

СТРУКТУРНІ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe:V

А. О. Курик, Н. В. Сафрюк, С. І. Будзуляк, В. М. Єрмаков, В. П. Кладько, Д. В. Корбутяк

*Інститут фізики напівпровідників НАН України,
пр. Науки, 41, 03028, м. Київ*

(Отримано 21 липня 2015 р.; в остаточному вигляді — 15 жовтня 2015 р.)

Комплексно досліджено структурні та фотолюмінесцентні властивості зразків монокристалів CdTe:V, вирізаних із початку, середини та кінця зливка. Виявлено зростання концентрації вакансій кадмію в напрямку росту кристала. Установлено, що найбільш структурно досконалою є нижня частина кристала.

Ключові слова: кадмій телурид, ванадій, напівізолюючий, X-детектори, фотолюмінесценція.

PACS number(s): 78.55.Et, 81.10.Fq

I. ВСТУП

На сьогодні ведеться активний пошук нових матеріалів для використання в ролі неохолоджуваних напівпровідникових детекторів йонізуючого випромінювання. Завдяки досягнутим успіхам у технології вирощування потрійних і четвертих напівпровідникових сполук їх широко використовують для виготовлення радіаційно-стійких детекторів [1–3]. Серед матеріалів, що вже використовують як неохолоджувані напівпровідникові детектори йонізуючого випромінювання, телурид кадмію займає чільні позиції [8,9]. У ньому, за визначених технологічних умов, можна отримувати високоомний стан, що є однією з основних вимог до матеріалу детекторів, а легуванням різними домішками можна керувати електрофізичними та люмінесцентними характеристиками вихідного матеріалу.

Наразі дослідження ведуться в напрямку підвищення чутливості матеріалу та приладів на його основі, а також — збільшення корисного виходу матеріалу детектора [4]. Використання ж легуючих домішок дає змогу досягти якомога глибшого рівня компенсації дефектів і неконтрольованих домішок, а також їх термічної стабілізації за кімнатної температури [5–7].

У цій статті подано результати дослідження структурних та фотолюмінесцентних властивостей монокристалів CdTe, легуваного ванадієм, вирощених методом Бріджмена. Інтерес до цього матеріалу викликаний передусім тим, що досі не до кінця з'ясована природа компенсаційного впливу домішки ванадію, зважаючи на перспективи застосування високоомного CdTe:V в галузі фоторефрактики та як детекторів йонізуючого випромінювання.

II. ЕКСПЕРИМЕНТ

При одержанні монокристалів телуриду кадмію з метою використання їх як детекторів гамма- та рентгенівського випромінювання ми керувалися тим, що

основними вимогами, що ставляться до таких матеріалів, є їх високоомність та висока рухливість носіїв заряду [7,9]. У цьому випадку електричноактивні власні точкові дефекти мають бути в рівновазі, тобто повинна відбуватися компенсація.

Специфіка домішки ванадію полягає в тому, що ковалентний радіус йона V у CdTe становить 1.24 Å, що на 16% менше від значення ковалентного радіуса йона Cd²⁺, тому ванадій слабо розчиняється в телуриді кадмію. Сегрегація легуючої домішки призводить до зміни ступеню компенсації в процесі росту, що своєю чергою викликає модифікацію фізичних (електричних, оптичних, фотоелектричних) властивостей кристала в аксіальному та радіальному напрямках. Важливу роль у забезпеченні однорідності в електричному плані відіграє величина вільного об'єму над кристалом при вирощуванні, а також охолодження після кристалізації. Численні дослідження технологічних режимів росту кристалів CdTe:V показали, що кристали з необхідними електрофізичними характеристиками можна отримати за величини вільного об'єму над розплавом приблизно рівному об'єму розплаву.

Слід зазначити, що одержання високоякісних кристалів напівпровідникових сполук A_{II}B_{VI}, у тому числі телуриду кадмію, вимагає насамперед високої чистоти початкових елементів та тигельних матеріалів. У нашому випадку використовували: телур, очищений зонною перекристалізацією з концентрацією домішок, за температури 77 К (1–2)·10¹⁴ см⁻³ у середній частині зливка (2/3 його довжини); кадмій, марки Cd-0000, додатково очищений методом зонної плавки при русі розплавленої зони вздовж зливка 10–12 разів зі швидкістю 3.5 см/год; ванадій чистотою 99.98.

