

Зависимость свойств кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ от типа собственных точечных дефектов и форм присутствия кислорода

© Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, В.К. Комарь, В.Г. Галстян, В.С. Зимогорский

Московский энергетический институт (Технический университет),
111250 Москва, Россия

(Получена 25 сентября 1998 г. Принята к печати 14 октября 1998 г.)

Комплексное исследование спектров катодолюминесценции, микроструктуры и микросостава, удельного сопротивления и присутствия кислорода позволило выявить зависимость электрических свойств и степени совершенства кристаллической решетки $Cd_{1-x}Zn_xTe$ от формы присутствия кислорода и типа собственных точечных дефектов. Обнаружено, что в зависимости от соотношения концентраций $[Cd]/[Zn]$ в кристаллах изменяется тип точечных дефектов и форма присутствия основной фоновой примеси — кислорода. Определен оптимальный состав твердого раствора для создания датчиков ионизирующего излучения, при котором кристалл наиболее высокоомен: $Cd_{0.77}Zn_{0.23}Te$.

В настоящее время на основе $CdTe$ с удельным сопротивлением 10^9 Ом · см созданы детекторы ионизирующего излучения, работающие при комнатной температуре, однако их разрешение не превышает 2% [1,2]. Улучшение разрешения требует более высокоомных, чем $CdTe$, кристаллов. Имеются сообщения [1,3] о создании датчиков ионизирующего излучения с энергетическим разрешением до 1% при 300 К на высокоомных (до 10^{11} Ом · см) кристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ определенного состава. В работе [3] кристаллы были получены методом Бриджмена n -типа проводимости и удельным сопротивлением до $10^{10} \div 10^{11}$ Ом · см при значительном избытке металла в загрузке. Поскольку избыток над стехиометрическим составом металла создает собственные доноры, это должно было обеспечить достаточно низкое удельное сопротивление кристаллов и причина их высокоомности не ясна.

Цель данной работы — получить некоторые новые сведения о природе дефектов, ответственных за свойства кристаллов твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xTe$, на основе комплексного исследования спектров катодолюминесценции, удельного сопротивления, содержания обычно неконтролируемой фоновой примеси кислорода, микросостава и др. Выяснение типа дефектообразования в кристаллах позволило бы сознательно управлять процессом получения кристаллов.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) исследовались при уровне возбуждения порядка 10^{22} см⁻³ · с⁻¹ в диапазоне 500–2700 нм. Методика исследования КЛ описана в работе [4]. Концентрации $[Cd]$, $[Zn]$, $[Te]$ определялись количественным рентгеновским микроанализом [5]. Микроструктура и микрооднородность контролировались в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Был проведен газохроматографический анализ содержания кислорода в кристаллах [6].

Удельное сопротивление измерялось контактным методом. Использовались точечные контакты в виде игл (0.1 мм) с наплавленным индием.

Изучение свойств проводилось на свежих сколах кристаллов $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$, выращенных из расплава по

Бриджмену [3]. Заданный режим обеспечивал монокристаллический рост на 2/3 длины слитка, после чего с резким изменением свойств и резкой границей наблюдался переход к поликристаллу (см. далее). Схема слитка с изогнутой границей монокристалл–поликристалл представлена на рис. 1 (см. вставку). Там же обозначены места сколов. Микроанализ (МА) для всех сколов по длине l и радиусу r слитка давал избыток металла над теллуридом — величину $[Cd + Zn] - [Te]$, которая коррелирует¹ с отклонением от стехиометрии. Эта величина по слитку сравнительно мало изменяется и составляет $\sim (5-8) \cdot 10^{20}$ см⁻³ в носовой части; $6 \cdot 10^{20}$ см⁻³ во всей центральной части и $7.5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ в конце монокристаллической части слитка, а при переходе к поликристаллу незначительно (до $4 \cdot 10^{20}$ см⁻³) уменьшается. Кроме измерения на сколах, тем же методом МА на продольном срезе слитка по направлениям l и r (см. вставку к рис. 1) была промерена концентрация $[Cd]$ и $[Zn]$ с шагом 1 мм. Результаты совпали.

