

Влияние самокомпенсации на время жизни электрона в теллуриде кадмия, легированном галлием

© Е.В. Рабенко, М.В. Гапанович, Г.Ф. Новиков[¶], И.Н. Один*

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Московский государственный университет (химический факультет),
119992 Москва, Россия

(Получена 13 ноября 2008 г. Принята к печати 20 ноября 2008 г.)

Методами сверхвысокочастотной фотопроводимости и катодоллюминесценции исследованы элементарные процессы с участием заряженных частиц в поликристаллических твердых растворах на основе теллурида кадмия CdTe–GaTe и CdTe–Ga₂Te₃ — перспективных активных средах датчиков интроскопии человека с низкой дозовой нагрузкой. Экспериментально установлено, что амплитуда, характеристическое время и форма спада фотоотклика зависели от уровня легирования, причем характеристическое время спада увеличивалось с ростом уровня легирования. Показано, что изменение кинетики гибели фотогенерированных электронов в легированном теллуриде кадмия (по сравнению с исходным) обусловлено эффектом самокомпенсации, приводящим к перераспределению ловушек по энергиям.

PACS: 61.66.Fn, 61.72.Bb, 61.72.uj, 73.50.Gr, 73.61.Ga, 78.60-b

1. Введение

Твердые растворы на основе теллурида кадмия — перспективные материалы для создания детекторов рентгеновского излучения, в частности, детекторов для интроскопии человека, предназначенных для работы с низкой дозовой нагрузкой. Одной из ключевых проблем создания таких приборов является разработка активной среды датчика. Для обычно используемого токового режима работы датчика доля вытянутых полей на электродах зарядов — ключевой параметр, определяющий качество среды. Наличие процессов, конкурирующих с процессами разделения зарядов (рекомбинация свободных электронов и дырок, захват носителей тока на примесные центры — электронные и дырочные ловушки и т.д.), значительно снижает эффективность работы таких датчиков. Поэтому недостаток сведений о количественных характеристиках процессов гибели свободных зарядов в средах на основе теллурида кадмия, а также их связи с особенностями структуры существенно затрудняет проведение оценок предельных по качеству характеристик устройств и, таким образом, разработку новых материалов.

Замечено, что существенное влияние на характеристики электронно-ионных процессов в таких средах, а, следовательно, и на их фото- и радиационную чувствительность оказывает гетеровалентное замещение в матрице полупроводника. С целью выяснения природы такого эффекта в работе [1] были исследованы поликристаллические образцы на основе теллурида кадмия — системы CdTe–CdI₂. В данной работе изучено влияние легирования галлием на кинетику электронно-ионных процессов в CdTe. Эксперименты выполнены на системах CdTe–GaTe, CdTe–Ga₂Te₃ в широком диапазоне концентраций легирующей добавки.

2. Экспериментальная часть

Поликристаллические образцы были получены спеканием необходимых количеств CdTe и GaTe (или Ga₂Te₃) в течение 300 ч при $T = 737^\circ\text{C}$ в вакуумированных кварцевых ампулах. Теллуриды кадмия и галлия получены из кадмия и галлия высокой чистоты. Исходный теллурид кадмия был *p*-типа. Концентрация вводимой добавки в поликристаллических образцах была на уровне 0.005–1 мол % ($8 \cdot 10^{17}$ – $1.5 \cdot 10^{20}$ атомов галлия на см³), что сопоставимо с количеством собственных точечных дефектов в таких образцах.

Измерения проводились методами сверхвысокочастотной (СВЧ) фотопроводимости и катодоллюминесценции. Методика СВЧ фотопроводимости (диапазон частот 9 ГГц) основана на регистрации изменений коэффициента отражения электромагнитных волн от резонатора TE₁₀₁-типа, вызываемых воздействием на образец короткого импульса света [2]. Образец малого объема размещался в центре резонатора, в пучности электрического поля. Временное разрешение установки определялось добротностью нагруженного резонатора ($Q_L \approx 300$), временными характеристиками усилителя УЗ-29 и цифрового осциллографа С9-8, и составляло примерно 70 нс.

