

05

## **Влияние ультрамалых доз ионизирующего излучения на диэлектрические свойства кристаллов CdZnTe с аномально высокой поляризуемостью**

© В.К. Комарь, С.В. Сулима, О.Н. Чугай, С.Л. Абашин,  
О.Т. Николов, С.В. Олейник, В.М. Пузиков,  
И.С. Терзин, Ю.А. Яцина

Харьковский Национальный аэрокосмический университет  
им. Н.Е. Жуковского, Харьков, Украина  
Харьковский НТК „Институт монокристаллов“ НАН Украины, Харьков,  
Украина  
E-mail: komar@isc.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 3 декабря 2010 г.

Обнаружено влияние ультрамалых экспозиционных доз (10–45 R) гамма-излучения на обе части комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов CdZnTe в низкочастотной области. Показано, что в основе этого эффекта лежат изменения системы собственных дефектов структуры, связанные с отклонением состава кристалла от стехиометрического, а также крупномасштабные флуктуации электрического потенциала ростовой природы.

Общеизвестно, что воздействие больших доз ионизирующих излучений различной природы вызывает необратимое ухудшение электрических и оптических свойств кристаллических полупроводников. Вместе с тем еще в 80-х годах прошлого века был установлен противоположный эффект, т.е. улучшение свойств полупроводников в результате воздействия ионизирующего излучения, доза которого мала.

Например, для кристаллов GaAs, облученных гамма-квантами, эта доза составляет  $D = 10^3 - 10^5$  R [1]. Указанная особенность радиационного воздействия на полупроводники получила название „эффект малых доз“. Общим в предложенных разными авторами [см., например, 2,3] объяснениях данного эффекта является предположение об определяющем влиянии исходной дефектности кристалла на процессы, обусловленные радиационным воздействием. При этом предполагается, что на начальном этапе воздействия преобладают преобразование точечных дефектов, их геттерирование, диффузия и участие в других процессах, единым результатом которых является снижение исходной дефектности кристалла. Однако последующий этап радиационного воздействия характеризуется существенным увеличением концентрации радиационных дефектов и, как следствие, их доминирующим влиянием на упомянутые свойства полупроводников.

Кристаллы твердого раствора  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x = 0.10 - 0.20$ ) являются одними из наиболее перспективных материалов для детекторов ионизирующих излучений, работающих при комнатной температуре [4]. Но это применение кристаллов ограничивается сложным и взаимосвязанным влиянием на их электрические свойства собственных дефектов структуры, неоднородностей состава и его отклонения от стехиометрического [4]. Указанное влияние дефектов и неоднородностей на свойства подтверждается обнаружением в низкочастотной области аномально высоких значений действительной части  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  твердых растворов  $Cd_{1-x}Fe_xTe$  [5]. Ранее [6] в той же области частот нами были обнаружены значительные изменения не только действительной, но также мнимой  $\epsilon''$  частей  $\epsilon^*$  кристаллов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  (CZT), обусловленные воздействием экспозиционных доз рентгеновского излучения  $D = 10 - 40$  R. Учитывая все вышесказанное, представляет интерес исследовать влияние таких доз ионизирующего излучения на низкочастотные диэлектрические свойства кристаллов CZT, что и является целью настоящей работы.