Изменение состава по слитку непосредственно связано с изменением ширины запрещенной зоны $Cd_{1-x}Zn_xTe$, поэтому нами было проведено исследование экситонных спектров, полосы которых значительно смещаются при малом изменении состава (рис. 1). На рис. 1 представлены экситонные спектры для разных участков слитка: начальной ($1, 1'$), средней основной монокристаллической ($2, 2'$) и поликристаллической ($3, 3'$). Распределение интенсивности экситонных полос по кристаллу приведено также на рис. 2 (кривая 1). Спектры снимались на свежих сколах (110) при 80 и 300 К. В литературе [7–9] имеются эмпирические зависимости $E_g(x)$ для $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Расчетные значения x по данным [8,9] близки между собой. Для оценки x мы воспользовались зависимостью [9]

$$E^{ex}(Cd_{1-x}Zn_xTe) = E^{ex}(CdTe) + 0.525x + 0.26x^2, \quad (1)$$

где энергии E^{ex} — в эВ, $E^{ex}(CdTe) = 1.579$ эВ — энергия максимума наблюдаемой экситонной полосы

¹ МА учитывал только основные компоненты кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

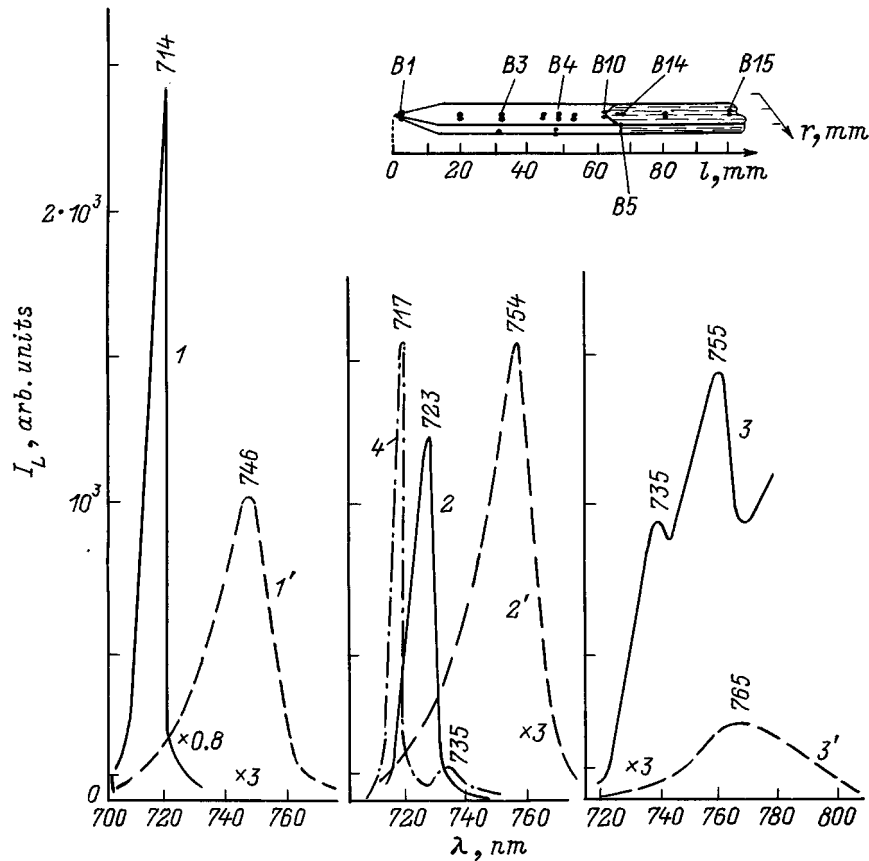


Рис. 1. Экситонные спектры катодолуминесценции по длине слитка $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в начале монокристаллической части (1, 1'), в середине (2, 2') и в зоне поликристалла (3, 3'). 1–3 и 1'–3' — центральная часть кристалла, 4 — вблизи тигля. Указаны длины волн максимумов в нм. На вставке — схема слитка, определяющая его размеры и места сколов.

