ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВІЗОЛЮЮЧИХ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe:Cl, ВИРОЩЕНИХ ІЗ ГАЗОВОЇ ФАЗИ

В. Д. Попович[1], Г. М. Григорович[2], Р. М. Пелещак[2], П. М. Ткачук[1]
[1] *Чернівецький національний університет імені Ю.Федьковича, вул. М. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна*
[2] *Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. І. Франка, 24, Дрогобич, 82100, Україна*

(Отримано 23 травня 2001 р.)

Описано парофазний метод отримання високоомних монокристалів CdTe:Cl. Подано результати дослідження фотолюмінесценції цих кристалів залежно від умісту леґуючої домішки у вихідному матеріялі. Вимірюванням електричних та фотоелектричних властивостей виявлено енерґетичне положення рівня, який визначає електропровідність одержаних монокристалів.

Ключові слова: телурид кадмію, газова фаза, хлор, енерґетичні рівні, фотопровідність, фотолюмінісценція.

PACS number(s): 73.61.Ga

I. ВСТУП

Останнім часом дуже зросла зацікавленість в отриманні структурно досконалих напівізолюючих монокристалів телуриду кадмію для створення на їхній основі детекторів γ-випромінювання та рентґенівських променів, які працюють при кімнатній температурі. Одним із методів одержання високоомного CdTe є його компенсуюче леґування в процесі вирощування. Як правило, леґуючим елементом виступає хлор. Завдяки явищу самокомпенсації [1, 2] досягається рівновага між концентраціями донорних та акцепторних рівнів, що робить матеріял напівізолюючим.

Для отримання високоомного CdTe:Cl великих розмірів найширше використовують методи вирощування з рідкої фази: різні модифікації методів Бріджмена [3, 4] і зонної плавки [5, 6]. Одержаний таким чином матеріял є високоомним (питомий опір ρ $>10^8$ Ом·см) і має хороші властивості переносу (добуток рухливости на час життя $\mu \cdot \tau = 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-3}$см^2/В для електронів та $10^{-5} \div 10^{-4}$ см^2/В для дірок). Проте однорідність та структурна досконалість (наявність двійників, мікротріщин) таких кристалів є ще недостатньою, що знижує вихід детекторного матеріялу.

З цієї точки зору прийнятнішими видаються методи вирощування з газової фази, які передбачають нижчу температуру росту. Нещодавно було здійснено спроби одержання напівізолюючого CdTe:Cl методом хемічних транспортних реакцій [7] і модифікованим методом Маркова [8].

У нашій роботі показано можливість отримання великих однорідних високоомних монокристалів CdTe:Cl методом сублімації у вакуумі та досліджено деякі їхні фізичні властивості.

II. ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛВ

Одержання кристалів включає два етапи: синтез хемічної сполуки (шихти) і безпосереднє формування монокристала. Це дає можливість на першому етапі підібрати умови для отримання однорідної за хемічним складом шихти, а на другому — звернути основну увагу на формування структурно досконалих монокристалів необхідного розміру.

Синтез шихти проводили у відкачаних до $p = 10^{-5}$ Тор кварцових ампулах. Як вихідні матеріяли використовували Cd і Te марки “Екстра” та попередньо обезводжену сіль $CdCl_2$. Відповідні наважки розраховували на підставі припущення, що атоми хлору займають у матриці CdTe місце атомів телуру. Відпаяну ампулу поміщали в горизонтальну двосекційну піч, де поступово нагрівали в безґрадієнтному режимі до температури на $5 \div 10$ °C вищої за температуру плавлення CdTe з одночасним обертанням із швидкістю 10 хв$^{-1}$. При цих умовах ампулу витримували протягом 12 годин, щоб відбувся повний синтез сполуки. Після цього температуру в печі понижували приблизно на 50 °C і між кінцями ампули встановлювався ґрадієнт у $20 \div 30$ °C. Такий режим приводив до інтенсивного переносу матеріялу через газову фазу в холоднішу частину ампули. Потім знак ґрадієнта змінювався на протилежний. Оскільки конвекційні потоки в газовій фазі при такому температурному режимі є дуже значними, а хлор — летким елементом, то після 2–3 повних переносів досягається майже рівномірний розподіл леґуючої домішки (Cl) за об’ємом шихти.