Для возбуждения фотопроводимости в образце использовали комплекс лазеров: эксимерный Lambda Physik LPX-100 и лазер на красителях FL 3002 (длина волны $\lambda = 440$ нм, длительность импульса $\tau_{\text{imp}} = 20$ нс). „Интенсивность“ света, или количество фотонов, попавших на единицу поверхности образца за импульс, I_0 , измеряли „Измерителем средней мощности и энергии лазерного излучения — ИМО-2Н“ и изменяли в экспериментах светофильтрами. Максимальная интенсивность света была $I_0 = 6 \cdot 10^{14}$ фотон/см за импульс. При отсутствии рекомбинации фотогенерированных за-

[¶] E-mail: ngf@icp.ac.ru

рядов во время импульса света можно оценить максимальную концентрацию зарядов к концу импульса в приповерхностном слое: $k_{\lambda}\beta I_0 \approx 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (здесь $k_{\lambda} \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$ — коэффициент поглощения света [3] на длине волны $\lambda = 440 \text{ нм}$; $\beta = 1$ — квантовый выход зарядов). Однако заметим, что при подвижности электронов $\mu = 1000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [4] за время импульса диффузионная длина пробега составляет

$$L = \sqrt{D\tau_{\text{imp}}} = \sqrt{\frac{k_{\text{BT}}}{e} \mu \tau_{\text{imp}}} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ см},$$

т.е. в 50 раз больше k_{λ}^{-1} . Это приводит к снижению предельной концентрации зарядов к концу импульса света почти на 2 порядка величины — менее 10^{18} см^{-3} .

Воздействие импульса лазера на образцы приводило к резкому увеличению отражения электромагнитных волн от резонатора, т.е. к фотоотклику ΔP , который достигал максимального значения ΔP_{max} (амплитуда), а далее, после окончания импульса лазера, постепенно спадал до нуля. При анализе кинетики СВЧ фотопроводимости учитывались форма импульса света и временное разрешение измерительного тракта [5]. Так как воздействие света на образцы в принципе могло приводить к изменению комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

(ε' — действительная и ε'' — мнимая части проницаемости, $j = \sqrt{-1}$), то для разделения вкладов в фотоотклик изменений добротности Q и изменений резонансной частоты Δf_0 анализировали форму зависимости фотоотклика от частоты СВЧ генератора [6]. Как и в работе [1], в силу значительной разности в подвижностях электронов и дырок наблюдаемый фотоотклик следует связывать с рождением и гибелью электронов.

Спектры катодолюминесценции¹ (КЛ) измерялись на установке, описанной в [7], при энергии электронного пучка 35 кэВ и токе 2.5 мкА при температуре 78 К.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Измерения на резонансной частоте

Предварительные измерения на резонансной частоте показали, что в исходном CdTe фотоотклик был слишком мал для регистрации.

В то же время фотоотклик относительно хорошо регистрировался в образцах, содержащих галлий. Легирование галлием существенно изменяло форму, амплитуду и характеристическое время спада $\Delta P(t)$. Для примера на рис. 1 представлены в полулогарифмических координатах спады СВЧ фотоотклика для поликристаллических образцов CdTe, легированных разными концентрациями GaTe в диапазоне 0.015–0.25 мол % при

¹ Авторы выражают свою глубокую признательность доц. М.В. Чуричеву (кафедра физики полупроводников физического факультета МГУ) за проведение измерений.

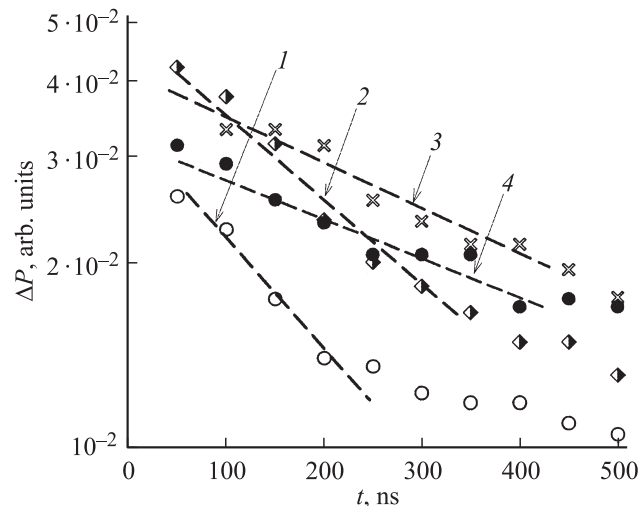


Рис. 1. Спады СВЧ фотопроводимости в поликристаллических образцах CdTe, легированных разной концентрацией GaTe, мол %: 1 — 0.015, 2 — 0.032, 3 — 0.125, 4 — 0.25. $I_0 = 6 \cdot 10^{14}$ фотон/см² за импульс.

