновения атомов углерода в поликристаллический слой. Показано влияние изменения стехиометрии поверхности после лазерного облучения на фотоэлектрические свойства поликристаллических слоев CdTe.

Поликристаллические слои CdTe широко используются в качестве буфера при эпитаксиальном выращивании пленок твердых растворов CdHgTe, а также при изготовлении солнечных элементов и детекторов рентгеновского и гамма-излучения. При практическом использовании этих приборов весьма важна их стабильность при длительной работе, которая существенным образом зависит от состояния поверхности материала. В связи с этим возрастают требования к качеству обработки и контролю поверхности. С другой стороны, исследование состояния поверхности поликристаллических слоев CdTe представляет большой интерес для понимания физических и химических процессов, происходящих на границах зерен при обработке материала [1,2].

В настоящей работе исследованы поверхности облученных лазерным излучением поликристаллических слоев CdTe методом оже-спектроскопии. Одновременно исследовалось влияние обработки поверхности на спектральные зависимости фотопроводимости исследуемых слоев.

Поликристаллические слои теллурида кадмия получали в вакууме из молекулярного пучка на прогреваемых до 670 К сапфировых подложках. Толщина полученных слоев составляла ~ 100 мкм; размер зерен — ~ 40–120 мкм, который определяли методом электронной микроскопии.

Образцы облучали импульсами излучения рубинового лазера модулированной добротности длительностью 20 нс и плотностью мощности излучения, близкой к порогу разрушения или плавления материала.

Исходный и облученный образцы помещали в вакуумную камеру ($p = 10^{-11}$ мм рт.ст.) оже-электронного микроскопа типа PHI-670 Nanoprobe (США). Диаметр зондирующего электронного пучка составлял ~ 10 нм. Пучок электронов с энергией 10 кэВ и током $2 \cdot 10^{-8}$ А направлялся по нормали к поверхности образца. Глубина выхода оже-электронов составляла ~ 20 Å. Перед исследованием поверхность образцов подвергали очистке методом ионного травления на глубину ~0.1 мкм. Травление образца ионами аргона происходило со скоростью 38 нм/мин. При этом давление в вакуумной камере составляло ~ 10^{-9} мм рт.ст. Исследование химического состава поверхности образцов осуществляли как локально, так и сканированием по поверхности (карта-распределение химических элементов по поверхности; разрешительная способность ~2 мкм).

На рис. 1 представлены растровые электронно-микроскопические изображения поверхности исходного (а) и облученного (b) поликристаллических слоев CdTe импульсами излучения рубинового лазера. Поверхность зерен облученного образца (рис. 1, b) является "рыхлой", а границы зерен менее четкие, чем в случае исходного образца (рис. 1, a). Очевидно, что облучение поликристаллических слоев импульсами излучения рубинового лазера наносекундной длительности с плотностью мощности близкой к той, которая вызывает плавление материала, приводит к изменению рельефа поверхности зерен и межзеренных границ вследствие испарения или отрывания (вырывания) элементов (осколков, сегментов) из поверхности зерен и распыления этих осколков по поверхности поликристаллических слоев. После стравливания слоя ~ 3 мкм методом ионного травления границы зерен приобретают более четкую форму, а поверхность зерен становится менее "рыхлой" (рис. 1, c). Вполне возможно, что удаление поверхностного слоя облученного образца до определенной глубины приведет к такому же, как в исходном образце, рельефу поверхности (рис. 1, *d*).

Были изучены карты-распределения химических элементов по поверхности исходного (рис. 1, a, c) и облученного (рис. 1, b, d) поликристаллических слоев CdTe. Контрастные компьютерные изображения оже-спектров представляют собой карты-распределения химических элементов по поверхности образца. При анализе этих изображений карты-распределения присутствующих на поверхности слоя химических элементов обозначались

[¶] E-mail: baidulla@class.semicond.kiev.ua



Рис. 1. Изображение поверхности в растровом электронном микроскопе и карты-распределения по поверхности химических элементов исходного (a, c) и облученного (b, d) поликристаллического слоя CdTe $(c \, u \, d -$ после ионного травления ~ 3 мкм слоя).

