

## ВИРОЩУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ, КОМПЕНСОВАНОГО ДОМІШКОЮ ХЛОРУ

Проведено порівняння електрофізичних параметрів, величини магнітної сприйнятливості і спектрального розподілу інтенсивності низькотемпературної фотолюмінесценції напівізолюючих монокристалів CdTe+Cl, отриманих з розплаву у графітованих і неграфітованих кварцових ампулах. Встановлено, що технологічна домішка вуглецю сприяє отриманню неоднорідних монокристалів з глибокими центрами, у результаті чого погіршуються їх детекторні характеристики.

Comparison of the electrophysical parameters, magnetic susceptibility value and low-temperature photoluminescence spectra for semi-insulating CdTe+Cl single crystals obtained from the melt in graphitized and non-graphitized quartz ampoules is carried out. It is ascertained that the carbon technological impurity favors the growth of the inhomogeneous crystals with the deep centers and as a result the detector characteristics of the material become worse.

Високоомні монокристали CdTe+Cl – одні з найбільш перспективних матеріалів для виготовлення детекторів ядерного випромінювання, які можуть застосовуватись без охолодження [1]. Проте, не зважаючи на ряд фундаментальних досліджень телуриду кадмію, залишається невирішеною проблема вирощування масивних, однорідних, напівізолюючих кристалів з малим вмістом фонових домішок і високими детекторними характеристиками. Для детекторного матеріалу значення електропровідності  $\sigma$  і добутку  $\mu\tau$  ( $\mu$  – рухливість,  $\tau$  – час життя носіїв заряду) визначають його якість і залежать від особливостей технології вирощування монокристалів. Механізми компенсації і комплексоутворення у CdTe+Cl розглянуто у роботах [2,3].

Мета даної роботи – порівняння властивостей високоомних кристалів CdTe+Cl, вирощених з розплаву: в умовах наявності технологічного джерела забруднення домішкою вуглецю і при його відсутності.

Монокристали вирощували з розплаву вертикальним методом Бріджмена. Легування проводилось під час процесу вирощування шляхом додавання відповідної наважки CdCl<sub>2</sub> в ампулу з попередньо синтезованим телуридом кадмію. Використано температурний градієнт ~30 град/см і швидкість кристалізації 2-3 мм/г. Для виключення можливого розтріскування зливок швидкість охолодження до  $T=700$  К не перевищувала 3,0 град/г. В якості контейнерів використовували

як одинарні кварцові ампули з графітованою внутрішньою поверхнею (покриття тонкою плівкою піролітичного вуглецю, як відомо, використовується для запобігання реакції розплавленого CdTe з кварцом), так і подвійні кварцові неграфітовані ампули, між стінками котрих знаходилась інертна атмосфера. У випадку подвійних ампул виключалась можливість "забруднення" розплаву вуглецем і продуктами його реакції з киснем, продифундованим через стінки ампули.

Важливим параметром у технології вирощування кристалів є величина вільного об'єму в ампулі  $V_c$ . При мінімальному його значенні звичайно отримуються низькоомні монокристалічні зливки з електронною провідністю (таблиця 1, зразок 1-ВП). При значенні  $V_c$ , яке перевищує об'єм зливку приблизно вдвічі, отримуються високоомні монокристали як  $p$ -, так і  $n$ -типу провідності. У цьому випадку поліпшуються умови компенсації донорної домішки Cl<sub>Te</sub> власними дефектами ґратки - вакансіями атомів кадмію  $V_{Cd}$ .

Краї зливку (до 30% об'єму) відрізали, а решту розрізали на пластини діаметром до 40 мм і товщиною 1-10 мм для подальшого комплексного дослідження з метою визначення аксіального розподілу досліджуваних характеристик і параметрів. Окрім того, згідно з методикою роботи [4] на основі високоомних зразків виготовляли детектори і перевіряли їх чутливість до  $\gamma$ -випромінювання.