$I_0 = 6 \cdot 10^{14}$ фотон/см² за импульс. Можно видеть, что форма начальных участков спадов близка к экспоненциальной.

В таблице приведены величины характеристического времени полуспада СВЧ фотоотклика $\tau_{1/2}$ для разных уровней легирования CdTe. Из таблицы видно, что $\tau_{1/2}$ увеличивается при увеличении концентрации вводимой примеси.

Для того чтобы понять, чем обусловлена такая зависимость характеристического времени спада от уровня легирования, заметим, что с ростом уровня легирования также изменялась и форма зависимости $\Delta P_{\text{max}}(I_0)$. Зависимость была линейной лишь при малых концентрациях GaTe (менее 0.06 мол %), а при больших концентрациях становилась нелинейной (см. таблицу). Для примера на рис. 2 приведены зависимости амплитуды фотоотклика от величины I_0 для двух образцов с резко различным уровнем легирования.

Естественно предположить, что наблюдаемое отклонение от линейной формы зависимости амплитуды отклика от I_0 с ростом уровня легирования обусловлено

Зависимость характеристического времени спада $\tau_{1/2}$ и времени жизни свободного электрона τ от химического состава для системы CdTe—GaTe при $I_0 = 6 \cdot 10^{14}$ фотон/см за импульс

Содержание GaTe, мол %	$\tau_{1/2}$, нс	τ , нс	Вид зависимости $\Delta P_{\text{max}}(I_0)$
0.015	150–200	146	Линейная
0.03	250–300	—	Линейная
0.06	—	200	—
0.125	450–500	—	Нелинейная
0.25	500–550	—	Нелинейная
0.5	—	700	Нелинейная

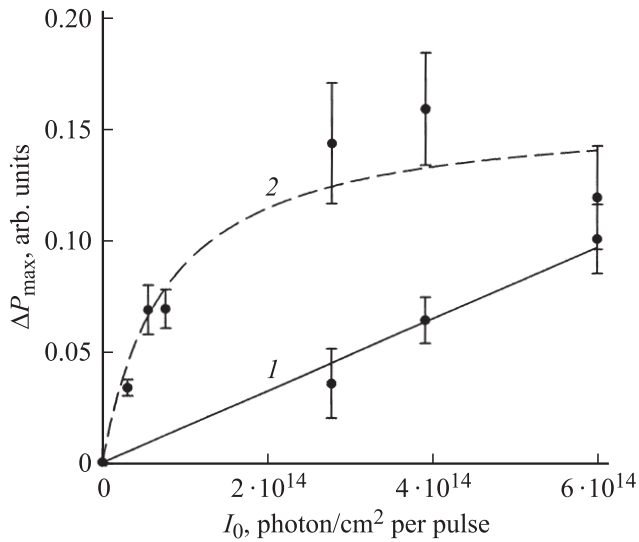
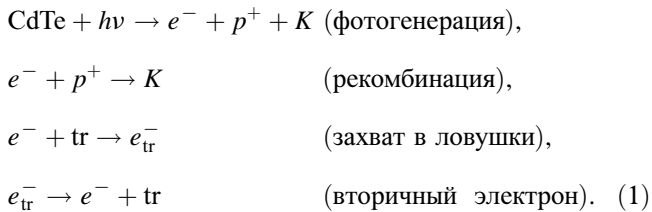


Рис. 2. Зависимости амплитуды СВЧ фотоотклика от интенсивности падающего света для поликристаллического CdTe, легированного GaTe, мол%: 1 — 0.015, 2 — 0.25.