Якість синтезованого злитка шихти контролювали за її питомим опором, який визначали безконтактним методом за допомогою вимірювача добротности Е 9-4, використовуючи таке співвідношення [9]:

$$\rho = k\frac{Q_1 Q_2}{Q_1 - Q_2}\frac{fn^2R^4l}{L}, \qquad (1)$$

де ρ — питомий опір шихти (Ом·см); f — частота вимірювань (МГц); L — індуктивність котушки без злитка (мкГн); n — число витків на 1 см котушки (см$^{-1}$); R — радіус злитка (см); l — довжина злитка (см); Q_1 — добротність котушки на частоті f без злитка; Q_2 — добротність котушки на тій же частоті зі злитком усередині котушки; коефіцієнт $k = 1.945 \cdot 10^{-4}$.

Другий етап отримання CdTe:Cl полягає в безпосередньому формуванні монокристала з попередньо механічно подрібненої шихти шляхом сублімації в ампулі спеціяльної форми, відкачаній до $p = 10^{-5}$ Тор. Температурний профіль вертикальної печі для вирощування монокристала підбирали так, щоб забезпечити попередню очистку місця зародкоутворення та росту від дрібних частинок шихти, які могли туди попасти під час відкачки. Крім того, швидкість росту кристала при такому температурному режимі дорівнювала швидкості відкачування ампули.

Описаним вище способом було отримано монокристали CdTe:Cl завдовжки до 40 мм і діяметром до 18 мм (рис. 1). Вирощено кристали з трьома різними розрахунковими концентраціями хлору в наважці: $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{17}$, 10^{18} і 10^{19} см$^{-3}$.

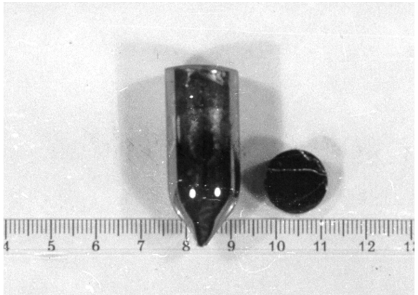

Рис. 1. Монокристал CdTe:Cl, вирощений з газової фази.

III. ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Для оцінки однорідности та кристалічної якости на отриманих монокристалах CdTe:Cl було проведено дослідження фотолюмінесценції в ділянці довжин хвиль 750÷1000 нм при 77.3 К. Спектри фотолюмінесценції досліджували на свіжих сколах, узятих із різних частин злитків усіх трьох концентрацій. Для збудження використовували гелій-неоновий лазер ($\lambda = 632.8$ нм) потужністю $P = 40$ мВт і діяметром світлового пучка 0.1 мм. Аналіз фотолюмінесцентного випромінювання проводили монохроматором типу МДР-24 з дифракційною ґраткою 600 штрихів/мм.

Типові спектральні залежності стаціонарної фотолюмінесценції отриманих монокристалів CdTe:Cl зображено на рис. 2. Спектр фотолюмінесценції кристалів із концентрацією введеного хлору $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{18}$ і 10^{19} см$^{-3}$ складається з вузької лінії 1.582 еВ та широкої безструктурної смуги в ділянці 1.4 еВ. У спектрі фотолюмінесценції кристалів з $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{17}$ см$^{-3}$ чітко проявляється додаткова смуга значно меншої інтенсивности з максимумом при 1.545 еВ.

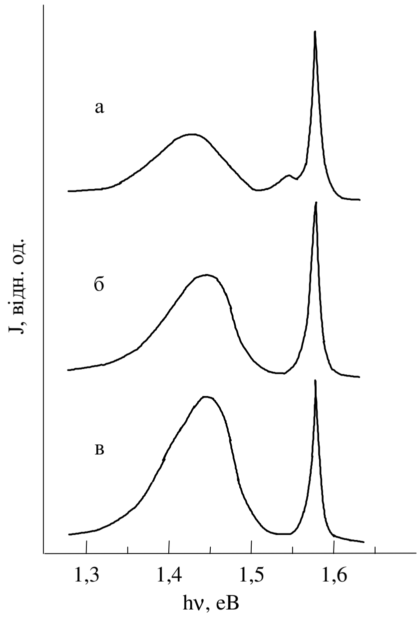

Рис. 2. Спектральні залежності стаціонарної фотолюмінесценції монокристалів CdTe:Cl, вирощених із газової фази при $T = 77.3$ К. Розрахункова концентрація хлору в наважці: а — $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{17}$см$^{-3}$ б — $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{18}$см$^{-3}$ в — $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{19}$см$^{-3}$.