Підготовлені вихідні компоненти зважували на аналітичних терезах ВЛР 200 Г, згідно з розрахованими наважками, після чого їх завантажували у кварцові ампули довжиною 10–15 см з діаметром 1.5 см, які вакуумували до тиску 10⁻⁵ торр, відпаювали й розміщували в печі синтезу. Синтез відбувався за нахилу

печі відносно горизонтальної осі на 45° і при кутовій швидкості коливання 3 об/хв. Відомо, що реакція синтезу $2\text{Cd} + \text{Te}^2 \rightarrow 2\text{CdTe}$ починається за температури, близької до точки плавлення чистого телуру (723 K), але не закінчується при цій температурі, а продовжується за температури плавлення всієї сполуки. Особливо інтенсивною є реакція в температурних інтервалах $(723 \div 773)$ K та $(1113 \div 1100)$ K. Синтез проводили в нахиленій пічці, що мала досить протяжну зону сталої температури. Температуру змінювали зі швидкостями 60 K/год та 100 K/год у відповідних областях інтенсивного перебігу реакції. При досягненні температури плавлення CdTe (1365 K) для підсилення реакції між компонентами й однорідного розподілу домішки піч синтезу приводили в коливальний рух, а температуру розплаву підтримували на 20 K вище від температури плавлення. Після 4–6 годин коливального руху піч розміщували вертикально й матеріал охолоджувався за програмою, аналогічно нагріванню.

Вирощували монокристалічні зливки вертикальним методом Бріджмена при градієнті температур на фронті кристалізації 25 град/см, швидкості кристалізації 2–3 мм/год і швидкості охолодження 10 град/год. При цьому розрахункова концентрація домішки V у розплаві становила $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Концентрація вільних носіїв заряду складала $n_{300\text{K}} = (4 \div 7) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Були отримані зливки діаметром 15 мм та довжиною 80 мм. Для дослідження фотолюмінесцентних властивостей отриманого матеріалу зразки вирізали у формі паралелепіпеда ($\approx 12 \times 2 \times 1,5 \text{ мм}^3$) з початку (А-1), середини (В-1) та кінця кристала (С-1). Використання зразків такої форми дає змогу провести додаткові електрофізичні дослідження.

Для отримання спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції зразки піддавали додатковому хімічному травленню в розчині $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HBr}$ [10] з метою подальшого їх використання для рентгеноструктурних досліджень. Досліджували фотолюмінесцентні та структурні характеристики на одних і тих же зразках, щоб уникнути розкиду експериментальних точок, як це трапляється при вимірюванні різних характеристик на зразках, вирізаних із сусідніх ділянок шайби.

Збуджували ФЛ за температури $T = 5 \text{ K}$ He–Ne лазером ($\lambda = 632.8 \text{ нм}$, $P = 40 \text{ мВт}$). Реєстрували сигнал за допомогою монохроматора МДР 23, роздільна здатність якого становила 1 меВ, і ФЭУ–100.

Для одержання інформації про тип, розміри та концентрацію структурних дефектів у зразках CdTe використовували методики вимірювання напівширини кривих дифракційного відбиття (КДВ) і метод аналізу дифузного розсіяння рентгенівських променів (ДРПП) для симетричних рефлексів 220. Використовували $C_u K_{\alpha 1}$ -випромінювання (довжина хвилі $\lambda = 0.15406 \text{ нм}$), симетричні відбиття 220. Дифузне розсіяння і КДВ вимірювали за допомогою високороздільного рентгенівського дифрактометра X-Pert PRO MRD.

III. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

А. Рентгеноструктурні дослідження

Криві відбиття для рефлексів 220 для всіх трьох зразків зображені на рис. 1. Розглядали такі структурні характеристики, як: параметр ґратки та напівширина (FWHM) ліній відбиття, які характеризують структурну досконалість об'єкта. Параметри ґратки отримувались з 2θ - ω -сканів рефлексу 220 (рис. 1). Інтегральна характеристика структурної досконалості пов'язана з напівшириною ω -сканів.