возрастающим вкладом процесса гибели фотогенерированных носителей тока во время импульса света по 2-му порядку кинетики. Таким процессом может быть рекомбинация свободных электронов и дырок. Действительно, оценка характеристического времени бимолекулярной рекомбинации при использовании известных величин (константы скорости электронно-дырочной рекомбинации $k_r = 3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ [1] и интенсивности света, соответствующей данным таблицы) дает значение характеристического времени $\tau_r \approx 30 \text{ нс}$, что заметно меньше приведенных в таблице данных для $\tau_{1/2}$. Эта оценка дает основание считать, что компонента, ответственная за процесс рекомбинации свободных электронов и дырок, не видна на спаде фотоотклика, поскольку ее характеристическое время τ_r в 2 раза меньше временного разрешения установки. Тем не менее, по-видимому, именно бимолекулярная рекомбинация зарядов является основной причиной нелинейной зависимости фотоотклика от интенсивности света. В этой связи важно выяснить первичные (ни разу не испытавшие захват в ловушки) или вторичные (повторно освобожденные из ловушек) электроны проявляются на начальном участке спада фотоотклика:



Здесь e^- и p^+ — свободные электроны и дырки соответственно, tr — незаполненная электронная ловушка, e_{tr}^- — захваченные в ловушки электроны. Несуществен-

ные для обсуждения продукты не показаны. Возможно, что электронными ловушками в чистом CdTe являются вакансии кадмия [8].

3.2. Частотные зависимости СВЧ фотоотклика

Чтобы выяснить природу спадов СВЧ фотоотклика исследовали зависимости фотоотклика от частоты СВЧ генератора $\Delta P(f, t)$ в разные моменты времени. Форма зависимостей $\Delta P(f, t)$ зависела от содержания вводимых добавок в GaTe.

Для примера, на рис. 3 показана частотная зависимость СВЧ фотоотклика в момент времени $t = 100 \text{ нс}$ для поликристаллических образцов на основе CdTe, содержащих 0.015 мол% GaTe. Из рисунка видно, что форма частотной зависимости имеет сложный характер, в котором присутствует как изменение добротности, так и сдвиг резонансной частоты (зависимость несимметрична, максимум сдвинут относительно резонансной частоты).

Сплошной линией на рис. 3 показан результат приближения экспериментальной зависимости разностью двух функций Лоренца, соответствующих случаю хорошего согласования резонатора с волноводом. Как уже отмечалось, такой способ представления частотной зависимости позволяет разделить вклады в фотоотклик изменений добротности резонатора и изменений резонансной частоты. Результат разделения вкладов СВЧ фотопроводимости и фотоэлектрического эффекта на основании частотных зависимостей для 99.985 мол% CdTe—0.015 мол% GaTe показан на рис. 4. Так как при больших сдвигах резонансной частоты Δf_0 , когда форма

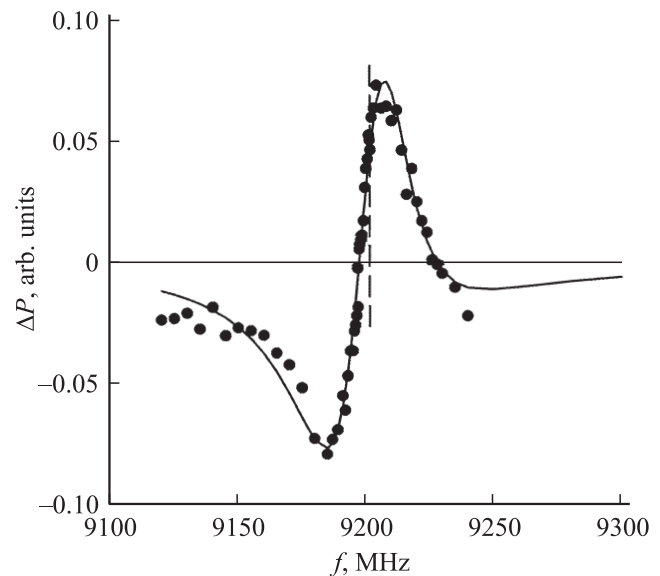


Рис. 3. Зависимость фотоотклика от частоты СВЧ генератора для момента времени $t = 100 \text{ нс}$ от начала лазерного импульса в поликристаллическом CdTe, содержащем 0.015 мол% GaTe. $I_0 = 10^{14} \text{ фотон}/\text{см}^2$ за импульс. Резонансная частота — 9202 МГц. Сплошная линия — теоретический расчет.