Домінуюча смуга 1.582 еВ є результатом випромінювальної рекомбінації екситонів у CdTe [10, 11]. Велика ширина безструктурної несиметричної смуги 1.4 еВ вказує на неелементарний характер відповідного випромінювального процесу. Вона зумовлена донорно-акцепторною рекомбінацією. Донором є хлор, який утворює дрібний воднеподібний рівень $E_{\text{Д}} = E_{\mathrm{c}} - 0.014$ еВ, а в ролі акцепторів виступають A-центри, які складаються з атомів заміщення хлору на місці телуру й найближчої вакансії в підґратці кадмію: $(\mathrm{V_{Cd}Cl_{Te}})^-$ [12]. Ці комплекси утворюють у забороненій зоні CdTe енерґетичні рівні, розміщені на 0.14 еВ вище від верхнього краю валентної зони [13]. Максимум смуги для кристалів із концентрацією хлору в наважці $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{18}$ і 10^{19}см$^{-3}$припадає на $h\nu_{max}$=1.447 еВ. Тоді як максимум для зразків із $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{17}$см$^{-3}$ зміщено в довгохвильову ділянку: $h\nu_{\max} = 1.432$ еВ.

Таку концентраційну залежність спектрів фотолюмінесценції, очевидно, можна пояснити в межах моделі деформаційного потенціялу [14]. Її суть полягає в тому, що леґування приводить до виникнення деформації ґратки CdTe внаслідок відмінности йонних радіусів хлору й телуру. Це є причиною зміни енерґетичних положень A-центра, рівня $\mathrm{Cl_{Te}^{+}}$, дна зони провідности та вершини валентної зони, величина якої залежить від концентрації введеної домішки. Величина енергетичного зсуву піка фотолюмінесценції смуги 1.4 еВ в межах цієї моделі визначається за співвідношенням:

$$h\left(\nu_{2\max}-\nu_{1\max}\right)=E_{\mathrm{Cl}^{+}}\left(\bar{\varepsilon}_{2}\right)-E_{\mathrm{Cl}^{+}}\left(\bar{\varepsilon}_{1}\right)$$
$$+E_{(\mathrm{V_{Cd}Cl_{Te}})}\left(\bar{\varepsilon}_{1}^{\prime}\right)-E_{(\mathrm{V_{Cd}Cl_{Te}})}\left(\bar{\varepsilon}_{2}^{\prime}\right), \qquad (2)$$

де $\bar{\varepsilon}_1$ і $\bar{\varepsilon}_2$ — деформація ґратки CdTe, зумовлена домішками заміщення $\mathrm{Cl_{Te}^{+}}$ з концентраціями відповідно n_1 та n_2; $E_{\mathrm{Cl}^{+}}(\bar{\varepsilon}_2)$, $E_{\mathrm{Cl}^{+}}(\bar{\varepsilon}_1)$ — енергетичні положення рівня $\mathrm{Cl_{Te}^{+}}$ щодо вершини валентної зони при цих концентраціях; $\bar{\varepsilon}_1'$ і $\bar{\varepsilon}_2'$ — деформація ґратки CdTe, зумовлена А-центрами з концентраціями відповідно n_1' та n_2'; $E_{(\mathrm{V_{Cd}Cl_{Te}})}(\bar{\varepsilon}_1')$, $E_{(\mathrm{V_{Cd}Cl_{Te}})}(\bar{\varepsilon}_2')$ — енергетичні положення А-центра щодо вершини валентної зони при цих концентраціях. Кількісна оцінка величини зсуву, проведена згідно із цим співвідношенням для кристалів з $N_{\mathrm{Cl}}=10^{17}$ і 10^{19}см$^{-3}$, задовільно узгоджується з експериментальними даними та становить ∼10 меВ.

