

# Физические свойства полуизолирующих монокристаллов CdTe:Cl, выращенных из газовой фазы

© В.Д. Попович<sup>†</sup>, Г.М. Григорович, Р.М. Пелещак, П.Н. Ткачук\*

Дрогобычский государственный педагогический университет им. И. Франко,  
82100 Дрогобыч, Украина

\* Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,  
58012 Черновцы, Украина

(Получена 8 ноября 2001 г. Принята к печати 28 ноября 2001 г.)

Описан газофазный метод получения высокоомных монокристаллов CdTe:Cl. Приведены результаты исследования фотолюминесценции этих кристаллов в зависимости от содержания легирующей примеси в исходном материале. Путем измерения электрических и фотоэлектрических характеристик выявлено положение энергетического уровня, который определяет электропроводность полученных монокристаллов.

## 1. Введение

В последнее время сильно выросла потребность в структурно совершенных полуизолирующих монокристаллах теллурида кадмия для создания на их основе неохлаждаемых детекторов  $\gamma$ -излучения и рентгеновских лучей. Одним из методов получения высокоомного CdTe является его компенсирующее легирование в процессе выращивания. Как правило, легирующим элементом выступает хлор. В результате явления самокомпенсации [1,2] достигается равновесие между концентрациями донорных и акцепторных уровней, что делает материал полуизолирующим.

Способами, которые наиболее широко используются для получения высокоомного CdTe:Cl больших размеров, являются методы выращивания из жидкой фазы — различные модификации методов Бриджмена [3,4] и плавающей зоны [5,6]. Таким образом можно получить полуизолирующий материал (удельное сопротивление  $\rho > 10^8$  Ом·см), обладающий подходящими для прикладных целей параметрами переноса (произведение подвижности на время жизни составляет  $10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/В для электронов и  $10^{-5} - 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/В для дырок). Тем не менее однородность и степень структурного совершенства таких кристаллов оказываются недостаточными (имеются двойники, микротрещины и раковины), что снижает выход детекторного материала.

С этой точки зрения более приемлемыми являются методы выращивания из газовой фазы, которые дают возможность использовать более низкие температуры роста без значительного отклонения от стехиометрического состава. Недавно были осуществлены попытки получения полуизолирующего CdTe:Cl методом химических транспортных реакций [7] и модифицированным методом Маркова [8].

В представленной работе описан способ получения больших однородных высокоомных монокристаллов CdTe:Cl методом сублимации в вакууме и приведены результаты исследований некоторых их физических

свойств с целью выявления локальных уровней в запрещенной зоне кристаллов, определяющих эти свойства.

## 2. Получение кристаллов

Процесс получения кристаллов включает два этапа: синтез химического соединения и непосредственное формирование монокристалла. Это дает возможность на первом этапе подобрать условия для получения однородной по химическому составу шихты, а на втором — обратить основное внимание на формирование структурно совершенных монокристаллов необходимого размера.

Синтез шихты проводился в откачанных до остаточного давления  $p = 10^{-5}$  Торр кварцевых ампулах. В качестве исходных материалов использовались Cd и Te марки „Экстра“ и предварительно обезвоженная соль CdCl<sub>2</sub>. Соответствующие навески рассчитывались исходя из предположения, что атомы хлора занимают в матрице CdTe место атомов теллура. Отпаянная ампула помещалась в горизонтальную двухсекционную печь, где постепенно нагревалась в безградиентном режиме до температуры на 5–10°C выше температуры плавления CdTe с одновременным вращением со скоростью 10 мин<sup>-1</sup>. При этих условиях ампула выдерживалась в течение 12 ч, чтобы состоялся полный синтез химического соединения. После этого температура в печи понижалась приблизительно на 50°C, и между концами ампулы устанавливался градиент в 20–30°C. Такой режим приводит к интенсивному переносу материала через газовую фазу в холодную зону ампулы. Потом знак градиента менялся на противоположный. Поскольку конвекционные потоки в газовой фазе при таком температурном режиме значительны, а хлор является летучим элементом, после 2–3 полных переносов достигается почти равномерное распределение легирующей примеси (Cl) по объему шихты.

Качество синтезированного слитка шихты контролировалось по ее удельному сопротивлению, которое определялось бесконтактным методом с помощью измерителя добротности Е 9-4 при использовании следующего

<sup>†</sup> E-mail: vpopovych@yahoo.com

соотношения [9]:

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

где  $\rho$  — удельное сопротивление шихты (Ом · см),  $f$  — частота измерений (МГц),  $L$  — индуктивность катушки без слитка (мкГн),  $n$  — число витков на 1 см катушки (см<sup>-1</sup>),  $R$  — радиус слитка (см),  $l$  — длина слитка (см),  $Q_1$  — добротность катушки на частоте  $f$  без слитка,  $Q_2$  — добротность катушки на той же частоте со слитком внутри катушки, коэффициент  $k = 1.945 \cdot 10^{-4}$ .