Таблиця 1. Параметри зразків монокристалів CdTe+Cl при  $T=300$  К.

Зразок	Концентрація хлору $N_{Cl}$ , $cm^{-3}$	$n, p$	Питомий опір $\rho$ , Ом·см	Рухливість $\mu$ , $cm^2/V\cdot c$	Магнітна сприйнятливості $\chi$ , $10^{-8}cm^3/g$	$\mu\tau$ , $cm^2/V$
CdTe*	$\sim 10^{15}$	$p$	$3,0 \cdot 10^4$	83	$-35,0 \pm 0,3$	-
I-ВП	$4,0 \cdot 10^{17}$	$n$	1,0	800	$-36,0 \pm 0,3$	-
8-ВП(A)	$2,0 \cdot 10^{19}$	$n$	$1,2 \cdot 10^{10}$	720	$-35,2 \pm 0,3$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
8-ВП(B)	$2,0 \cdot 10^{19}$	$n$	$1,5 \cdot 10^{10}$	710	$-35,4 \pm 0,3$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
8-ВП(D)	$2,0 \cdot 10^{19}$	$n$	$1,3 \cdot 10^{10}$	715	$-35,2 \pm 0,3$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
D2**	$5,0 \cdot 10^{18}$	$n$	$1,6 \cdot 10^{10}$	520	$-31,0 \pm 0,3$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
D1**	$6,0 \cdot 10^{19}$	$p$	$2,0 \cdot 10^8$	40	$-44,0 \pm 0,3$	$2,0 \cdot 10^{-5}$

\* Спеціально нелегований CdTe.

\*\* Зразки отримані в графітізованих ампулах і вирізані з середньої частини зливку

Для вимірювання ефекту Хола у інтервалі температур  $300 \div 420$  К використовувались зразки розмірами  $1 \times 2 \times 8$  мм<sup>3</sup>, вирізані з середньої частини пластини. На цих зразках методом Фарадея вимірювали магнітну сприйнятливості  $\chi$  при 300 К. Чутливість установки складала  $5,0 \cdot 10^{15}$  магнетонів Бора, відносна похибка вимірів не перевищувала 1%. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) отримували при 4,2 К по стандартній методиці з використанням аргонного лазера: лінія випромінювання 514,5 нм, спектральна роздільна здатність <1,0 меВ, інтенсивність 100 мВт/см<sup>2</sup>.

Для всіх зразків 8-ВП, вирізаних з різних ділянок зливка, на відміну від зразків D1 і D2, має місце постійне значення магнітної сприйнятливості та електричних параметрів (таблиця 1), а також приблизно однаковий спектральний розподіл інтенсивності ФЛ (рис.1). Слід також відзначити високий вихід (~60% порівняно з 20-30%) детекторного матеріалу. У цих зразках по холівським вимірам не виявлено глибоких рівнів, а у спектрах ФЛ спостерігається на порядок нижча інтенсивність випромінювання в області  $1,20 \div 1,56$  еВ, порівняно зі зразками D1 і D2 (рис.1). Природа такого випромінювання зумовлена утворенням комплексів  $V_{Cd}$ -донор (A-центр) і DA асоціацій з участю домішки хлору, власних дефектів ґратки і фонових домішок донорного й акцепторного типу. В екситонній області спектри ФЛ для обох типів зразків мають майже однаковий вигляд, характерний для напівізолюючого CdTe [5-9].

Важливою особливістю зразків, отриманих у графітізованих ампулах, є наявність глибокого рівня  $E_C-0,77$  еВ, котрий при  $N_{Cl} \geq 10^{18}$  см<sup>-3</sup> можна виявити по температурній залежності сталої Хола  $R_H$  на рис.2, а також по  $\sigma(T)$ . При цьому рухливість електронів  $\mu$  у досліджуваному інтервалі температур описується законом  $T^\alpha$ , де  $\alpha = -0,6$ . Такі значення  $\alpha$  відповідають механізму розсі-