Смугу 1.545 еВ, що характерна для кристалів із концентрацією хлору в наважці $N_{\mathrm{Cl}}=10^{17}$ см$^{-3}$, можна інтерпретувати як результат випромінювального переходу зона провідности–акцептор, що є домінуючим типом переходів у цій ділянці спектра при азотній температурі [15]. Енергію йонізації акцептора E_A оцінюємо з положення максимуму цієї смуги [16]:

$$h\nu_{\max}=E_g-E_A+\frac{1}{2}kT_e, \qquad (3)$$

де $E_g=1.595$ еВ — ширина забороненої зони CdTe при 77.3 К; T_e — температура електронів, що збігається при використаних низьких рівнях збудження з температурою ґратки. Отримане значення $E_A=0.055$ еВ добре узгоджується з енергетичним положенням центрів, створених однократно йонізованою вакансією кадмію $\mathrm{V_{Cd}^{-}}$, концентрація яких є значною при цьому рівні леґування хлором [13].

Слід відзначити, що інтенсивність відповідних смуг фотолюмінесценції для зразків, узятих із різних частин одного злитка, майже не змінювалася. Це свідчить про високий ступінь однорідности отриманих монокристалів CdTe:Cl.

IV. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Вимірювання ефекту Голла показало, що отримані монокристали CdTe:Cl з концентрацією хлору в наважці $N_{\mathrm{Cl}}=10^{18}$ та 10^{19}см$^{-3}$ при кімнатній температурі мають питомий опір $\rho=(3\div4)\cdot10^{8}$ Ом·см і є n-типу провідности. Концентрація основних носіїв (електронів) $n=(5\div7)\cdot10^{7}$см$^{-3}$, а їх рухливість $\mu_n=300\div400$ см^2/В·с. Кристали з $N_{\mathrm{Cl}}=10^{17}$см$^{-3}$ мають p-тип провідности, а їхній питомий опір приблизно на два порядки нижчий. Це відповідає результатам дослідження фотолюмінесценції і пояснюється значною концентрацією дрібних акцепторних центрів $\mathrm{V_{Cd}^{-}}$ у кристалах із $N_{\mathrm{Cl}}=10^{17}$см$^{-3}$.

Для виявлення глибоких рівнів, які відіграють визначальну роль в електричних властивостях і властивостях переносу, на отриманих напівізолюючих монокристалах CdTe:Cl було досліджено температурні залежності темнового струму. Контакти для цих (як і для фотоелектричних) вимірювань виготовляли вплавленням металічного індію на свіжих кристалічних сколах. Щоб уникнути можливих впливів термостимульованих струмів перед початком вимірювань, усі зразки прогрівали до 330 К і довго витримували в темноті при кімнатній температурі.

Типові температурні залежності темнового струму кристалів з $N_{\mathrm{Cl}}=10^{18}$ і 10^{19} см$^{-3}$ наведено на рис. 3. Видно, що в ділянці температур ∼250÷330 К енергія активації електропровідности є однаковою (0.66 еВ) для обох концентрацій. Оскільки ці кристали мають n-тип провідности, то ця енергія відповідає йонізації рівня, розташованого нижче від дна зони провідности на 0.66 еВ.

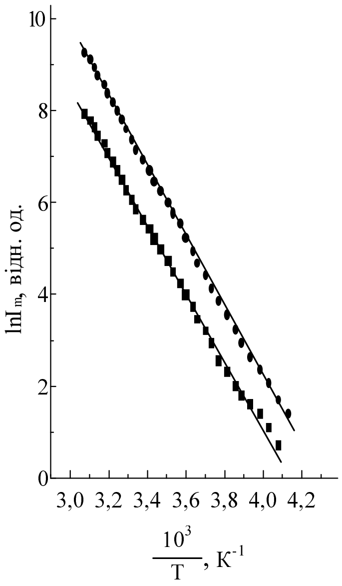

Рис. 3. Температурна залежність темнового струму монокристалів CdTe:Cl, вирощених із газової фази. Розрахункова концентрація хлору в наважці: ● — $N_{\mathrm{Cl}}=10^{18}$см$^{-3}$ ■ — $N_{\mathrm{Cl}}=10^{19}$см$^{-3}$.

V. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Отримані монокристали CdTe:Cl з $N_{\mathrm{Cl}}=10^{18}$ і 10^{19} см$^{-3}$ характеризуються високою фоточутливістю у власній ділянці спектра як при азотній, так і при кімнатній температурах. На рис. 4 наведені спектри фотопровідности цих кристалів при 80 К. Спектральні положення абсолютних максимумів фоточутливости дуже близькі до ширини забороненої зони CdTe при цій температурі. На спектрах обох зразків чітко проявляється ділянка домішкової фотопровідности при $h\nu < 1.3$ еВ. Енерґетичне положення центра, який відповідає за неї, можна визначити за початком різкого росту фоточутливости. Він розміщений на 0.8 еВ нижче від дна зони провідности.

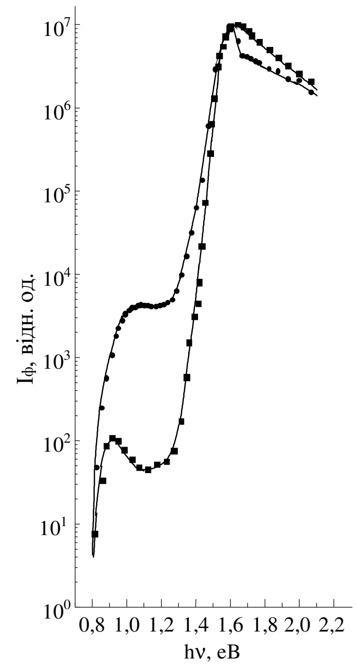

Рис. 4. Спектральна залежність фотопровідности (наведена на однакове число квантів) монокристалів CdTe:Cl, вирощених із газової фази. Розрахункова концентрація хлору в наважці: ● — $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{18}$ см$^{-3}$ ■ — $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{19}$ см$^{-3}$.

Для одержання додаткової інформації про локалізацію центрів чутливости на кристалах з $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{18}$ і 10^{19} см$^{-3}$ досліджували оптичне гасіння фотоструму при постійній власній підсвітці. Його спектральний розподіл при 80 K зображено на рис. 5. За довгохвильовим краєм смуги гасіння можна визначити енерґетичне положення цих центрів щодо верхнього краю валентної зони. Отримано значення: $E_c + 0.94$ еВ. Прийнявши ширину забороненої зони CdTe при азотній температурі 1.595 еВ, одержимо положення центрів щодо дна зони провідности: E_c-0.655 еВ. Це значення практично збігається з положенням рівня, визначеного з температурної залежности темнового струму.

З великою ймовірністю можна також стверджувати, що цей же центр проявляється й у домішковій фотопровідності напівізолюючих монокристалів CdTe:Cl. Рівні з близькими енерґіями йонізації часто пов'язувались з двократно йонізованою вакансією кадмію $\mathrm{V}_{\mathrm{Cd}}^{2-}$ [13, 17]. Значну різницю між величинами термічної та оптичної енерґій йонізації в такому разі можна пояснити необхідністю подолання кулонівського бар'єра, пов'язаного з центром E_c-0.66 еВ. Проте недавні дослідження показали, що вакансії кадмію не можуть утворювати енерґетичного рівня, розміщеного вище, ніж 0.47 еВ над вершиною валентної зони CdTe [18]. Тому для вияснення природи виявлених центрів потрібні детальніші дослідження.

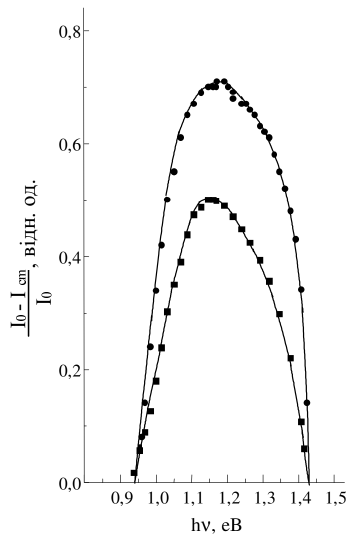

Рис. 5. Спектральний розподіл оптичного гасіння фотоструму монокристалів CdTe:Cl, вирощених з газової фази при 80 K, (I_0 — фоновий струм; I_{cm} — фотострум, який встановився під дією інфрачервоного гасіння). Розрахункова концентрація хлору в наважці: ● — $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{18}$ см$^{-3}$ ■ — $N_{\mathrm{Cl}} = 10^{19}$ см$^{-3}$.