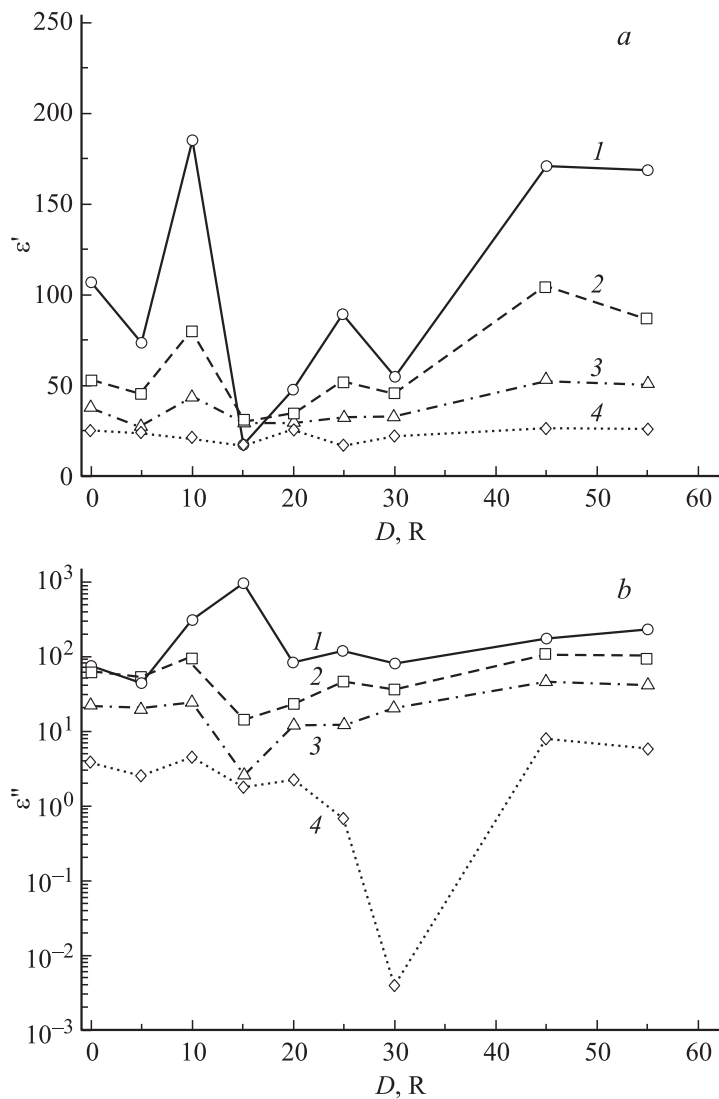
Исследовали кристаллы, выращенные из расплава под высоким давлением аргона. Их состав ( $x = 0.12 - 0.18$ ) измеряли энергодисперсионным методом с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106. Грани образцов в форме куба ( $5 \times 5 \times 5$  mm) последовательно подвергли механической шлифовке, полировке и химическому травлению, обеспечившему удаление приповерхностного нарушенного слоя. Электроды из Au создали в результате химической реакции, как

это описано в работе [7]. Действительную и мнимую части  $\epsilon^*$  образцов измеряли при комнатной температуре емкостным методом, используя оригинальную измерительную ячейку и измеритель иммитанса LCR-819 фирмы Instec (Тайвань). При той же температуре выполняли облучение образцов гамма-квантами  $^{60}\text{Co}$ . Мощность дозы излучения составляла 20 R/min.

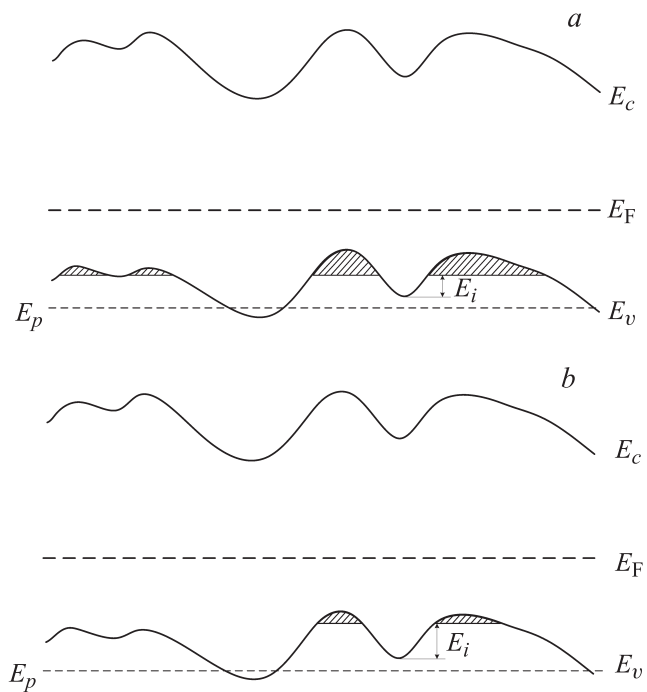
Характерной особенностью диэлектрических свойств исследованных нами кристаллов является достижение необычно высоких значений их  $\epsilon'$  в низкочастотной области. Так, при частоте электрического поля  $f = 14 \text{ kHz}$  эти значения заметно превышают известное для кристаллов того же состава значение (11.5 [8]), быстро возрастающая с уменьшением  $f$ . При наименьшей из использовавшихся в опыте частот  $f = 12 \text{ Hz}$  значения  $\epsilon'$  находятся в пределах 50–110. Подобным же образом ведет себя с частотой и мнимая часть  $\epsilon''$ .

На рис. 1 приведены зависимости обеих частей  $\epsilon^*$  кристаллов CZT от экспозиционной зоны гамма-излучения. Как видим, на начальном этапе увеличения  $D$  имеется тенденция к уменьшению  $\epsilon'$ , которая затем сменяется противоположной тенденцией. Причем эта особенность зависимости  $\epsilon'(D)$  становится все более отчетливой с уменьшением  $f$ . В дозовой зависимости  $\epsilon''$  наблюдаются те же тенденции к уменьшению и последующему возрастанию этой величины. Однако в данном случае тенденции, напротив, усиливаются с увеличением частоты. Заметим, что минимальные значения обеих частей  $\epsilon^*$  наблюдаются в области доз 10–45 R. Эти дозы на два–четыре порядка меньше указанных выше, воздействию которых подвергались кристаллы GaAs [1].