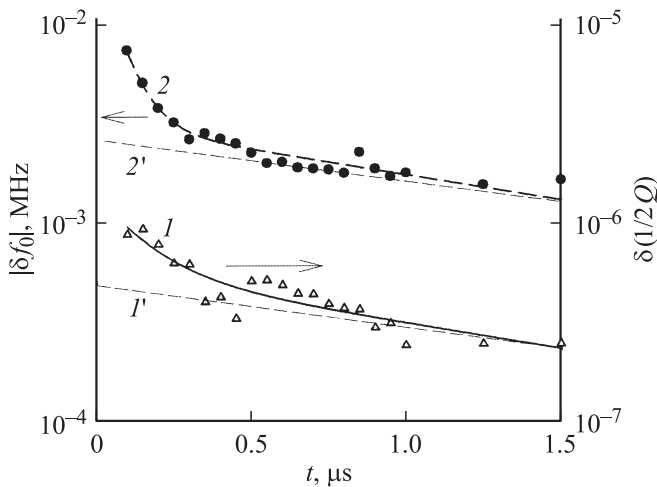


Рис. 4. Изменения добротности $\delta(1/2Q)$ (1) и сдвиг резонансной частоты Δf_0 (2) для поликристаллического CdTe, содержащего 0.015 мол% GaTe. 1' и 2' — медленные компоненты $\delta(1/2Q)$ и Δf_0 соответственно. Частота 9 ГГц, $\lambda = 440$ нм, $I_0 = 10^{14}$ фотон/см² за импульс.

частотной зависимости оказывается антисимметричной, фотоотклик на резонансной частоте может иметь нулевое значение, то вместо значения фотоотклика на резонансной частоте использована величина изменения добротности нагруженного резонатора, т.е. $\delta(1/2Q)$. Действительно, согласно [9,10], при не сильном возмущении резонатора внешним воздействием мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости пропорциональна $\delta(1/2Q)$.

Можно выделить две характерные области на рис. 4. В области $t > 500$ нс зависимости спадают с одинаковой скоростью. Этот факт в соответствии с соотношением [10]

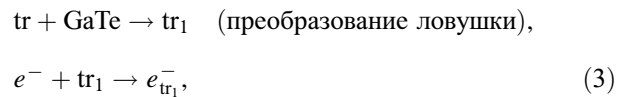
$$\frac{\Delta f_0}{f_0} \propto \Delta \epsilon' + \frac{(\Delta \epsilon'')^2}{\epsilon' + 2} \quad (2)$$

свидетельствует, что ответственным за сдвиг Δf_0 является изменение действительной части диэлектрической проницаемости $\Delta \epsilon'$. Симбатность изменений сдвига частоты и добротности в этом случае, вероятно, свидетельствует об установившемся равновесии по электронам между зоной проводимости и ловушками ко времени 500 нс.

В области $t \leq 500$ нс скорость спада Δf_0 существенно больше ($\tau^{\Delta f} \approx 70$ нс) скорости спада изменения добротности ($\tau^Q \approx 150$ нс). Можно предположить две причины такого различия. Первая — это дополнительный вклад в фотоотклик носителей тока другого знака. Такая ситуация обсуждалась в [3] для СВЧ фотопроводимости бромида серебра, но не нашла убедительной поддержки. Вторая, более вероятная — отсутствие равновесия по электронам между ловушками и зоной проводимости. На этих временах фотоотклик в соответствии с (2) обусловлен изменением $\Delta \epsilon''$, т.е. свободными (не испытывавших захватов ловушками) носителями тока. Следо-

вательно, время жизни (экспоненциальное) свободного электрона до захвата ловушками $\tau^Q \approx 150$ нс. С увеличением уровня легирования время жизни электрона увеличивалось (см. таблицу).

Естественно предположить, учитывая приведенные факты, что эффект легирования на кинетику спадов СВЧ фотоотклика главным образом обусловлен преобразованием в соответствии с (3) „старых“ ловушек в „новые“ ловушки с меньшим сечением захвата электрона, в результате которого общая скорость захвата электрона в ловушки уменьшается:



(здесь tr_1 — преобразованная ловушка). Возможно, что такое преобразование ловушек происходит в результате формирования комплексов точечных дефектов.

3.3. Легирование Ga₂Te₃

Свойства фотоотклика в поликристаллических образцах CdTe, содержащих Ga₂Te₃, существенно отличались от фотоотклика CdTe–GaTe. При малых концентрациях (0.002–0.030 мол% Ga₂Te₃) наблюдался слабо выраженный СВЧ фотоотклик, причем с ростом содержания легирующей добавки отклик уменьшался. При больших уровнях легирования (0.03–1 мол% Ga₂Te₃) СВЧ фотоотклик так же, как и в исходном CdTe, становился нерегистрируемым.