нами условными цветами, которые заменялись цифрами: Те — (1), Cd — (2), стехиометрический состав поверхности — (3), диэлектрические фазы — (4), углерод — (5).

Как видно из рис. 1, а, ближе к краям зерен наблюдаются области, обогащенные теллуром (1). Скопления кадмия (2) находится, в основном, на межзеренной границе и в углублениях на самом зерне. Области повышенной дефектности могут быть стоками для атомов кадмия. Области, обозначенные на карте цифрой (4), свидетельствуют о большом заряде на поверхности и могут быть связаны с образованием диэлектрической формы (возможно, окислы), что свидетельствует о неоднородности исходного поликристаллического слоя. Условие проведения эксперимента не позволили определить химический состав областей с большим зарядом на поверхности. После удаления слоя толщиной около 3 мкм с поверхности исходного образца заметно улучшается стехиометрия состава образца (рис. 1, c). Однако ближе к межзеренной границе существуют области поверхности кристаллитов, обогащенные теллуром (1), а также небольшие скопления кадмия (2). Резкое уменьшение концентрации кадмия в скоплениях, расположенных вблизи межзеренных границ, может быть связано, как с удалением слоя Cd вследствие ионного травления, так и с невозможностью зафиксировать его из-за большой зарядки поверхности. При этом площадь областей, связанных с образованием диэлектрической фазы (4), уменьшается.

На поверхности поликристаллических слоев СdTe, облученных лазерным излучением, образуется ярко выраженная пленка теллура (1) (см. рис. 1, b). Это свидетельствует о том, что под действием мощного лазерного излучения испарение или вырывание атомов кадмия с поверхности поликристаллического слоя происходит интенсивнее, чем атомов теллура. В основном кадмий (2) находится на межзеренных границах. Кроме того, Cd также может создавать скопления в порах, образованных лазерным облучением в зерне, и макрообласти (2). На поверхности облученного образца в немалом количестве присутствует углерод (5), причем он находится в основном недалеко от скоплений кадмия, т.е. в областях с повышенной дефектностью. Возможно, атомы углерода вжигаются лазерным облучением в приповерхностный слой поликристалла CdTe, а потом диффундируют на стоки. Более стехиометрическая картина, как и в случае исходного образца, наблюдается после удаления методом ионного травления слоя ~ 3 мкм с поверхности облученного образца, см. рис. 1, d, — фон, соответствующий цифре (3). Явное уменьшение (по сравнению с исходным образцом) областей с диэлектрической фазой



Рис. 2. a — оже-спектры поликристаллических слоев CdTe, снятых в зерне до (1) и после (2) облучения импульсами излучения рубинового лазера с плотностью энергии менее 0.16 Дж/см²; b — спектры фотопроводимости поликристаллического слоя CdTe до (1) и после лазерного облучения (2), а также после ионного травления \sim 3 мкм слоя (3).

на поверхности облученного образца свидетельствует об улучшении однородности облученного поликристаллического слоя CdTe.

На рис. 2, *а* приведены оже-спектры поверхности поликристаллических слоев, снятых в зерне до (кривая 1) и после (кривая 2) лазерного облучения с плотностью энергии, близкой к порогу плавления материала. Основные пики соответствуют теллуру и кадмию. Отношение амплитуды пиков Cd/Te = 0.9, что указывает на незначительное отклонение от стехиометрического состава поверхности исходного образца. На поверхности слоев присутствует небольшое количество углерода, хлора и индия. После облучения отношение амплитуды пиков Cd/Te = 0.75. Это свидетельствует об обогащении поверхности теллуром при лазерном облучении. Содержание индия, хлора и углерода на поверхности слоев увеличивается.

Оже-спектры исходных поликристаллических слоев CdTe, снятые на межзеренной границе, по основным пикам аналогичны снятым на зерне, а для спектров, снятых ближе к краям зерна, отношение амплитуд основных пиков Cd/Te = 0.8, что свидетельствует об обогащении теллуром края зерна. Наблюдается различие по содержанию хлора, индия и углерода в зерне, на межзеренной границе и ближе к краям зерна. Количество примесей в межзеренной границе чуть больше, чем в зерне и ближе к краям зерна. Изменения отношений амплитуд основных пиков и содержание примесей после облучения аналогичны изменениям, наблюдаемым в спектрах, снятых на зерне.