Ключевую роль в описанных изменениях электрических свойств кристаллов CZT, по нашему мнению, играет отклонение их состава от стехиометрического. При выращивании кристаллов из расплава это отклонение определяется превышением давления насыщенных паров Cd над таким же давлением Te [4]. В результате кристалл оказывается обедненным первым компонентом, но соответственно пересыщенным вторым. Следствием этого является доминирование в системе собственных дефектов кристаллической решетки вакансий Cd, межузельных атомов Te и ассоциатов с их участием. Это определяет  $p$ -тип электропроводности, типичный для выращенных из расплава кристаллов CZT. Поскольку некоторые из указанных и другие дефекты, находящиеся в электрически заряженном состоянии, распределены в объеме неоднородно, энергетическая диаграмма кристалла имеет вид, показанный



**Рис. 1.** Дозовые зависимости действительной (*a*) и мнимой (*b*) частей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов CdZnTe, измеренные при частотах электрического поля 12, 25, 90 и  $10^3$  Hz (1–4 соответственно).



**Рис. 2.** Энергетическая диаграмма кристаллов CdZnTe до радиационного воздействия (a) и на его начальном этапе (b).

на рис. 2, a. Заметим, что потенциальные горбы валентной зоны (ВЗ) являются местами локализации дырок (показаны штриховкой). Для участия в электрической поляризации под действием электрического поля дыркам необходимо переместиться в ближайший потенциальный горб, преодолев барьер высотой  $E_i$ . Об определяющем влиянии потенциальных барьеров на диэлектрические свойства исследованных кристаллов свидетельствует наблюдение на них сильной температурной зависимости обеих частей  $\epsilon^*$ . Важно указать, что в условиях случайного потенциального рельефа имеется разброс параметра  $E_i$ , в связи с чем целесообразно вести речь о наиболее вероятном значении этого параметра  $E_{iV}$ .

В своих рассуждениях будем исходить из определяющей роли смещения уровня Ферми  $E_F$  в радиационно-стимулированных изменениях электрических свойств кристаллических полупроводников [9]. Исходное состояние системы собственных дефектов структуры кристалла таково, что в ней доминируют дефекты акцепторного типа и уровень  $E_F$  расположен достаточно близко к потолку ВЗ (рис. 2, *a*). При этом в горбах зоны находится сравнительно много дырок и величина  $E_{iV}$  соответственно мала. Вследствие этого преодоление носителями потенциальных барьеров оказывает существенное влияние на  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , обуславливая их аномально высокие значения при наименьшей из использовавшихся в эксперименте частот электрического поля. Однако с повышением частоты эти величины быстро уменьшаются в соответствии с дебаевской моделью релаксации [10].

На начальном этапе радиационного воздействия направленность изменений в системе дефектов структуры исследованных кристаллов определяется неравновесностью ее состояния. Протекающие при этом разнообразные процессы: преобразование исходных дефектов, их взаимодействие с дефектами радиационной природы, диффузия и геттерирование дефектов [2,3], а также иные, — имеют своим общим результатом снижение неравновесности состояния указанной системы. Причем это изменение состояния, по всей видимости, связано с уменьшением концентрации атомов Те и, как следствие, заряженных дефектов, образованных вакансиями Cd и породивших акцепторные уровни в запрещенной зоне (ЗЗ) кристалла. В результате по мере увеличения экспозиционной дозы уровень  $E_F$  будет смещаться к середине ЗЗ. Одновременно будет уменьшаться количество дырок в горбах ВЗ и соответственно увеличиваться  $E_{iV}$  (рис. 2, *b*). Это обусловит тенденцию к уменьшению обеих частей  $\epsilon^*$ .

Однако дальнейшее увеличение  $D$  приведет к преобладающему влиянию на систему дефектов кристалла радиационных дефектов, порождающих в ЗЗ заряженные акцепторные состояния. С этим предположением согласуется превращение в 1.5 раза пороговой энергии смещения атомов Cd из своих узлов в решетке над аналогичной величиной для атомов Те в кристаллах CdTe [11]. На данном этапе радиационного воздействия  $E_F$  будет смещаться к потолку ВЗ, обуславливая тем самым увеличение количества дырок в горбах и соответственно тенденцию к возрастанию величин  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  (см. рис. 1).