Это обстоятельство, по-видимому, связано с гораздо большим количеством теллура в Ga₂Te₃ (Ga:Te = 1:1.5) по сравнению с GaTe (Ga:Te = 1:1), который создает дополнительные ловушки. Такое предположение подтверждается результатами анализа формы зависимости фотоотклика от частоты СВЧ генератора в этих образцах — фотоотклик был в основном обусловлен электронами, захваченными в ловушки.

3.4. Католюминесценция

Подтверждение сделанного выше предположения об образовании комплексов точечных дефектов при легировании получено при исследовании спектров католюминесценции (КЛ). На рис. 5 представлены спектры КЛ (78 К) образцов, содержащих различное количество GaTe, а также спектр исходного поликристаллического CdTe. В спектре КЛ исходного CdTe наблюдались 2 широких пика с максимумами при 1.50 эВ (865 нм) и 1.43 эВ (825 нм), при этом интенсивность 1-го пика была выше. В спектре образцов, легированных GaTe, полоса 1.43 эВ вначале уменьшалась (при содержании 0.125 мол% GaTe), образовав плечо (рис. 5), а при содержании 0.250 мол% GaTe выявить плечо при 865 нм не удалось. Полоса 865 нм обусловлена неглубоким акцепторным уровнем. В спектре легированных галлием образцов проявляется полоса (910–885 нм), связанная

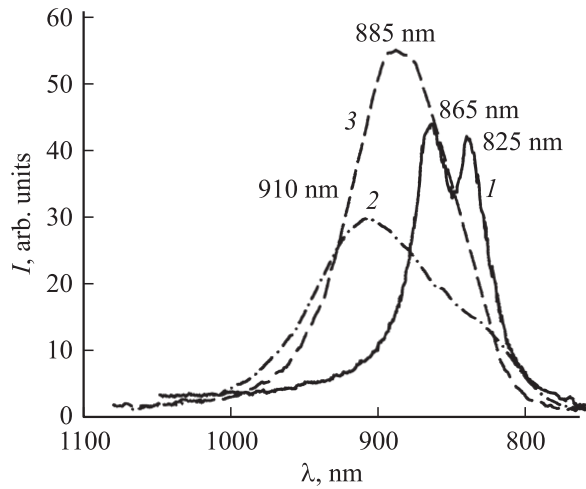


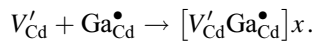
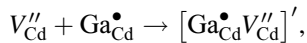
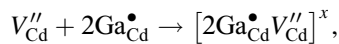
Рис. 5. Спектры катодолуминесценции теллурида кадмия, содержащего различное количество GaTe. $T = 78$ К. Концентрация GaTe, мол %: 1 — 0, 2 — 0.125, 3 — 0.25.

с глубоким уровнем, обусловленным галлием. Природа такого сильного различия в ширине спектров люминесценции в настоящее время не понятна. Возможно, это связано с различием в природе центров люминесценции в легированных и нелегированных образцах.

Возникновение полосы в области 1.36–1.40 эВ, как и в случае легирования галогенами [7], по всей видимости, связано с образованием ассоциатов, в данном случае $\text{Ga}_{\text{Cd}}^{\text{III}}\text{V}_{\text{Cd}}$.

3.5. Эффект самокомпенсации

Если принять проведенный анализ экспериментальных результатов, то наблюдаемое изменение кинетики спадов фотоотклика при легировании, по-видимому, следует связывать с эффектом самокомпенсации, благодаря которому образуются комплексы точечных дефектов. Можно предположить разные варианты этого процесса [11,12]. Например:



При этом образующиеся ассоциаты, как и в случае легирования индием [13], по-видимому, являются более мелкими ловушками, чем исходные вакансии кадмия.

Если допустить, что при образовании новых ловушек общее число ловушек не меняется: $N = N_{\text{old}} + N_{\text{new}}$, то зависимость обратного времени жизни электрона от уровня легирования можно представить как

$$\frac{1}{\tau} = Nk_{\text{old}} + N_{\text{new}}(k_{\text{new}} - k_{\text{old}}), \quad (4)$$

где N_{old} и k_{old} — концентрация и константа захвата электрона для старых ловушек, N_{new} и k_{new} — то же для

новых ловушек. Эта величина линейна в зависимости от концентрации новых ловушек, т.е. от концентрации легирующей примеси, и таким образом согласуется с данными таблицы при условии, что $k_{\text{new}} < k_{\text{old}}$. Так как практически всегда глубокие ловушки имеют большее сечение захвата электрона, чем мелкие, естественно предположить, что константа скорости захвата электрона на ассоциаты меньше, чем на вакансии кадмия, что и объясняет рост времени жизни электрона с увеличением уровня легирования. По этой же причине изменяется соотношение процессов захвата и рекомбинации в общем процессе гибели электрона.

