

06

## Отжиги полуизолирующих кристаллов CdZnTe : Cl с различным содержанием Zn

© О.А. Матвеев, Н.К. Зеленина, В.П. Карпенко,  
А.И. Терентьев, А.А. Томасов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: oleg.matveev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 июля 2006 г.

Показано влияние условий послеростового отжига под управляемым давлением пара кадмия и низкотемпературных отжигов полуизолирующих кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$  ( $x = 0.0002$ ;  $x = 0.005$ ;  $x = 0.01$ ;  $x = 0.1$ ), выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации, на основные параметры материала, ответственные за качество детекторов ядерного излучения.

PACS: 07.85.Fv, 61.72, 71.55.Gs, 72.40.w, 78.55.Et

Детекторы ионизирующих излучений на основе CdTe получили широкое применение в различных отраслях науки и техники [1]. В последнее время появился большой интерес к кристаллам  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , которые имеют более широкую запрещенную зону, что позволяет значительно повысить величину напряженности электрического поля в детекторах и существенно улучшить характеристики приборов [2–6]. Однако кристаллы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , выращенные методом Бриджмена под высоким давлением (High Pressure Bridgman, HPB), имеют гораздо меньшие значения произведения подвижности и времени жизни дырок ( $\mu_h \tau_h \leq 10^{-5} \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ) [7,8], чем CdTe:Cl, что существенно ограничивает область применения  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  детекторов. Как известно, выращивание кристаллов CdTe:Cl методом горизонтальной направ-

ленной кристаллизации (ГНК) под управляемым давлением паров кадмия ( $P_{\text{Cd}}$ ) [9,10] позволяло получать достаточно высокие величины  $\mu_e \tau_e \approx 10^{-3} \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  и  $\mu_h \tau_h \approx 10^{-4} \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ .

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния условий послеростового отжига под управляемым давлением пара кадмия кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$  ( $x = 0.0002; 0.005; 0.01; 0.05; 0.1$ ), выращенных методом ГНК, на основные параметры материала, ответственные за качество детекторов ядерного излучения ( $\mu_e \tau_e$ ,  $\mu_h \tau_h$ ) и фотопроводимость. Величина минимальной концентрации Zn выбрана примерно равной концентрации Cl, поскольку уже на этих кристаллах было определено влияние Zn на диапазон давления пара кадмия, в котором происходит инверсия типа проводимости [11].

Рост кристаллов  $\text{CdTe}:\text{Cl}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$  методом ГНК осуществляли в горизонтальной печи при регулировании давления  $P_{\text{Cd}}$  в ампуле при росте и отжиге кристалла [11]. Отжиг слитка в диапазоне температур  $1070 \div 400^\circ\text{C}$  после его выращивания проводился с целью получения состава кристалла, соответствующего наилучшим условиям компенсации электрически заряженных точечных дефектов, при которых концентрации основных донорных (Cl) и акцепторных (вакансия кадмия  $V_{\text{Cd}}$ ) дефектов примерно равны ( $2\text{Cl}^+ \cong V_{\text{Cd}}^{-2}$ ), и заключался в программном охлаждении под управляемым  $P_{\text{Cd}}$ . Условия отжига выбирали на основе диаграммы состояния Cd–Zn–Te и опыта предыдущих работ [10–13]. Получены полуизолирующие ( $\sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ) слитки кристаллов при всех исследуемых концентрациях цинка. Произведение времени жизни на подвижность носителей заряда измерялось методом переноса заряда на основе использования функции Хехта (Hecht) при облучении структуры альфа-частицами [14,15]. Измеренные этим методом лучшие по слитку значения величины произведений  $\mu_e \tau_e$  и  $\mu_h \tau_h$  приведены в табл. 1. Видно, что для кристаллов с содержанием Zn  $x = 0.0002; 0.005; 0.01$  при изменении условий отжига удавалось достичь высоких  $\mu_e \tau_e$  и  $\mu_h \tau_h$ , сравнимых со значениями для  $\text{CdTe}:\text{Cl}$ . Для кристаллов с  $x = 0.05, 0.1$  —  $\mu_e \tau_e$  и  $\mu_h \tau_h$  практически не изменялись в зависимости от условий послеростового отжига.