Исследовалось также влияние изменения состава поверхностного слоя CdTe на фотоэлектрические свойства образца. На рис. 2, b приведены спектры фотопроводимости поликристаллических слоев CdTe до (кривая 1) и после (кривые 2, 3) лазерного облучения. Облучение поликристаллических слоев CdTe с плотностью мощности лазерного облучения, близкой к порогу разрушения или плавления материала, приводит к увеличению фоточувствительности образцов (рис. 2, b, кривая 2). При этома наблюдается уменьшение сопротивления образцов в 10² раз. После смывки пленки Те в растворе 1% КОН в метаноле фоточувствительность падает, однако темновое и световое сопротивление образцов остаются в 10 раз меньшими, чем в исходных слоях. После стравливания слоя ~ 3 мкм методом ионного травления фоточувствительность образца уменьшается, но остается выше исходной (рис. 2, b, кривая 3). Рост фоточувствительности обусловлен образованием при лазерной обработке на поверхности поликристаллического слоя CdTe пленки Te и, следовательно, возникновением рекомбинационных барьеров, разделяющих неравновесные носители заряда [1,2]. Рост фоточувствительности после стравливания пленки Те, как было показано нами в работе [2], может быть связан как с увеличением концентрации r-центров, так и с увеличением концентрации глубоких уровней прилипания. Увеличение концентрации уровней прилипания, компенсирующих *r*-центры, может быть связано с образованием Cd_i или выходом из скоплений атомов хлора или индия, создающих мелкие водородоподобные донорные центры в CdTe [3]. Рост концентрации атомов хлора и индия после лазерного облучения подтверждается исследованием оже-спектров поверхности CdTe (см. рис. 2, *a*). Увеличение фоточувствительности после стравливания слоя ~ 3 мкм, возможно, связано как с ростом концентраций атомов хлора и индия, так и с улучшением однородности поверхности поликристаллических слоев при лазерном облучении.

Таким образом, полученные методом Оже экспериментальные результаты свидетельствуют, что лазерное облучение поликристаллических слоев CdTe очищает их поверхность от областей с диэлектрической фазой; происходит модификация поверхности, сопровождающаяся изменением стехиометрии на глубине ~ 3 мкм. После удаления этого слоя происходит улучшение однородности поверхности поликристаллических слоев. Резкое уменьшение, а местами и исчезновение углерода на поверхности облученного образца после удаления слоя ~ 3 мкм дает возможность оценить глубину проникновения атомов углерода (единицы микрон) в поликристаллический слой.

Список литературы

- А. Байдуллаева, А.И. Власенко, В.А. Гнатюк, Б.К. Даулетмуратов, П.Е. Мозоль. ФТП, 23, 56 (1993).
- [2] А. Байдуллаева, А.И. Власенко, А.В. Любченко, П.Е. Мозоль, А.В. Понедилок. Неорг. матер., 36, 1 (2000).
- [3] А. Байдуллаева, Н.Е. Корсунская, Б.Б. Джумаев, П.Е. Мозоль, Г. Гарядыев. УФЖ, 34, 1019 (1989).

Редактор Т.А. Полянская

The surface state of CdTe polycrystal layers irradiated by a pulse laser

A. Baidullaeva, A.I. Vlasenko, P.E. Mozol, A.B. Smirnov

Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian National Academy of Sciences, 03028 Kiev, the Ukraine

Abstract The Auger–spectra, electron microscopy images, as well as the cards of distribution of chemical elements over the surface of CdTe polycrystal layers were investigated before and after irradiation by a *Q*-switched laser pulses of nanosecond duration and energy density below the threshold of destruction or the material melting. It has been shown that the laser irradiation of polycrystal layers makes the surface free of regions with a dielectric phase and leads to modifications of surface subsequent changes of the stechiometry at depth of 3 μ m. The improvement of the surface homogeneity after extraction of those layers was observed. The depth of the penetration of carbon atoms in polycrystal layers was evaluated. The influence of stechiometry changes after laser irradiation on photoelectric properties of CdTe polycrystal layers was shown.