Второй этап получения CdTe:Cl состоит в непосредственном формировании монокристалла из предварительно механически измельченной шихты путем возгонки в ампуле специальной формы, откачанной до  $p = 10^{-5}$  Торр. Температурный профиль в вертикальной печи для выращивания монокристалла подбирался так, чтобы обеспечить предшествующую очистку места зародышеобразования и роста от мелких частичек шихты, которые могли туда попасть в процессе откачки. Кроме того, скорость роста кристалла при таком температурном режиме равнялась скорости вытягивания ампулы.

Описанным выше способом были получены монокристаллы CdTe:Cl длиной до 40 мм и диаметром до 18 мм без микротрещин и раковин. Выращены кристаллы с тремя различными концентрациями хлора в навеске:  $N_{Cl} = 10^{17}, 10^{18}$  и  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

### 3. Исследование фотолюминесценции

Для выявления локальных уровней, оценки однородности и кристаллического качества на полученных монокристаллах CdTe:Cl проводилось исследование фотолюминесценции в области длин волн  $\lambda = 750-1000$  нм (энергии фотонов  $h\nu = 1.25-1.65$  эВ) при 77.3 К. Спектры фотолюминесценции исследовались на свежих сколах, взятых из разных частей кристаллов всех трех концентраций. Для возбуждения использовали гелий-неоновый лазер ( $\lambda = 632.8$  нм) с мощностью излучения  $P = 40$  мВт и диаметром светового пучка 0.1 мм. Анализ фотолюминесцентного излучения проводился монохроматором типа МДР-24 с дифракционной решеткой 600 штрихов/мм.

Типичные спектральные зависимости стационарной фотолюминесценции полученных монокристаллов CdTe:Cl изображены на рис. 1. Спектр фотолюминесценции кристаллов с концентрацией введенного хлора  $N_{Cl} = 10^{18}$  и  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> состоит из узкой линии с энергией максимума  $h\nu_{max} = 1.582$  эВ и широкой бесструктурной полосы в области 1.4 эВ. В спектре фотолюминесценции кристаллов с  $N_{Cl} = 10^{17}$  см<sup>-3</sup> проявляется дополнительная полоса значительно меньшей интенсивности с максимумом при  $h\nu_{max} = 1.545$  эВ.

Доминирующая полоса 1.582 эВ является результатом излучательной рекомбинации экситонов в CdTe [10,11].

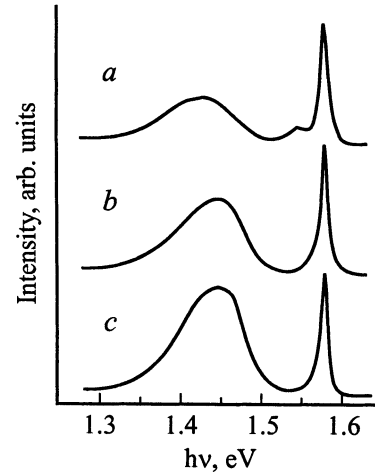


Рис. 1. Спектральные зависимости стационарной фотолюминесценции при 77.3 К монокристаллов CdTe:Cl, выращенных из газовой фазы. Концентрация хлора в навеске  $N_{Cl}, \text{см}^{-3}$ :  $a - 10^{17}, b - 10^{18}, c - 10^{19}$ .

Значительная ширина бесструктурной несимметричной полосы в области 1.4 эВ указывает на неэлементарный характер соответствующего излучательного процесса. Ее существование связано с так называемыми акцепторными А-центрами, которые состоят из атомов замещения хлора на месте теллура и ближайшей вакансии в подрешетке кадмия  $(V_{Cd}Cl_{Te})^-$ . Их уровень расположен на 0.14 эВ выше потолка валентной зоны [12]. Излучательные переходы на акцептор совершаются из зоны проводимости (коротковолновая составляющая) и с уровней доноров внутри донорно-акцепторной пары (длинноволновая составляющая), которые не разделяются при температуре жидкого азота [13]. Максимум полосы для кристаллов с концентрацией хлора в навеске  $N_{Cl} = 10^{18}$  и  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> приходится на  $h\nu_{max} = 1.447$  эВ, тогда как максимум для образцов с  $N_{Cl} = 10^{17}$  см<sup>-3</sup> смещен в длинноволновую область —  $h\nu_{max} = 1.432$  эВ.