Управление  $P_{\text{Cd}}$  приводит к изменению концентраций точечных дефектов:  $V_{\text{Cd}}^-$ ,  $V_{\text{Cd}}^{-2}$  ( $\text{Cl}^+ V_{\text{Cd}}^{-2}$ )<sup>-</sup> и  $(2\text{Cl}^+ V_{\text{Cd}}^{-2})^\circ$  в кристалле [12,13,16–18]. Известно, что заряженные центры  $E(V_{\text{Cd}}^-) = E_V + 0.05 \text{ eV}$ ,  $E(V_{\text{Cd}}^{-2}) = E_V + 0.9 \text{ eV}$ ,  $E(\text{Cl}^+ V_{\text{Cd}}^{-2}) = E_V + 0.15 \text{ eV}$  [17] являются центрами при-

**Таблица 1.** Величины  $\mu_e\tau_e$  и  $\mu_h\tau_h$  кристаллов CdTe:Cl и Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te:Cl для слитков, выращенных при разных условиях послеростового отжига

№ слитка	Содержание Zn(x)	$\mu_e\tau_e, V^{-1} \cdot \text{cm}^2$	$\mu_h\tau_h, V^{-1} \cdot \text{cm}^2$
328	0	$(8-10) \cdot 10^{-4}$	$(0.8-1.0) \cdot 10^{-4}$
341	0.0002	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
339	0.0002	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
347	0.005	$(5-6) \cdot 10^{-4}$	$(0.8-1.0) \cdot 10^{-4}$
346	0.01	$(4-6) \cdot 10^{-4}$	$(0.5-1.0) \cdot 10^{-4}$
340	0.05	$(2-3) \cdot 10^{-4}$	$(1-2) \cdot 10^{-5}$
343	0.05	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
344	0.05	$2 \cdot 10^{-4}$	$(0.5-1.0) \cdot 10^{-5}$
324	0.1	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
319	0.1	$(1-3) \cdot 10^{-4}$	$(1-2) \cdot 10^{-5}$

липания и рекомбинации. Нейтральный центр  $(2\text{Cl}^+V_{\text{Cd}}^{-2})^\circ$  дает уровень в разрешенной зоне [19] и не оказывает действия на транспортные характеристики носителей заряда. Таким образом, для Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te:Cl с содержанием Zn  $x = (0.0002 \div 0.01)$  есть возможность влияния на величину  $\mu_e\tau_e$  и  $\mu_h\tau_h$  путем управления  $P_{\text{Cd}}$ , т.е. концентрацией дефектов:  $V_{\text{Cd}}^-$ ,  $V_{\text{Cd}}^{-2}$ ,  $(\text{Cl}^+V_{\text{Cd}}^{-2})^-$  и  $(2\text{Cl}^+V_{\text{Cd}}^{-2})^\circ$ . Для кристаллов с  $x \geq 0.05$  такое управление оказывается неэффективным. Можно предположить, что к основным заряженным точечным дефектам, связанным с Cd, при  $x \geq 0.05$  добавляются точечные дефекты цинка. Известно, что  $V_{\text{Zn}}^-$ ,  $V_{\text{Zn}}^{-2}$  имеют глубокие уровни энергии [20,21], и, видимо, они являются ответственными за низкие  $\mu_e\tau_e$  и  $\mu_h\tau_h$  независимо от  $P_{\text{Cd}}$  при отжиге.

Взаимодействие заряженных точечных дефектов и, таким образом, формирование структуры центров в запрещенной зоне полупроводника происходит при температурах  $700 \div 400^\circ\text{C}$  [12,13,17], поэтому во второй части настоящей работы были проведены дополнительные исследования — низкотемпературный отжиг образцов монокристаллов Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te:Cl с закалкой или медленным охлаждением до комнатной температуры.

Для отжига были выбраны кристаллы с минимальной и максимальной (из исследуемых) концентрацией цинка  $x = 0.0002$  и  $x = 0.1$ . Температура отжига выбиралась выше температуры распада твердого

**Таблица 2.** Величины  $\mu_e\tau_e$  и  $\mu_h\tau_h$  полуизолирующих кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$  для образцов до и после низкотемпературного отжига ( $600^\circ\text{C}$ )