катодолуминесценции CdTe при температуре 80 К, $E^{\text{ex}}(\text{CdTe}) = 1.510 \text{ эВ}$ — то же самое при $T = 300 \text{ К}$, x — содержание цинка в молярных долях. Оказалось, что расчетные значения x , полученные по экситонным спектрам, удовлетворительно совпадают с результатами МА.

Исследования экситонных спектров показали, что экситонная полоса сдвигается в коротковолновую сторону, свидетельствуя об увеличении концентрации $[\text{Zn}]$ на тех участках кристалла, которые затвердевают из заданного состава расплава первоначально. Это области вблизи конического дна и стенок тигля. Максимальное содержание ZnTe в твердом растворе достигает на этих участках 27 мол% при положении экситонной полосы $713 \div 714 \text{ нм}$ (80 К). В центральной части слитка положение экситонных полос $720 \div 723 \text{ нм}$, что соответствует $\sim 24 \text{ мол\% ZnTe}$. Таким образом, состав слитка изменяется и по направлению r , по направлению l в пределах 2–3%. Эти результаты согласуются с данными МА. Причиной подобного изменения состава может быть разница в температурах плавления ZnTe (1300°C) и CdTe (1100°C). Первоначально при охлаждении тигля на участках, где температура ниже, чем в центре тигля, кристаллизуется вещество

более тугоплавкое — твердый раствор обогащен ZnTe , а жидкая фаза обогащается CdTe . Центральная часть слитка затвердевает позже, что приводит к образованию изогнутого фронта кристаллизации. За счет повышенного выхода в твердую фазу ZnTe количество цинка постепенно уменьшается по длине слитка, т.е. увеличивается отношение $[\text{Cd}]/[\text{Zn}]$. Однако центральная часть слитка ($l \simeq 30\text{--}50 \text{ мм}$) имеет состав, близкий к 23 мол% ZnTe .

При срыве первоначально заданного режима роста и при переходе к поликристаллу наблюдается усиление краевого свечения (ЕЕ) ($\lambda = 755 \text{ нм}$ на рис. 1, кривая 3). Это свечение, как известно [10], связано с присутствием мелких акцепторов I группы.

Усиление линии ЕЕ обнаружено и в монокристаллической части слитка — у стенок тигля ($\lambda = 735 \text{ нм}$ на рис. 1, кривая 4). При этом увеличивается интенсивность и уменьшается полуширина экситонной полосы, по-видимому, за счет возникновения связанного экситона ВЕ на тех же примесных центрах.

Полуширина и интенсивность экситонных полос может быть характеристикой степени совершенства кристаллической структуры [11]. Сравним эти величины для

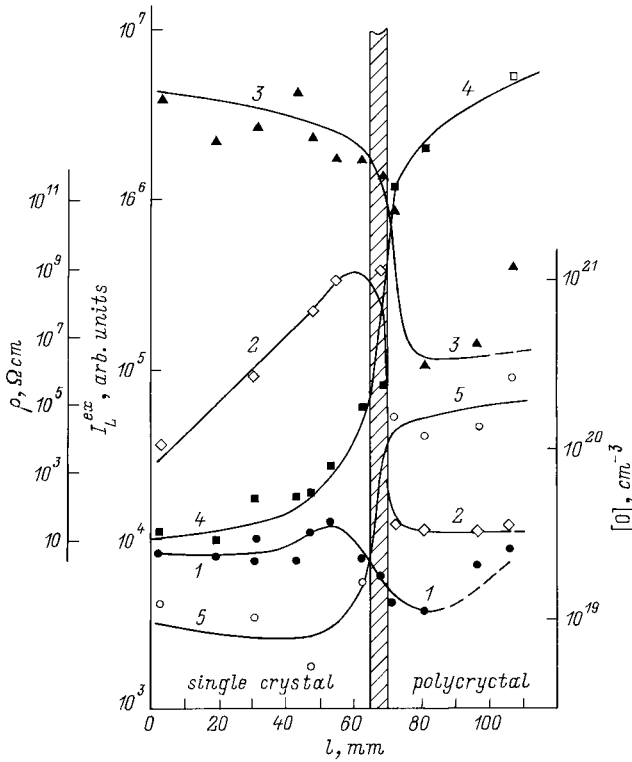


Рис. 2. Сопоставление распределения основных характеристик $Cd_{1-x}Zn_xTe$ по длине слитка: 1 — интенсивность экситонной полосы I^{ex} при 300 К, 2 — удельное сопротивление ρ , 3 — интенсивность полосы $\lambda = 1200$ (1500) нм при $T = 80$ К, 4 — интенсивность самоактивированного свечения ($\lambda = 800$ нм) при $T = 80$ К, 5 — общая концентрация кислорода $[O]$. Интенсивности полос рассчитаны по площади под кривой.