Аналогичное смещение отмечалось ранее в работе [14]. Его, вероятно, можно объяснить уменьшением расстояния между составляющими донорно-акцепторной пары с ростом уровня легирования, что приводит к увеличению кулоновского взаимодействия между ними и смещению в высокоэнергетическую область согласно выражению [13]

$$h\nu = E_g - (E_A - E_D) + \frac{e^2}{\epsilon R} + J(R), \quad (2)$$

где  $E_D$  и  $E_A$  — энергетические уровни донора и акцептора относительно краев соответствующих зон;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость кристалла;  $R$  — расстояние между составляющими пары,  $J(R)$  — обменное слагаемое, которое быстро уменьшается с ростом  $R$ ;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны.

Полосу 1.545 эВ, характерную для кристаллов с концентрацией хлора в навеске  $N_{Cl} = 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, можно

интерпретировать как результат излучательного перехода (зона проводимость)–акцептор, который является доминирующим типом переходов в этой области спектра при азотной температуре [15,16]. Энергия ионизации акцептора  $E_A$  оценивается из положения максимума этой полосы [17]:

$$h\nu_{\max} = E_g - E_A + \frac{1}{2}k_B T_e, \quad (3)$$

где  $E_g = 1.602$  эВ — ширина запрещенной зоны CdTe при 77.3 К,  $T_e$  — температура электронов (которая совпадает при использованных низких уровнях возбуждения с температурой решетки),  $k_B$  — постоянная Больцмана. Полученное значение  $E_A = 0.062$  эВ хорошо согласуется с энергетическим положением центров, созданных однократно ионизированными вакансиями кадмия  $V_{Cd}^-$ , концентрация которых является значительной при данном уровне легирования хлором [13].

Следует отметить, что интенсивность соответствующих полос фотолюминесценции для образцов, взятых из различных частей одного кристалла, почти не менялась. Это свидетельствует о высокой степени однородности полученных монокристаллов CdTe:Cl.

#### 4. Исследование электрических и фотоэлектрических свойств

Измерение эффекта Холла показало, что полученные монокристаллы CdTe:Cl с концентрацией хлора в навеске  $N_{Cl} = 10^{18}$  и  $10^{19}$  см $^{-3}$  при комнатной температуре обладают удельным сопротивлением  $\rho = (3-4) \cdot 10^8$  Ом·см и проводимостью  $n$ -типа. Концентрация основных носителей (электронов) составляет  $n = (5-7) \cdot 10^7$  см $^{-3}$ , а их холловская подвижность  $\mu_n = 300-400$  см $^2$ /В·с. Положение уровня Ферми для этих кристаллов определялось с помощью выражения для компенсированного невырожденного полупроводника [18]:

$$F = E_c + k_B T \ln \frac{N_D - N_A}{N_c}, \quad (4)$$

где  $N_c = 2(2\pi m_e^* k_B T / h^2)^{3/2} \approx 9.17 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости теллурида кадмия; разность концентраций доноров и акцепторов  $N_D - N_A = n$  при 300 К. Получено следующее значение:  $F = E_c - (0.599-0.608)$  эВ.

Кристаллы с  $N_{Cl} = 10^{17}$  см $^{-3}$  обладают преимущественно проводимостью  $p$ -типа, а их удельное сопротивление приблизительно на 2 порядка выше. Это соответствует результатам исследования фотолюминесценции и объясняется значительной концентрацией мелких акцепторных центров  $V_{Cd}$  в кристаллах с  $N_{Cl} = 10^{17}$  см $^{-3}$ .

Для выявления глубоких уровней, которые играют определяющую роль в электрических свойствах и явлениях переноса, на полученных полуизолирующих монокристаллах CdTe:Cl было осуществлено исследование температурных зависимостей темнового тока. Контакты

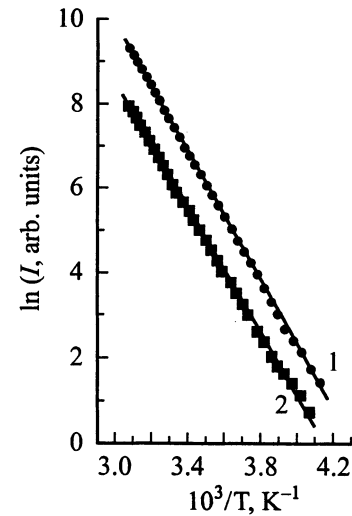


Рис. 2. Температурная зависимость темнового тока монокристаллов CdTe:Cl, выращенных из газовой фазы. Концентрация хлора в навеске  $N_{Cl}$ , см $^{-3}$ : 1 —  $10^{18}$ , 2 —  $10^{19}$ .

