

06

Исследование компенсации проводимости в кристаллах CdZnTe:Cl с разным содержанием цинка

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
E-mail: oleg.matveev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 22 сентября 2006 г.

Исследовалось влияние давления пара кадмия при отжиге полуизолирующих кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Cl}$ ($x = 0.005$; $x = 0.01$; $x = 0.05$) на компенсацию проводимости материала, используемого для создания детекторов ядерного излучения. Показано, что при малом содержании цинка ($x = 0.005$ и $x = 0.01$) определяющее действие на компенсацию проводимости в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Cl}$ оказывают точечные дефекты кадмия. При содержании цинка $x = 0.05$ компенсация заряженных дефектов недостаточно регулируется изменением давления пара кадмия, что свидетельствует о существенном влиянии точечных дефектов цинка.

PACS: 07.85.Fv, 61.72.-y, 72.40.-w

В последнее время появился большой интерес к кристаллам $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в качестве материала для детекторов ядерного излучения [1–5]. Однако область применения $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ детекторов ограничена малыми значениями произведения подвижности и времени жизни дырок ($\mu_h\tau_h \leq 10^{-5} \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) [2,6]. Как проводимость, так и транспортные характеристики кристаллов ($\mu\tau$) определяются процессами взаимной компенсации заряженных точечных дефектов и комплексообразования, происходящими во время послеростового охлаждения кристаллов [7–11] и зависящими от температуры и давления пара Cd [7,9,11].

Для исследования компенсации проводимости в CdTe:Cl нами была разработана методика отжига образцов кристаллов под управляемым давлением пара Cd [12]. Первые результаты отжигов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Cl}$

($x = 0.05$) показали изменение характера инверсии типа проводимости в этом твердом растворе по сравнению с $\text{CdTe}:\text{Cl}$ [13].

В настоящей работе исследовалась компенсация проводимости кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ с разным содержанием Zn ($x = 0.005$, $x = 0.01$ и $x = 0.05$) при помощи отжига образцов при разных давлениях пара Cd .

Кристаллы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ выращивались методом горизонтальной направленной кристаллизации под управляемым давлением пара кадмия P_{Cd} [14]. Концентрация Cl в кристалле определялась загрузкой CdCl_2 в ростовую ампулу, составляла $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ по данным масс-спектрального анализа и была одинаковой во всех слитках. Исходные образцы имели дырочную проводимость $p = 10^8 \div 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Отжики проводили в кварцевой вакуумированной ($\sim 10^{-4} \text{ Pa}$) ампуле, имеющей три зоны: образца, засыпки и регулирования P_{Cd} . Температура отжига образца — 900°C , температура засыпки — 905°C и интервал P_{Cd} выбраны на основании предыдущего исследования кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ [13]. После выдержки кристалла $\sim 5 \text{ h}$ при температуре отжига ампулу медленно (около двух суток) охлаждали до комнатной температуры.

На отожженных кристаллах на основе измерений э.д.с. Холла определялась концентрация носителей заряда. Зависимости концентраций свободных носителей от давления пара кадмия показаны на рис. 1. Видно подобие кривых n от P_{Cd} для разных концентраций цинка. Отметим три характерных участка на каждой кривой: 1 — инверсии типа проводимости, 2 — возрастания концентрации электронов, 3 — насыщения.

Рассмотрим область P_{Cd}^* (участок 1 рис. 1, показано только для $x = 0$), на котором наблюдается инверсия типа проводимости $p \rightarrow n$ для отжигаемых образцов $\text{CdTe}:\text{Cl}$. Для образцов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ величину P_{Cd}^* получали экстраполяцией зависимости P_{Cd} к значению при минимальной концентрации электронов, полученной на отожженных образцах $\text{CdTe}:\text{Cl}$ ($n = 10^7 \text{ cm}^{-3}$), так как явный вид кривой для зависимости концентрации дырок от P_{Cd} выявить не удалось.

Видно, что минимум концентрации электронов (инверсия в p -тип) сдвигается в сторону больших величин P_{Cd} при отжиге кристаллов с более высоким содержанием Zn в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$.