Начальное содержание  $X$ , изменение содержания после воздействия ионизирующего излучения ( $D = 30 \text{ R}$ )  $\Delta X$  и при повторном измерении  $|\delta X|$  для серии образцов CZT

Элемент	Содержание, ат. %		
	$X$	$\Delta X$	$ \delta X $
Cd	43.604	-0.054	0.008
Zn	4.783	0.001	0.010
Te	51.608	0.093	0.004

Отметим некоторое отличие зависимостей  $\varepsilon'(D)$  и  $\varepsilon''(D)$  одна от другой. Так, при частоте электрического поля 12 Hz (ср.  $a$  и  $b$  рис. 1) в последней зависимости наблюдается максимум, отсутствующий в первой. Это и другие различия указанных зависимостей могут объясняться влиянием ионизирующего излучения на электропроводность с участием свободных носителей заряда, которое является предметом отдельного исследования.

Хорошо известно, что поверхность кристалла выполняет роль геттера примесей и точечных дефектов, содержащихся в его объеме. Это свойство поверхности использовалось нами для подтверждения связи описанного влияния гамма-излучения на диэлектрические постоянные кристаллов CZT с наличием в их объеме избыточного Te. Ожидалось, что воздействие на кристалл дозы излучения, такой же по порядку величины, как в наших опытах, вызовет увеличение содержания в его приповерхностной области именно указанного элемента. Поскольку этот эффект мал, то для его обнаружения потребуются усреднить результаты измерения по достаточно большому количеству образцов. В наших экспериментах их количество составило 24. В таблице приведены результаты измерения содержания каждого из компонентов кристаллов, усредненные по указанным образцам. Как видим, в результате радиационного воздействия в приповерхностной области кристаллов увеличилось содержание Te, но уменьшилось Cd. Эти изменения на порядок превышают воспроизводимость результатов измерений  $|\delta X|$ . Не изменилось содержание Zn.

Таким образом, ультрамалые дозы гамма-излучения оказывают существенное влияние на диэлектрические свойства кристаллов CdZnTe с аномальной поляризуемостью в низкочастотной области. Эта особен-

ность свойств определяется особым состоянием системы собственных дефектов, при котором уровень Ферми смещен достаточно близко к потолку валентной зоны, а также крупномасштабным потенциальным рельефом. Возникновение такого состояния связано с отклонением состава кристалла от стехиометрического в сторону избытка Те. Установленные закономерности важны с точки зрения как модификации ионизирующим излучением электрических свойств указанных кристаллов, так и прогнозирования стабильности технических характеристик электронных приборов, которые подвергаются радиационному воздействию.

## Список литературы

- [1] Чернов И.П., Мамонтов А.П., Коротченко В.А., Тимошников Ю.А., Боярко Е.Ю., Крючков Ю.Ю., Копылов В.В. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 11. С. 2271.
- [2] Болотов В.В., Коротченко В.А., Мамонтов А.П., Ржанов А.В., Смирнов Л.С., Шаймеев С.С. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 11. С. 2257.
- [3] Мамонтов А.П., Чернов И.П. Эффект малых доз ионизирующего излучения. Томск: Дельтаплан, 2009. 286 с.
- [4] Schlesinger T.E., Toney J.E., Yoon H., Lee E.Y., Brunett B.A., Franks L., James R.B. // Mater. Sci. Engin. R. 2001. V. 32. P. 103.
- [5] Жуковский П.В., Партыка Я., Венгерик П., Сидоренко Ю.В., Шостак Ю.А., Родзик А. // ФТП. 1999. Т. 33. В. 3. С. 270.
- [6] Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Chugai O., Seminozhenko V., Migal V., Komar V., Klimenko I., Katrunov K., Abashin S., Oleinik S., Sulima S., Zenya I. // Functional Materials. 2004. V. 11. N 3. P. 567.
- [7] Linjun Wang, Wenbin Sang, Weimin Shi Yongbiao Qian, Jiahua Min, Donghua Liu, Yiben Xia // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2000. V. A 448. P. 581.
- [8] De Antonis P., Morton E.J., Menezes T. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1996. V. A 380. P. 157.
- [9] Брудный В.Н., Колин Н.Г., Смирнов Л.С. // ФТП. 2007. Т. 41. В. 9. С. 1031.
- [10] Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков: Учеб. пособие для вузов. Киев, 1980. 400 с.
- [11] Старжинский Н.Г., Гринев Б.В., Гальчинецкий Л.П., Рыжиков В.Д. Сцинтилляторы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . Получение, свойства и особенности применения. Харьков: Институт монокристаллов, 2007. 296 с.