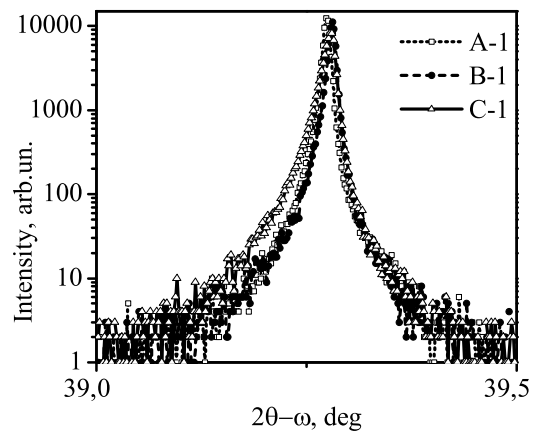


Рис. 1. 2θ - ω -скани рефлексу 220 для зразків А-1, В-1, С-1.

Основні параметри, отримані з цих кривих, наведені в таблиці 1.

Найменша напівширина ω -сканів для зразка А-1 свідчить про його найвищу структурну досконалість і видно погіршення структури від зразка В-1 до зразка С-1. Однак повнішу інформацію про тип дефектів та їх концентрацію можна отримати, вивчаючи розподіл дифузного розсіяння в просторі оберненої ґратки [11]. Як показали дослідження останніх років, кожному типу дефектів відповідають характерний вигляд ізодифузних поверхонь розподілу дифузного розсіяння поблизу вузлів оберненої ґратки.

Зразок	Напівширина $2\theta - \omega$ -сканів, с	Напівширина ω -сканів, с	$a_{\text{ід}}^{\text{CdTe}}$, Å	$a_{\text{експ}}^{\text{CdTe}}$, Å
А-1	31.3	86.1	6.48	6.4832(5)
В-1	31.4	154.2	6.48	6.4821(3)
С-1	53.1	347.2	6.48	6.4825(3)

Таблиця 1. Структурні параметри зразків.

Метод ДРПП дозволяє виявляти не тільки такі мікродефекти (МД), як виділення нової фази й преципітати, але й кластери точкових дефектів, що не визначаються електронною мікроскопією, які когерентні з матрицею і мають розмиту границю та малі градієнти полів зсувів. Цей метод дозволяє не лише виявляти ці

МД, але й розрізнити їх тип (вакансійний або міжвузловий), оскільки асиметрична частина ДРРП зміщує розсіяння від різних типів дефектів у різні боки від вузла оберненої ґратки, для дефектів типу впровадження в бік кутів більших за брегівські, а для дефектів вакансійного типу в бік менших [12]. Таким чином, ми маємо змогу не лише спостерігати дефекти, але й класифікувати їх за типом та розмірами.

Для отримання розмірів і типу кластерів точкових мікродофектів використовують зведену інтенсивність уздовж дифракційного вектора (q_z -розподіл) (рис. 2). Як відомо, кристали CdTe ростуть доволі дефектними. Говорячи про високу структурну досконалість зразків, ми маємо на увазі відносно неширокі криві відбиття. Насправді ці значення напівширин досить далекі від ідеальних. Тому розширення кривих гоїдання для таких систем може бути викликане наявністю дефектів різних типів (вакансійного чи міжвузлового). Описаний у роботі аналіз результатів указує на наявність у кристалах дефектів обох типів з різною концентрацією та розмірами. Ці дефекти викликають велику дифузну компоненту розсіяння X-променів, аналіз якої дає змогу отримати таку інформацію.

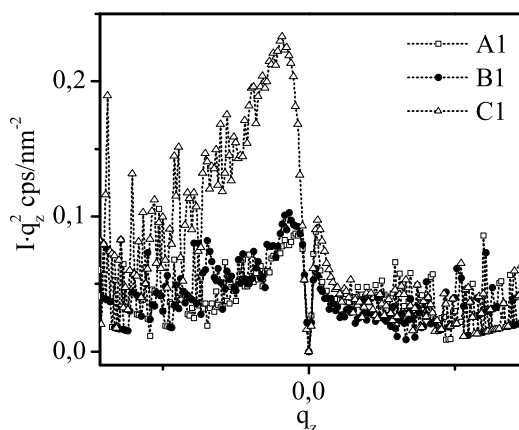


Рис. 2. Зведена інтенсивність для знаходження типу дефектів.