яння електронів на мікронеоднорідностях по Вайсбергу з розмірами, меншими довжини вільного пробігу електронів. Енергетичне положення даного рівня корелює з глибиною залягання рекомбінаційних центрів E8 у кристалах CdTe+Al, описаних у серії робіт Такебе (дивись, наприклад, [10]). Ці центри мають великі значення перерізу захоплення для електронів  $4,4 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> і дірок  $1,8 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup> і домінують після відпаду кристалів при низьких тисках парів кадмію  $P_{Cd}$ . Вважається, що ці центри є донорно-акцепторними комплексами, у створенні котрих приймають участь власні дефекти, а також амфотерні домішки, розчинність і позиція яких у ґратці CdTe залежить від величини тиску  $P_{Cd}$ . У нашому випадку такою домішкою може бути вуглець, який при низьких значеннях  $P_{Cd}$  (великих  $V_C$ ) займає вузли у кадмієвій підґратці. Слід відзначити, що, як показано у [11], рівні такої глибини мають місце у випадку легування телуриду кадмію германієм, що виступає у цій сполучі амфотерною домішкою. Деяке зменшення діаманетизму зразка D2 згідно таблиці 1, напевне, зумовлене наявністю у ґратці CdTe атомів вуглецю або складних парамагнітних комплексів з його участю [12]. Збільшення діаманетизму зразка D1 можна пояснити великою концентрацією конкуруючих діаманетичних [13] A-центрів – відповідна смуга випромінювання найбільш інтенсивна. Вищевказані мікронеоднорідності також можна пов'язати з присутністю домішки вуглецю.

Для перевірки припущення про роль вуглецю у напівізолюючих кристалах телуриду кадмію проведено додаткове дослідження електричних властивостей напівізолюючих пластин спеціально нелегованого n-CdTe, для якого  $\sigma = 2 \cdot 10^{-9}$  Ом·см, отриманого з розплаву у графітізованій ампулі. Не дивлячись на відсутність компенсуючої домішки хлору, спостерігається той самий нахил кривої 2 температурної залежності  $R_H$  на рис.2, який мав місце у випадку зразка D2.

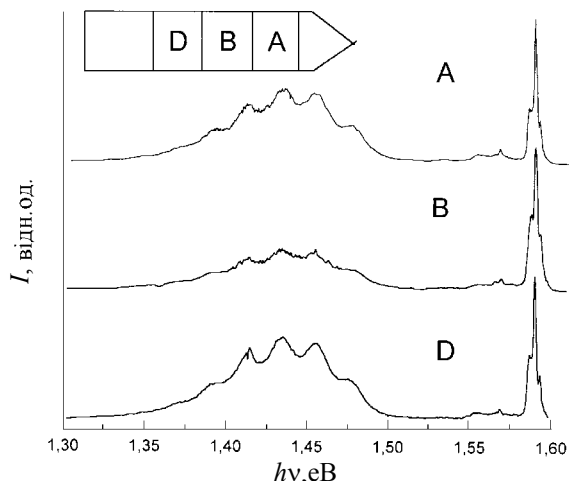


Рис.1. Спектри екситонної фотолумінесценції зразків 8-ВП, вирізаних з різних ділянок зливку (вставка), отриманого у неграфітизованій ампулі.

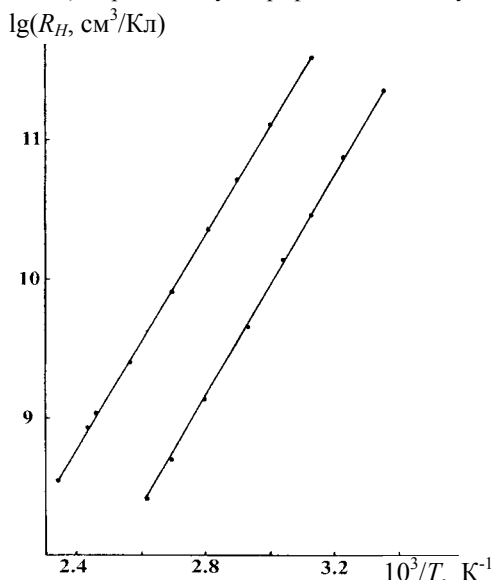


Рис.2. Температурні залежності постійної Хола для зразка Д2 (1) і для спеціально нелегованого напівізолюючого зразка n-CdTe (2), вирізаного з середньої частини зливку, отриманого у графітизованій ампулі.