Минимальная концентрация свободных носителей (левый край кривой n от P_{Cd} на рис. 1) достигается в отожженных образцах при опре-

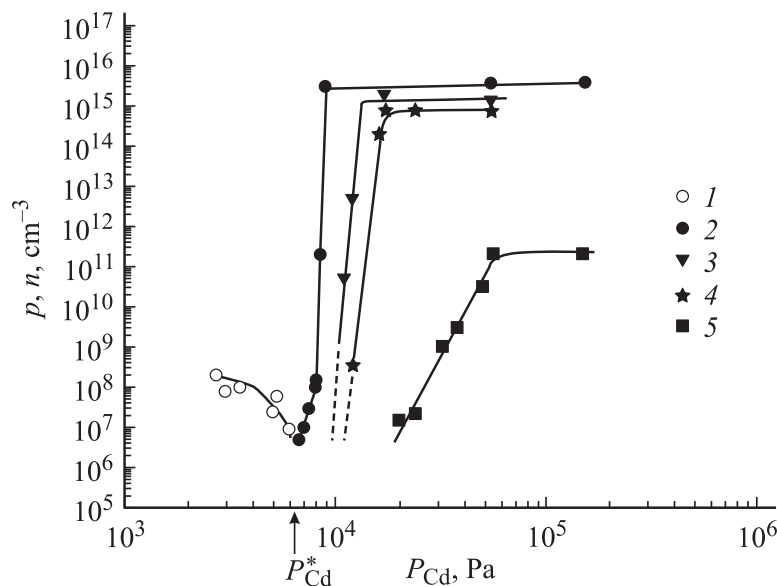


Рис. 1. Зависимости концентрации свободных носителей заряда в отожженных образцах CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ от давления пара кадмия при отжиге (1 — концентрация дырок, 2–5 — концентрация электронов). 1, 2 — $x = 0$, 3 — $x = 0.005$, 4 — $x = 0.01$, 5 — $x = 0.05$.

деленном давлении пара Cd, когда реализуется равенство концентраций основных донорных и акцепторных точечных дефектов [15,16]:

$$[V_{\text{Cd}}^{-2}] + [V_{\text{Zn}}^{-2}] \approx \frac{1}{2} [Cl_{\text{Te}}^{+}]. \quad (1)$$

Очевидно, что в образцах с большей концентрацией Zn содержится и большая концентрация V_{Zn} , поэтому из рассмотренного выше соотношения концентраций доноров и акцепторов можем заключить, что требуется и более высокое P_{Cd} (уменьшение $[V_{\text{Cd}}^{-2}]$) для инверсии акцепторного состояния в донорное.

На рис. 2 показана зависимость P_{Cd}^* , при котором происходит инверсия типа проводимости от содержания Zn в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Cl}$. Полученный линейный характер кривой можно объяснить из условия ра-

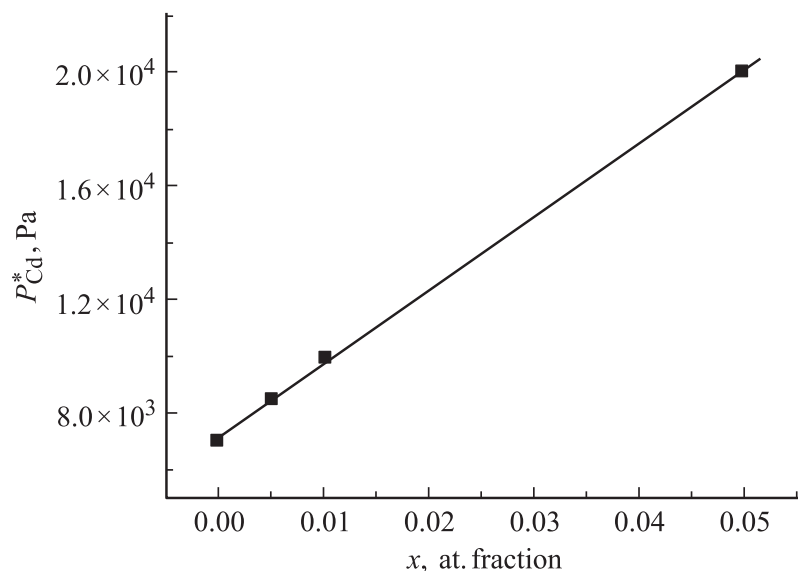


Рис. 2. Зависимость давления пара Cd, при котором происходит инверсия типа проводимости, при отжиге образцов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ от концентрации Zn.