Аналіз цих кривих показує, що в зразках наявні як дефекти вакансійного типу (яким відповідають максимуми інтенсивності при $q_z < 0$), так і міжвузловий (інтенсивність при $q_z > 0$). Поява максимумів інтенсивності в різних областях від вузла оберненої ґратки відображає різний знак деформації, викликаний тим чи іншим дефектом, а інтенсивність пропорційна розмірам МД. Оскільки перехід до горизонтальної ділянки залежностей на рис. 2 відбувається при досить малих відхиленнях від вузла оберненої ґратки, то очевидно, що усереднені розміри МД як вакансійного, так і міжвузлового типів досить великі. Для зразка А-1 МД вакансійного типу становлять ~ 114 нм, зменшуючись за розмірами для зразка В-1 до значення 73 нм і для С-1 — до 56 нм. Для дефектів міжвузлового типу картина дещо інша: максимальний розмір дефектів відповідає зразку В-1—226 нм, а мінімальний для великих дефектів — зразку С-1. Інтенсивність

ДРРП при від'ємних значеннях q_z дещо вища, тому очевидно об'єм крупних вакансійних дефектів вищий, ніж міжвузлових, оскільки інтенсивність ДРРП пропорційна об'єму дефектів. Причому для зразка С-1 концентрація МД вакансійного типу максимальна, а в зразку А-1 концентрації дефектів обох типів рівні.

Аналіз ω -сканів знятих у напрямку, перпендикулярному до вектора дифракції, проводили за допомогою побудови $\log I = f(\log q_x)$. Досить велика інтенсивність на q_x —перерізі свідчить про те, що мікродофекти мають несферичну симетрію полів зміщень. Оскільки нахил кривих при $q_x > 0.1$ мкм $^{-1}$ більший від 1, очевидно, існує певний розподіл мікродофектів за розмірами.

В. Дослідження низькотемпературної фотолюмінесценції

Теоретичні розрахунки показали [13], що домішка ванадію в CdTe створює глибокі донорні рівні. Однак при аналізі експериментально визначених глибин залягання енергетичних рівнів домішок V (V^{+2}, V^{+3}) у ґратці CdTe бачимо набір значень від $E_c - 0.67$ еВ [14] до $E_c - 0.95$ еВ [15].

Низькотемпературна ФЛ є чутливим методом установлення домішково-дефектної системи матеріалу та його структурної досконалісті. Вимірювали спектри низькотемпературної фотолюмінесценції на свіжотравлених зразках.

На рис. 3 зображено спектри ФЛ зразків, вирізаних із різних ділянок кристала. Усім спектрам характерне свічення в екситонній (1.580–1.600 еВ) та крайовій ділянках (1.520–1.570 еВ). Смугу випромінювання вільних екситонів FE ($E = 1.596$ еВ) спостерігаємо на всіх зразках, що свідчить про високий рівень структурної досконалісті кристалів, однак у зразках із середини та кінця кристала чітко проявляється випромінювання з верхньої та нижньої поляризованих гілок. Для кожного із зразків характерні смуги, пов'язані з випромінюванням екситонів, зв'язаних на нейтральних акцепторних центрах $A^\circ X$, зокрема V_{Cd} ($E = 1.590$ еВ), смуги W ($E = 1.587$ еВ), які пов'язані з випромінюванням екситонів, зв'язаних на складних акцепторних комплексах ($V_{Cd} - D$) [9].

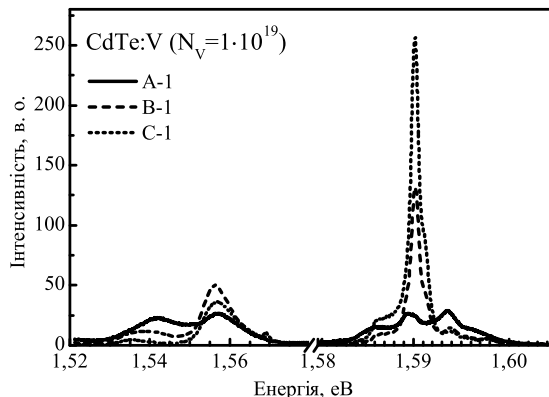


Рис. 3. Спектри ФЛ для зразків з різних ділянок кристала.