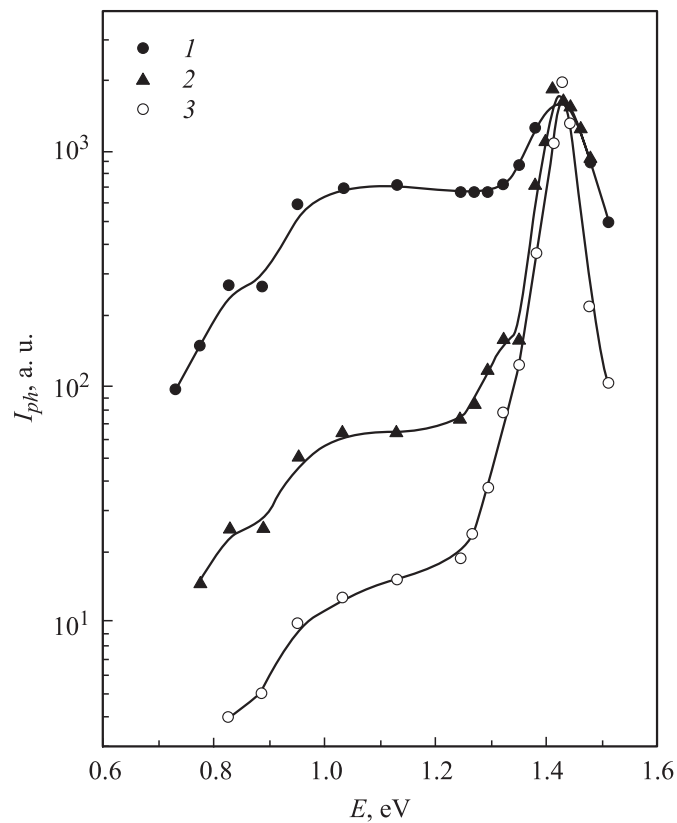
№ слитка	$x$	$\mu_e\tau_e,$	$\mu_h\tau_h,$	$\mu_e\tau_e,$	$\mu_h\tau_h,$
		$\text{V}^{-1}\cdot\text{cm}^2$	$\text{V}^{-1}\cdot\text{cm}^2$	$\text{V}^{-1}\cdot\text{cm}^2$	$\text{V}^{-1}\cdot\text{cm}^2$
		до отжига		после отжига	
337	0.0002	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
319	0.1	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$

раствора ( $428^\circ\text{C}$ ) [22]  $\text{CdZnTe}$ . Отжиг с закалкой характеризовал состояние заряженных точечных дефектов при температуре отжига. Температуры  $600^\circ\text{C}$  оказалось достаточно, чтобы ответственные за полуизолирующее состояние кристалла нейтральные ассоциаты точечных дефектов распались и такое состояние после закалки сохранялось. Кристалл становился низкоомным  $n$ -типа проводимости, так как  $\text{Cl}^+$  создает мелкие уровни, которые полностью ионизированы, а вакансии металла — достаточно глубокие центры.

Кристаллы отжигались в изотермических условиях с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в вакуумированной кварцевой ампуле с засыпкой из измельченных кристаллов из этого же слитка [18]. При  $600^\circ\text{C}$  в изотермических условиях кристалл выдерживался 3 h. При последующем медленном охлаждении заряженные дефекты взаимодействуют, образуя нейтральные ассоциаты, и кристалл снова становится полуизолирующим.

Результаты измерений  $\mu_e\tau_e$  и  $\mu_h\tau_h$  до и после низкотемпературного отжига представлены в табл. 2. Видно, что после отжига для образцов с концентрацией  $x = 0.0002$  наблюдается заметное увеличение значений  $\mu_e\tau_e$  в 10 раз и  $\mu_h\tau_h$  в 3 раза. Для образцов с концентрацией  $x = 0.1$   $\mu_e\tau_e$  не изменяется, а  $\mu_h\tau_h$  даже ухудшается в 3 раза.

Наши исследования примесной фотопроводимости на кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$  показали, что на всех кристаллах наблюдается примесная фотопроводимость в области  $0.6\text{--}1.3\text{ eV}$ . Из спектров примесной фотопроводимости видно, что интенсивность этой полосы растет с содержанием Zn (см. рисунок). Кроме этого видно, что низкотемпературный отжиг кристаллов с малым содержанием Zn ( $x = 0.0002$ ) привел к снижению интенсивности этой полосы. Отжиг кристаллов с



Спектры примесной фотопроводимости полупроводниковых кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$  до отжига: 1 —  $x = 0.1$ ; 2 —  $x = 0.0002$ , после отжига: 3 —  $x = 0.0002$ .

содержанием Zn ( $x = 0.1$ ) не приводит к изменениям интенсивности этой полосы. Данный результат (так же как и характеристики  $\mu_e\tau_e$  и  $\mu_h\tau_h$  (см. табл. 1, 2)) свидетельствует о возможности управления состоянием заряженных дефектов условиями отжига в кристаллах с малым содержанием Zn.