венства концентраций донорных и акцепторных точечных дефектов (1). Учитывая соотношение для дефектов по Френкелю $[V_{Cd}][Cd_i] = K_F$ и зависимость их концентрации от давления пара кадмия над кристаллом $n[Cd_i] = K_r P_{Cd}$, из выражения (1) получаем $P_{Cd} = \frac{nK_F}{K_r(\frac{1}{2}[Cl_{Te}^+] - [V_{Zn}])}$, где K_F и K_r — постоянные [9]. Концентрация хлора в образцах одинакова. Для малых, по сравнению с $[Cl_{Te}^+]$, величин $[V_{Zn}^{-2}]$ зависимость P_{Cd}^* от x оказывается близкой к линейной, если учесть, что изменение концентрации вакансий цинка в кристалле пропорционально изменению состава x .

Рассмотрим участок роста концентрации электронов (участок 2 рис. 1). Наклон кривых примерно одинаков для малых величин содержания цинка в твердом растворе $x = 0.005$ и $x = 0.01$ и заметно возрастает для $x = 0.05$. Этот результат свидетельствует о том, что темп компенсации при увеличении давления пара Cd замедляется на кристаллах с более высоким содержанием цинка. Заметим, что на кристаллах

с $x = 0.005$, $x = 0.01$ были измерены относительно высокие значения $\mu_e \tau_e = (4-6) \cdot 10^{-4} \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ и $\mu_h \tau_h = (5-10) \cdot 10^{-5} \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, в то время как на кристаллах с $x = 0.05$ значения $\mu_h \tau_h = (5-10) \cdot 10^{-6} \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ более чем на порядок меньше. Это свидетельствует о высоком содержании глубоких центров ($V_{\text{Cd}}^{-2} + V_{\text{Zn}}^{-2}$) в кристалле с $x = 0.05$, что может объясняться либо малой степенью ассоциации V_{Zn}^{-2} в нейтральный комплекс $(2\text{Cl}V_{\text{Zn}})^{\circ}$, либо созданием другого дефекта с глубоким центром (например, $\text{Te}_{\text{Cd}}^{-2}$ [17,18]).

Концентрация электронов в области насыщения (участок 3 рис. 1) при увеличении P_{Cd} для разных концентраций Zn в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ имеет разную величину, уменьшающуюся при увеличении концентрации цинка. Отмеченный факт не может быть объяснен ограничением растворимости донорных точечных дефектов $\text{Cl}_{\text{Te}}^+ + \text{Cd}_i^+$ в твердом растворе $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$, так как известно [13,19], что концентрация Cd_i^+ в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ ($x = 0.05$) выше найденных величин насыщения. Измеренная методом масс-спектрального анализа концентрация хлора в кристаллах составляла $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Ограничение может быть вызвано взаимной компенсацией элементарных донорных и акцепторных точечных дефектов. Концентрация электронов в компенсированном $\text{CdZnTe}:\text{Cl}$ может быть представлена:

$$n = [\text{Cl}_{\text{Te}}^+] + [\text{Cd}_i^+] - 2[V_{\text{Cd}}^{-2}] - 2[V_{\text{Zn}}^{-2}] - [(V_{\text{Cd}}\text{Cl}_{\text{Te}})^-] - [(V_{\text{Zn}}\text{Cl}_{\text{Te}})^-]. \quad (2)$$

В образцах $\text{CdTe}:\text{Cl}$ при отжиге при высоком P_{Cd} аннигилируют акцепторные точечные дефекты кадмия V_{Cd}^{-2} , $(V_{\text{Cd}}\text{Cl}_{\text{Te}})^-$ и остаются донорные Cl_{Te}^+ , Cd_i^+ , определяющие концентрацию электронов. В образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ при отжиге при высоком P_{Cd} кроме донорных (Cd_{Te}^+ , Cd_i^+) остаются также и акцепторные точечные дефекты цинка V_{Zn}^{-2} , $(V_{\text{Zn}}\text{Cl}_{\text{Te}})^-$. Именно эти дефекты в зависимости от концентрации цинка в кристалле определяют величину концентрации насыщения электронов.