исследованных нами объемных монокристаллов твердых растворов и $CdTe$ [12], у которых полуширина экситонных полос составляет 23 эВ (при $T = 80$ К) и ~ 50 мэВ (при $T = 300$ К). Резкое увеличение полуширины экситонных полос ΔE^{ex} наблюдалось в поликристаллической части слитка. При этом высокая интенсивность свечения I^{ex} для поликристалла свидетельствует о совершенстве их структуры. Исследования в РЭМ показали, что кристаллы достаточно крупные (средний размер зерна $\sim 150 \div 200$ мкм), а состав их однороден, поэтому уширение полос не связано с перекрытием линий мелких зерен разного состава. Однако для этой части слитка резко возрастает концентрация кислорода $[O]$ (рис. 2, кривая 5). Можно полагать, что увеличение полуширины экситонных полос определяется усилением экситон-фононного взаимодействия и вкладом LO -сателлитов, как это наблюдалось в работе [13] при большой концентрации изоэлектронных центров (фоновой примеси кислорода в узлах решетки). Действительно, содержание этой примеси в поликристаллической части достигает $(2-3) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Полуширина экситонных полос сколов монокристаллической части исследованного нами слитка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ меньше или сравнима с $CdTe$ [12]. Вдоль оси слитка наименьшая полуширина экситонных полос соответствует сколам на длине l около 50 мм. Для сколов этой же области проходит через максимум и интенсивность экситонных полос (рис. 2, кривая 1). Как видно из рис. 2, удельное сопротивление по длине слитка монотонно возрастает от начала слитка ($10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и, проходя через максимум для $l \approx 50$ мм ($10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$), резко падает к границе монокристалл-поликристалл и в поликристаллической части слитка составляет $10 \div 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Ранее нами исследовалось поведение кислорода в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ [11-16]. Рассматривая причину высокоомности кристалла $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при избытке металла в исходной загрузке, можно предположить ее в наличии фоновой примеси кислорода. Концентрация кислорода во всей монокристаллической части слитка порядка 10^{19} см^{-3} . В межузельном положении кислород O_i является акцептором. Однако увеличение удельного сопротивления по длине монокристаллической части слитка не связано с накоплением примеси кислорода, так как концентрация $[O_i]$ примерно постоянна по всей длине монокристаллической части слитка и даже может наблюдаться уменьшение общего содержания кислорода в наиболее высокоомной области при уменьшении количества дефектов Zn_{Cd} в составе твердого раствора. Это соответствует увеличению отношения концентраций $[Cd]/[Zn]$, которое в высокоомной области порядка 3.

На рис. 3 представлено изменение спектра КЛ в более широкой спектральной области на "типичных" сколах по длине слитка. Спектры даны для центральной монокристаллической части слитка (a), границы монокристалл-поликристалл (b) и конечной поликристаллической части (c). Как было показано в работе [12], для спектра КЛ $Cd_{1-x}Zn_xTe$ характерны, кроме экситонных, еще две группы полос: в области ~ 800 и $1200-1500$ нм. Изменение интенсивности этих полос по длине слитка представлено на рис. 2.