VI. ВИСНОВОК

Показано можливість отримання великих однорідних монокристалів CdTe:Cl з газової фази. Напівізолюючі ($\rho = 3 \div 4 \cdot 10^8$ Ом·см) кристали n-типу провідности було одержано при розрахунковій концентрації хлору у вихідному матеріялі $N_{\mathrm{Cl}} \geq 10^{18}$ см$^{-3}$. Це пояснено зниженням концентрації дрібних акцепторних рівнів E_v+0.055 еВ із підвищенням ступеня леґування. Виявлено, що провідність отриманих таким способом монокристалів CdTe:Cl у температурному діяпазоні 250–330 K визначається рівнем, розміщеним на 0.66 еВ нижче від дна зони провідности.

[1] F. A. Kroger, J. Vink, Phys. Status Solidi **3**, 310 (1956).
[2] G. Mandel, Phys. Rev. A **134**, 1073 (1964).
[3] T. I. Milenov, M. M. Gospodinov, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **322**, 368 (1992).
[4] P. Hoshl, P. Polivka, M. Vanecek, M. Skrivankova, Rev. Phys. Appl. **12**, 229 (1977).

[5] R. Triboulet, Prog. Cryst. Gr. Char. Mater. **85**, 128 (1994).

[6] T. Shoji, H. Onabe, Y. Hiratate, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **322**, 324 (1992).

[7] Н. А. Українець, дисерт. канд. фіз.-мат. наук, Національний університет "Львівська політехніка", Львів, (2000).

[8] M. Fiederle, T. Feltgen, M. Rogalla, J. Mejnhardt, J. Ludwig, K. Runge, K. W. Benz, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A **434,** 152 (1999).

[9] А. Л. Грохольский, *Измерители добротности — куметры* (Наука, Новосибирск, 1966).

[10] Ж. Р. Паносян, Труды физ. инст. им. П. Н. Лебедева АН СССР **68**, 147 (1973).

[11] Н. В. Агринская, Н. Н. Зиновьев, О. А. Матвеев, И. Д. Ярошецкий, Физ. техн. полупр. **14**, 172 (1980).

[12] Р. А. Ильчук, Н. А. Украинец, В. И. Иванов-Омский, Ю. В. Рудь., В. Ю. Рудь, Физ. техн. полупр. **33**, 553 (1999).

[13] M. Hage-Ali, P. Siffert, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **322**, 313 (1992).

[14] А. С. Давидов, *Теория твердого тела* (Наука, Москва, 1976).

[15] Н. В. Агринская, О. А. Матвеев, А. В. Никитин, В. А. Сладкова, Физ. техн. полупр. **21**, 676 (1987).

[16] J. Saraie, H. Shinohara, H. Edanatzu, T. Tanaka, J. Lumin **21**, 337 (1980).

[17] Н. В. Агринская, Е. Н. Аркадьева, О. А. Матвеев, Ю. В. Рудь, Физ. техн. полупр. **2**, 932 (1968).

[18] B. K. Meyer, W. Stadler, J. Cryst. Growth **161**, 119 (1996).

PHYSICAL PROPERTIES OF SEMIINSULATING CdTe:Cl MONOCRYSTALS GROWN FROM VAPOUR PHASE

V. D. Popovych[1], G. M. Grygorovych[2], R. M. Peleschak[2], P. M. Tkachuk[1]

[1] *Yuriy Fedkovych National University,*
2 Kotsubynskyy Str., Chernivtsi, 58102, Ukraine
E-mail: vpopovych@yahoo.com

[2] *Ivan Franko State Pedagogical University of Drohobych,*
24 Franko Str., Drohobych, 82100, Ukraine

Vapour phase method of high resistivity CdTe:Cl monocrystals growth is described. Photoluminescence spectra are investigated in dependence of the doping impurity. Electric and photoelectric studies resulted in the energy position of the level located in the band-gap responsable for the electroconductivity of the grown crystals.