Анализ полученных зависимостей концентрации электронов проводимости от P_{Cd} в отожженных кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ позволяет сделать заключение о наличии заряженных точечных дефектов цинка в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$, оказывающих влияние на компенсацию проводимости в кристалле. При малом содержании цинка ($x = 0.005$ и $x = 0.01$) определяющее действие на компенсацию проводимости в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ оказывают точечные дефекты кадмия. При содержании цинка $x = 0.05$

зависимость n от P_{Cd} ослаблена. Компенсация заряженных дефектов недостаточно регулируется изменением давления пара кадмия, что свидетельствует о существенном влиянии точечных дефектов цинка. Таким образом, для получения кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ при $x \geq 0.05$ для детекторов ядерного излучения, вероятно, в процессе выращивания материала необходимо управлять не только давлением пара кадмия, но и пара цинка.

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] *Fiederle M., Feltgen T., Meinhart Y., Rogalla M., Benz K.W.* // J. Cryst. Growth. 1999. V. 97. P. 6353.
- [2] *Verger L., Boitel M., Gentel M.C., Hamelin R., Mestais C., Mongellax F., Rustique J., Sanchez G.* // Nucl. Instr. Meth. Physics Res. A. 2001. V. 458. P. 297.
- [3] *Szeles Cs., Shan Y.Y., Lynn K.G., Eissler E.E.* // Nucl. Instr. Meth. Physics Res. A. 1996. V. 380. P. 148.
- [4] *Arlt R., Gryshchuk V., Sumah P.* // Nucl. Instr. Meth. Physics Res. A. 1999. V. 428. P. 127.
- [5] *Satoshi Miyajima, Hideaki Sakuragi, Masao Matsumoto* // Nucl. Instr. Meth. Physics Res. A. 2002. V. 485. P. 533.
- [6] *Szeles Cs., Cameron S.E., Soldner S.A., Ndap J.O., Reed M.D.* // J. of Electronics Materials. 2004. V. 33. P. 742.
- [7] *Marfaing Y.* // J. of Crystal Growth. 1996. V. 161. P. 205.
- [8] *De Nobel D.* // Philips Res. Rep. 1959. V. 14. P. 361.
- [9] *Крегер Ф.* // Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
- [10] *Fiederle M., Eiche C., Salk M., Schwarz R., Benz K.W.* // J. of Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 6689.
- [11] *Zanio K.* // Cadmium Telluride in Semiconductor and semimetals. San-Francisco, London, N.Y., 1978. V. 13. P. 230.
- [12] *Матвеев О.А., Терентьев А.И.* // ФТП. 1993. Т. 27. С. 1894.
- [13] *Матвеев О.А., Терентьев А.И., Зеленина Н.К., Гуськов В.Н., Седов В.Е., Томасов А.А., Карпенко В.П.* // ФТП. 2005. Т. 39. С. 1034.
- [14] *Matveev O.A., Terent'ev A.I., Karpenko V.P., Zelenina N.K., Fauler A., Fiederle M., Benz K.W.* // Phys. Stat. Sol. (b). 2002. V. 229. P. 1073.
- [15] *Kroger F.* // Defect structure of CdTe. Rev. Phys. Appl. 1977. V. 12. P. 205.

- [16] *Marfaing Iv.* // Progr. Cryst. Growth. 1981. V. 4. P. 317.
- [17] *Berding M.A.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 8943.
- [18] *Krsmanovic N., Lynn K.G., Weber M.N., Tjossem R., Gessman Th., Szeles Cs., Eissler E.E., Flint J.P., Glass H.L.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 16279.
- [19] *Greenberg J.H., Guskov V.N., Fiederle M., Benz K.* // J. of Cryst. Growth. 2004. V. 270. P. 23.