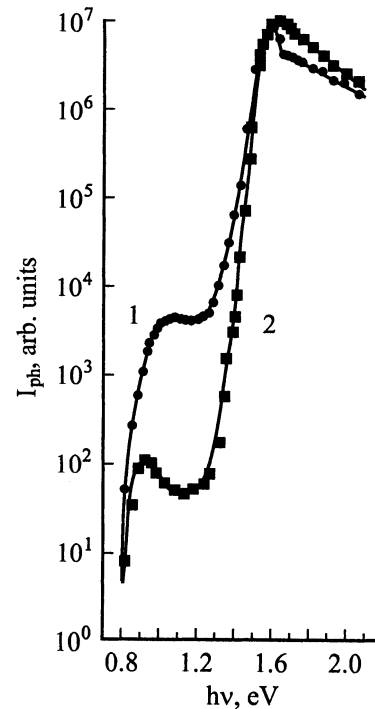
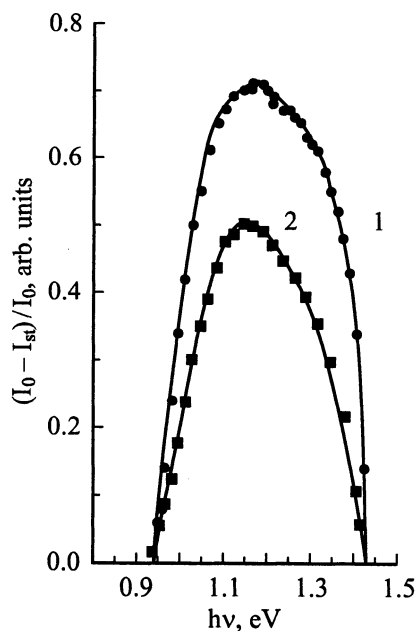


Рис. 3. Спектральная зависимость фотопроводимости при 80 К (приведенная на одинаковое число квантов) в монокристаллах CdTe:Cl, выращенных из газовой фазы. Концентрация хлора в навеске  $N_{Cl}$ , см $^{-3}$ : 1 —  $10^{18}$ , 2 —  $10^{19}$ .

для этих (как и для фотоэлектрических) измерений изготавливались путем сплавления металлического индия на свежих кристаллических сколах. Для того чтобы избежать возможного влияния термостимулированных токов, перед началом измерений все образцы прогревались до  $T = 330$  К и длительное время выдерживались в темноте при комнатной температуре.



**Рис. 4.** Спектральное распределение оптического гашения фототока при 80 К в монокристаллах CdTe:Cl, выращенных из газовой фазы.  $I_0$  — фоновый ток,  $I_{st}$  — фототок, установившийся при гашении. Концентрация хлора в навеске  $N_{Cl}$ ,  $\text{см}^{-3}$ : 1 —  $10^{18}$ , 2 —  $10^{19}$ .

Типичные температурные зависимости темнового тока ( $I$ ) кристаллов с  $N_{Cl} = 10^{18}$  и  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  приведены на рис. 2. Видно, что в области температур  $T = 250\text{--}330 \text{ К}$  энергия активации электропроводности одинакова для обеих концентраций (0.66 эВ). Поскольку данные кристаллы обладают проводимостью  $n$ -типа, эта энергия соответствует ионизации уровня, расположенного ниже дна зоны проводимости на 0.66 эВ, т.е. в окрестности уровня Ферми.

Полученные монокристаллы CdTe:Cl с  $N_{Cl} = 10^{18}$  и  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  характеризуются высокой фоточувствительностью в собственной области спектра как при азотной, так и при комнатной температурах. На рис. 3 приведены спектры фототока ( $I_{ph}$ ) этих кристаллов при 80 К. Энергии абсолютных максимумов фоточувствительности очень близки к ширине запрещенной зоны CdTe при этой температуре. В спектрах обоих образцов четко проявляется область примесной фотопроводимости при  $h\nu < 1.3 \text{ эВ}$ . Энергетическое положение ответственного за нее центра можно определить по началу резкого роста фоточувствительности. Он размещен на 0.8 эВ ниже дна зоны проводимости.

Для получения дополнительной информации о локализации центров чувствительности на кристаллах с  $N_{Cl} = 10^{18}$  и  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  исследовалось оптическое гашение фототока при постоянной собственной подсветке. Спектральное распределение оптического гашения при 80 К изображено на рис. 4. По длинноволновому краю полосы гашения можно определить энергетическое по-

ложение этих центров относительно потолка валентной зоны. Получено значение  $E_v + 0.94 \text{ эВ}$ . Приняв ширину запрещенной зоны CdTe при азотной температуре равной 1.602 эВ [19], получим положение центров относительно дна зоны проводимости:  $E_c - 0.662 \text{ эВ}$ . Это значение практически совпадает с положением уровня, определенного из температурной зависимости темнового тока.