Таким образом, показана возможность управления электрофизическими характеристиками полупроводникового материала для детекторов ядерных излучений, выращенного методом ГНК с содержанием цин-

ка  $x \leq 0.01$  путем регулирования давления пара кадмия в процессе послеростового отжига. Для  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$  с содержанием  $\text{Zn } x \geq 0.05$  управление  $P_{\text{Cd}}$  малоэффективно, и, вероятно, необходимо учитывать в процессе выращивания и послеростового отжига точечные дефекты, связанные с цинком ( $V_{\text{Zn}}^-, V_{\text{Zn}}^{-2}$ ).

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ „Ведущие научные школы“ № НШ 2006.59202 и гранта ФАНИ по поддержке ведущих научных школ, госконтракт № 02.445.11.7270.

## Список литературы

- [1] *Christian Scheiber, George C. Giakos.* // Nucl. Instr. Meth. Physics Res. 2001. V. A458. P. 12.
- [2] *Fiederle M., Feltgen T., Meinhart Y., Rogalla M., Benz K.W.* // J. Cryst. Growth. 1999. V. 197. P. 635.
- [3] *Verges L., Boitel M., Gentel M.C., Hamelin R., Mestais C., Mongellax F., Rustique J., Sanchez G.* // Nucl. Instr. Meth. Physics Res. 2001. V. A458. P. 297.
- [4] *Szeles Cs., Shan Y.Y., Lynn K.G., Eissler E.E.* // Nucl. Instr. Meth. Physics Res. 1996. V. A380. P. 148.
- [5] *Arlt R., Gryshchuk V., Sumah P.* // Nucl. Instr. Meth. Physics Res. 1999. V. A428. P. 127.
- [6] *Satoshi Miyajima, Hideaki Sakuragi, Masao Matsumoto.* // Nucl. Instr. Meth. Physics Res. 2002. V. A485. P. 533.
- [7] *Szeles C., Cameron S.E., Soldner S.A., Ndap J.O., Reed M.D.* // J. of Electronic Materials. V. 33. N 6. P. 742–751.
- [8] *Verges L., Boitel M., Gentel M.C., Hamelin R., Mestais C., Mongellax F., Rustique J., Sanchez G.* // Nucl. Instr. Meth. Physics Res. 2001. V. A458. P. 297–309.
- [9] *Maslova L.V., Matveev O.A., Ryykin S.M., Terentyev A.I., Khusainov A.H.* // Revue de physique appliquee. 1977. V. 12. N 2. P. 291–293.
- [10] *Матвеев О.А., Терентьев А.И.* // ФТП. 1995. Т. 29. В. 2. С. 378–383.
- [11] *Matveev O.A., Terentyev A.I., Karpenko V.P., Zelenina N.K.* // J. Inorganic Mater. 2002. V. 38. N 9. P. 880–883.
- [12] *Zanio K.* // Cadmium Telluride in Semiconductor and semimetals. San-Francisco, London, N.Y., 1978. V. 13. P. 230.
- [13] *Berding M.A.* // Phys. Rev. B. V. 60. N 12. P. 8943–8950.
- [14] *Зеленина Н.К., Томасов А.А.* // Электронная техн. Сер. Материалы. 1983. В. 7. С. 77–78.

- [15] *Ottaviani G., Canali C., Alberidi Quaranta A.* // IEEE Trans. on Nucl. Scien. 1975. V. NS22. P. 192–204.
- [16] *de Nobel D.* // Philips Res. Rep. 1959. V. 14. P. 361–490.
- [17] *Крегер Ф.* // Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
- [18] *Матвеев О.А., Терентьев А.И.* // ФТП. 1993. Т. 27. № 11–12. С. 1894–1903.
- [19] *Bell R.O., Wald F.V., Canaly C., Nava F., Ottaviani G.* // IEEE Trans. N.S. 1974. V. NS-21. P. 331–340.
- [20] *Emanuelsson P., Omling P., Meyer B.K., Wienecke M., Schenk M.* // Phys. Rev. B. V. 47. N 23. P. 15578–15580.
- [21] *Stadler W., Hofmann D.F., Alt H.C., Muschik T., Meyer B.K., Neigel E., Muller-Vogt G., Salk M., Rupp E., Benz K.W.* // Phys. Rev. B. V. 51. N 16. P. 10619–10630.
- [22] *Marbeuf A., Druilhe R., Triboulet R.* // J. of Crystal Growth. 1992. V. 117. P. 10–15.