4. Заключение

Таким образом, как и в случае легирования йодом, в определенном диапазоне концентраций галлия в CdTe возможно увеличение времени жизни генерированных излучением носителей тока по механизму самокомпенсации, в результате чего образуются ассоциаты с меньшим сечением захвата электрона, чем вакансии кадмия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 06-03-32725, № 06-08-01510.

Список литературы

- [1] М.В. Гапанович, Н.А. Радычев, Е.В. Рабенюк, Д.Н. Войлов, И.Н. Один, Г.Ф. Новиков. Химия высоких энергий, **41** (2), 159 (2007). [M.V. Gapanovich, N.A. Radychev, E.V. Rabenok, D.N. Voilov, I.N. Odin, G.F. Novikov. High Energy Chemistry, **41** (2), 126 (2007)].
- [2] Г.Ф. Новиков, Е.В. Рабенюк, М.В. Алфимов. Химия высоких энергий, **39** (3), 204 (2005). [G.F. Novikov, E.V. Rabenok, M.V. Alifimov. High Energy Chemistry, **39** (3), 167 (2005)].
- [3] X. Mathew, P.J. Sebastian. Sol. Energy Mater. & Sol Cells, **59**, 85 (1999).
- [4] I. Turkevych, R. Grill, J. Franc, E. Belas, P. Höschl, P. Moravec. Semicond. Sci. Technol., **17**, 1064 (2002).
- [5] Ю.В. Метелева, Г.Ф. Новиков. ФТП, **40** (10), 1167 (2006). [Yu.V. Meteleva, G.F. Novikov. Semiconductors, **40** (10), 1137 (2006)].
- [6] Н.Л. Сермакашева, Г.Ф. Новиков, Ю.М. Шульга, В.Н. Семенов. ФТП, **38** (4), 395 (2004). [N.L. Sermakasheva, G.F. Novikov, Yu.M. Shul'ga et al. Semiconductors, **38** (4), 395 (2004)].
- [7] М.В. Чукичев, Б.М. Атаев, В.В. Мамедов, Я.И. Алимов, И.И. Ходос. ФТП, **38**, 1053 (2002).
- [8] S.-H. Wic, S.B. Zhang. NCPV Program Review Meeting (Lakewood, Colorado, USA, 2001).
- [9] K.S. Chaplin, R.R. Krongard. IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques, **МТТ-9**, 545 (1961).
- [10] R.J. Deri, J.P. Spoonhower. Phys. Rev. B, **25**, 2821 (1982).
- [11] Н.В. Агринская, Т.В. Машовец. ФТП, **28** (9), 1505 (1994).
- [12] П.М. Фочук, А.А. Коровяноко, И.Р. Туркевич, О.Е. Панчук. Неорг. матер., **38** (4), 435 (2002).
- [13] K. Mochizuki. J. Cryst. Growth., **215**, 9 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of self-compensation on the electron lifetime in the gallium doped cadmium telluride

*E.V. Rabenok, M.V. Gapanovich, G.F. Novikov,
I.N. Odin**

Institute of Problems of Chemical Physics,
Russian Academy of Science,
142432 Chernogolovka, Russia
* Moscow State University, Chemical Department,
119992 Moscow, Russia

Abstract Elementary processes with participation of charge particles in the polycrystalline solid solutions based on cadmium telluride in systems CdTe–GaTe and CdTe–Ga₂Te₃ have been investigated by the microwave-photoconductivity and cathode luminescence methods. These systems are of interest of active media for detectors of low radiation dose introscopy. Amplitude, characteristic time and shape of decays of a photoresponse depends on doped level. The characteristic decay time increases with concentration growth. It was shown, that the change of the photogenerated electron loss kinetics in doped cadmium telluride (as contrasted to initial) was caused by effect of self-compensation resulting in the energy traps redistribution.