Окрім цього, на спектрах зразків В-1 та С-1 поруч $A^{\circ}X$ з високоенергетичного боку помітні пологі ділянки, які вказують на смугу випромінювання з енергетичним положенням 1.591 еВ, характерну високоомним кристалом, які в літературі [16] позначали як G -лінія. Також усім зразкам характерні смуги випромінювання, пов'язані з рекомбінацією екситонів, зв'язаних на нейтральних донорних центрах $D^{\circ}X$ фонових домішок ($E = 1.593$ еВ). Ця смуга зазнає значного зменшення відносної інтенсивності при переході від зразків із початку до кінця кристала, що антикорельює з відносним зростанням інтенсивності смуг $A^{\circ}X$ та G . Подібна залежність пов'язана зі зміною концентрації вакансій кадмію. Кількість вакансій кадмію в напрямку росту кристала збільшується, що пов'язано з наявністю вільного об'єму над кристалом при вирощуванні вертикальним методом Бріджмена. Крім того, цей результат підтверджується прецизійними рентгеноструктурними дослідженнями, де показано, що концентрація мікродфектів вакансійного типу зростає в напрямку росту кристала і є максимальною для зразка С-1. За допомогою досліджень люмінесценції вдалося встановити природу цих вакансій — V_{Cd} , про що свідчить зростання інтенсивності лінії ($A^{\circ}X$) в напрямку росту кристала (рис. 3). Зростання концентрації вакансій кадмію призводить до зв'язування з ними більшої кількості мілких донорів та, як наслідок, зменшення кількості цих центрів. Підтвердженням цього є перехід від n -типу на зразках з початку та середини до інверсії типу провідності на зразках з кінця кристала, що було з'ясовано під час проведених раніше електрофізичних досліджень.

Аналіз спектрів ФЛ показав, що у зразку з початку кристала (А-1) нижчий рівень свічення в екситонній області, ніж у зразків з інших ділянок кристалу. Це швидше за все пов'язано з меншою концентрацією випромінювальних центрів для зразків з початку кристала. Оскільки випромінювальні центри є центрами дефектної природи, то це вказує на високу структурну досконалість зразків з початку кристалу. Додатковим підтвердженням цього є максимум значення рухливості носіїв заряду на початку кристалу (А-1 — $\mu_e = 585$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, В-1 — $\mu_e = 539$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$).

У більш низькоенергетичній області випромінювання (1.54–1.57 еВ) спостерігається свічення різної інтенсивності для всіх зразків, так звана “крайова” ФЛ. Це випромінювання ($E_{\text{MAX}} \approx 1.556$ еВ) пов'язане з випромінювальними переходами електронів із зони провідності на акцепторні центри ($e - A$) та з мілких донорних центрів на ті ж акцепторні центри ($D - A$). Ченез енергетичну близькість даних смуг частіше всього їх фіксують як одну. Часто ці випромінювальні переходи супроводжуються позаддовжніми LO -фононами з енергією $E_{LO} = 21.3$ меВ. На всіх спект-

рах наявна смуга випромінювання ($e - A$) (1.556 еВ) та її $1-LO$ фононні повторення у зразків В-1 і С-1. У зразку А-1 спостерігається смуга випромінювання енергетичне положення (1.542 еВ) якої не відповідає $1-LO$ фононам смуги ($e - A$). Різниця енергій між цими смугами становить близько 14 меВ, що відповідає енергетичній щілині між дном зони провідності та рівнями мілких донорів. Це свідчить про те, що цій смугі відповідає перехід ($D - A$). Цей перехід, але менш інтенсивний, спостерігається у зразка В-1, де він перекривається з $1-LO$ фононом переходу ($e - A$). Згасання цієї смуги для зразків з початку кристала до повної відсутності в кінці кристала добре корелює із згасанням смуги $D^{\circ}X$ в екситонній області в цьому ж аксіальному напрямку.

IV. ВИСНОВКИ

1. Застосування вдосконаленої методики вирощування дало змогу отримати методом Бріджмена напівізоляційні монокристали CdTe, леговані домішкою ванадію з концентрацією в рідкій фазі $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, з практично власною провідністю ($n_{300\text{K}} = (4 \div 7) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$).
2. Виявлене свічення в екситонній області свідчить про високу структурну досконалість кристалів. Аналіз аксіального розподілу випромінювання в екситонній області вказує на зміну домішково-дефектної структури в напрямку росту, що зумовлено технологічними особливостями вирощування. Зокрема, виявлено зростання концентрації вакансій кадмію в напрямку росту кристала, що спричиняє утворення донорно-акцепторних комплексів за участю мілких донорів, через що їх концентрація спадає у вказаному напрямку.
3. Аналіз ФЛ в “крайовій” області дозволив визначити енергію мілких донорних центрів (≈ 14 меВ). А аксіальний розподіл випромінювання в цій області підтверджує зменшення концентрації мілких донорів з початку до кінця кристала та гасіння смуги $D - A$ в цьому ж напрямку.
4. Установлено, що найбільш структурно досконалим є зразок, виготовлений з нижньої частини кристала (А-1), про що свідчить мінімальна ширина кривих відбиття для рефлексів 220 та найменша інтенсивність ФЛ ліній екситонів, зв'язаних на центрах дефектного походження, а також найвищі значення рухливості носіїв заряду.