С большой степенью вероятности можно также утверждать, что этот же центр проявляется и в примесной фотопроводимости полупроводников CdTe:Cl. Уровни с близкими энергиями ионизации часто связывались с двукратно ионизированной вакансией кадмия  $V_{Cd}^{2-}$  [13,20]. Значительное различие между величинами термической и оптической энергий ионизации в таком случае можно объяснить преодолением кулоновского барьера, связанного с центром  $E_c - 0.66 \text{ эВ}$ . Однако недавние исследования показали, что вакансии кадмия не могут создавать энергетический уровень, размещенный на 0.47 эВ выше потолка валентной зоны CdTe [14]. Поэтому для выяснения природы обнаруженных центров необходимы более детальные исследования.

## 5. Заключение

Получены большие однородные монокристаллы CdTe:Cl методом сублимации из газовой фазы. Полупроводящие кристаллы  $n$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho = (3\text{--}4) \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  были получены при концентрации хлора в исходном материале  $N_{Cl} \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Это объясняется снижением концентрации мелких акцепторных уровней  $E_v + 0.062 \text{ эВ}$  с повышением степени легирования. Выявлено, что проводимость полученных описанным способом монокристаллов CdTe:Cl в области температур 250–330 К определяется уровнем, размещенным на 0.66 эВ ниже дна зоны проводимости.

## Список литературы

- [1] F.A. Kroger, J. Vink. Phys. St. Sol., **3**, 310 (1956).
- [2] G. Mandel. Phys. Rev. A, **134**, 1073 (1964).
- [3] T.I. Milenov, M.M. Gospodinov. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., **A 322**, 368 (1992).
- [4] P. Hoshl, P. Polivka, M. Vanecek, M. Skrivankova. Rev. Phys. Appl., **12**, 229 (1977).
- [5] R. Triboulet. Progr. Cryst. Gr. Char. Mater., **85**, 128 (1994).
- [6] T. Shoji, H. Onabe, Y. Hiratate. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., **A 322**, 324 (1992).
- [7] Н.А. Украинец. Автореф. канд. дис. (Львов, НУ „Львовская политехника“, 2000).
- [8] M. Fiederle, T. Feltgen, M. Rogalla, J. Mejnhardt, J. Ludwig, K. Runge, K.W. Benz. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., **A 434**, 152 (1999).
- [9] А.Л. Грохольский. Измерители добротности — куметры (Новосибирск, Наука, 1966).
- [10] Ж.Р. Паносян. Тр. ФИАН, **68**, 147 (М., 1973).

- [11] Н.В. Агринская, Н.Н. Зиновьев, О.А. Матвеев, И.Д. Ярошецкий. ФТП, **14**, 172 (1980).
- [12] Hage-Ali, P. Siffert. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., **A322**, 313 (1992).
- [13] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Э.В. Корбут, М.М. Борисюк. *Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості* (Киев, Изд-во „Іван Федоров“, 2000).
- [14] В.К. Meyer, W. Stadler. J. Cryst. Growth, **161**, 119 (1996).
- [15] Н.В. Агринская, Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев. ФТП, **5**, 869 (1971).
- [16] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, А.В. Никитин, В.А. Сладкова. ФТП, **21**, 676 (1987).
- [17] J. Saraic, H. Shinohara, H. Edanatzu, T. Tanaka. J. Luminesc., **21**, 337 (1980).
- [18] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников* (М., Энергия, 1976).
- [19] А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. *Физические основы полупроводниковой инфракрасной электроники* (Киев, Наук. думка, 1984).
- [20] Н.В. Агринская, Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев, Ю.В. Рудь. ФТП, **2**, 932 (1968).

Редактор Л.В. Шаронова

## Physical properties of semiinsulating CdTe:Cl singlecrystals grown from vapour phase

V.D. Popovych, G.M. Grygorovych, R.M. Peleschak,  
P.M. Tkachuk\*

Ivan Franko State Pedagogical University,  
82100 Drogobych, Ukraine

\* Yuriy Fedkovych National University,  
58102 Chernivtsi, Ukraine

**Abstract** A vapour phase method of growth of high resistivity CdTe:Cl singlecrystals is described. Photoluminescence spectra are investigated as functions of the doping impurity. Electric and photoelectric studies have shown that the energy position of the level located in the band-gap is responsible for the electroconductivity of the crystals.