Як і передбачалось, утворення глибоких центрів суттєво погіршує детекторні характеристики кристалів CdTe, отриманих у графітизованих ампулах. Детектори на їх основі не мають спектрометричних властивостей, а ефективність реєстрації ними гамма-квантів значно нижча, ніж у лічильників, створених на основі кристалів без домішки вуглецю. Захоплення носіїв заряду глибокими центрами повинно суттєво зменшувати значення параметрів  $\tau$  і  $\mu\tau$ .

Вирощування високоомних монокристалів CdTe+Cl розплавними методами із використанням графітизованих ампул приводить до неоднорідності матеріалу, зниження корисного виходу детекторів та погіршення їх характеристик у результаті утворення глибоких центрів.

Відсутність джерела "забруднення" домішкою вуглецю дозволяє отримувати однорідні напівізолюючі монокристали CdTe+Cl зі спектрометричними властивостями і збільшити корисний вихід детекторів у межах від 10-20% до 60%.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Zanio K.R. Cadmium Telluride / Semiconductors and semimetals. V.13. - New York, San Francisco: Academic press, 1978.
2. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Ткачук П.М. Домішково-дефектна структура CdTe+Cl-матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання // УФЖ. - 1999. - **44**, №6. - С.730-737.
3. Hage-Ali M., Siffert P. Status of semi-insulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors // Nucl. Instr. and Meth. - 1992. - **A322**. - P.313-323.
4. Ткачук П.Н., Ткачук В.И., Плюта Д.И., Раранский А.Н. Теллурид кадмиевые детекторы ядерных излучений // Неорг. материалы. - 1996. - **32**, №11. - С.1353-1355.
5. Korbutjak D.V., Krylyuk S.G., Tkachuk P.M., Tkachuk V.I., Korbutjak N.D., Raransky M.D. Growth and characterization of high-resistivity CdTe<Cl> // J.Cryst.Growth. - 1999. - **197**. - P.659-662.
6. Агринская Н.В., Аркадьева Е.Н., Матвеев О.А. Люминесценция комплексов вакансии кадмия – донор в кристаллах CdTe // ФТП. - 1971. - **5**, №5. - С.869-875.
7. Hwa-Yuh Shin, Cherng-Yuan Sun The exciton and edge emissions in CdTe crystals // Mater.Sci.Eng. - 1998. - **B52**. - P.78-83.
8. Seto S., Tanaka A., Masa Y. and Kawashima M. Chlorine related photoluminescence lines in high resistivity Cl-doped CdTe // J.Cryst.Growth. - 1992. - **117**. - P.271-275.
9. Worshech L., Osau W., Fisher F., Waag A., Landwehr G. Cadmium vacancy related defects in MBE grown CdTe // J.Cryst.Growth. - 1996. - **161**. - P.134-138.
10. Takebe T., Saraie J., Matsunami H. Detailed characterization of deep centers in CdTe: Photoionization and thermal ionization properties // J.Appl.Phys. - 1982. - **53**, No.1. - P.457-469.
11. Матлак В.В., Илащук М.И., Парфенюк О.А., Павлин П.А., Савицкий А.В. Электропроводность полупроводящего CdTe // ФТП. - 1977. - **11**, №12. - С.2287-2291.
12. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. - М.: Металлургия, 1973.
13. Тайтл Р.С. Исследования электронного парамагнитного резонанса // Физика и химия соединений А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup> / Пер. с англ. под ред. Медведева С.А. - М.: Мир, 1970. - С.208-245.