[1] G. A. Kastis *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **49**, 172 (2002).
 [2] Shi Yin *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **49**, 176 (2002).

[3] L. Abbene *et al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **571**, 373 (2007).

- [4] C. Szeles, IEEE Trans. Nucl. Sci. **51**, 1242 (2004).
 [5] M. Fiederle *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **51**, 1864 (2004).
 [6] E. Saucedo *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **51**, 3105 (2004).
 [7] V. D. Popovych, F. F. Sizov, O. A. Parfenjuk, Z. F. Tsybrii (Ivasiv), Semicond. Sci. Technol. **25**, 035001 (2010).
 [8] T. Mitani *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **50**, 1048 (2003).
 [9] Д. В. Корбутяк, С. В. Мельничук, Є. В. Корбут, М. М. Борисюк *Телурид кадмію: домішково-дефектні стани* ("Іван Федоров", Київ, 2000).
 [10] И. Б. Стратийчук, З. Ф. Томашик, В. Н. Томашик, П. И. Фейчук, Журн. неорган. химии **49** 2095 (2004).
 [11] V. P. Kladko *et al.*, J. Phys. D **34**, A87 (2001).
 [12] В.Т. Бублик *и др.*, Физ. тверд. тела **45**, 1825 (2003).
 [13] W. Jolger, M. Laasch, T. Kunz, M. Fiederle, Cryst. Res. Technol. **32**, 1103 (1997).
 [14] E. Rcepka, A. Aoida, M. Cuniot, J. Cryst. Growth **138**, 244 (1994).
 [15] P. Christmann, J. Kresse, D.M. Hofman, J. Cryst. Growth **161**, 259 (1996).
 [16] S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, M. Kawashima, J. Cryst. Growth **117**, 271 (1992).

STRUCTURAL AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF MONOCRYSTALS CdTe:V

A. Kuryk, N. Safriuk, S. Budzulyak, V. Ermakov, V. Kladko, D. Korbutyak
*V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine,
 41, pr. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine*

A comprehensive study of structural and photoluminescent properties of single crystals of CdTe:V samples has been made. Single crystal ingots were grown using the vertical Bridgman method with a temperature gradient of 25°C/cm. An estimated concentration of vanadium impurity in the melt was 10^{19} cm^{-3} . Free carrier concentration was $(4 - 7) \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ at room temperature. Single crystals with the desired electrophysical characteristics have been obtained when free volume above the melt was approximately the same as the melt volume. The ingots with a diameter of 15 mm and a length of 80 mm have been obtained. To study structural and photoluminescent properties of CdTe:V the samples were cut from the top, middle, and bottom parts of the ingot. To obtain information on the type, sizes, and concentration of structural defects in the CdTe:V samples we have used the method of measuring the half-widths of the reflection curves in X-ray diffraction and an analysis of the diffusive scattering of X-rays for symmetric (220) reflexes. The parameters of the crystal lattice have been obtained from the w-scans of the (220) reflex. The integral characteristic of structural perfection is associated with the half-width of the w-scans. The smallest half-width of w-scans has been found for the samples from ingot beginning, which indicate their structural perfection. We have found that defects of both vacancy and interstitial types are present in CdTe:V samples and the volume of large vacancy defects exceeds that of node defects. The analysis of the axial distribution of radiation in the exciton region is indicating the change in the impurity-defect structure along the growth direction, the change being caused by the technological features of the growth. A growth in cadmium concentration has been found along the direction of crystal growth, which brings about the formation of the donor-acceptor complexes with participation of shallow donors; as a result the concentration of shallow donors falls along this direction. We have found that the most structurally perfect sample is obtained from the bottom of the crystal.