Исследование полосы $\lambda = 1200$ (1500) нм показало, что она не смещается ни с составом $Cd_{1-x}Zn_xTe$, ни с температурой, поскольку определяется внутривакуансионными переходами с участием уровней вакансионных дефектов V_{Te} [12]. Образование дефектов V_{Te} определяется большим избытком металла в исходной загрузке. Высокая интенсивность полосы 1200 (1500) нм почти по всей начальной длине монокристаллической части слитка свидетельствует о присутствии V_{Te} в значительной концентрации (рис. 2, кривая 3). Большой избыток металла в кристаллах, подтверждаемый данными МА, обязан, по-видимому, не мелкому собственному донору типа Cd_i , а дефекту V_{Te} . Тот факт, что V_{Te} сосуществует с присутствием кислорода в концентрации 10^{19} см^{-3} , свидетельствует о том, что кислород не входит в узлы решетки, заполняя вакансии V_{Te} . Наблюдающаяся концентрация $[O] \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ типична для твердых растворов кислорода в $A^{II}B^{VI}$ [11,14,15]. В такой

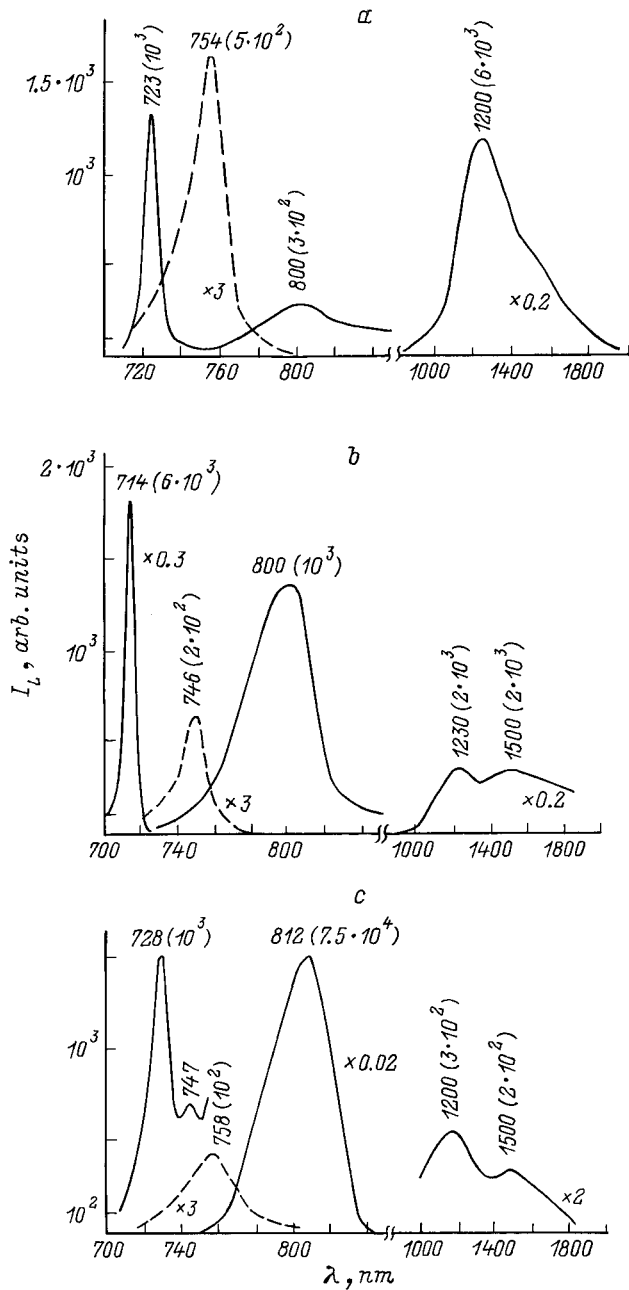


Рис. 3. Изменение спектра катодолуминесценции по длине слитка $Cd_{1-x}Zn_xTe$: *a* — средняя высокоомная часть, *b* — конец монокристаллической части, *c* — поликристалл. Указаны длины волн максимумов в нм и интенсивности соответствующих полос (в скобках). Температура измерения: сплошные линии — $T = 80$ К, штриховые — $T = 300$ К.

форме кислород может входить при росте кристаллов твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ как дефект $O_i (+\Delta V)$, компенсирующий объемное несоответствие электронейтрального центра $Zn_{Cd}(-\Delta V)$. В решетке акцепторный кислород O_i компенсирует собственные доноры, по-видимому, V_{Te} [11], причем некоторое уменьшение концентрации $[V_{Te}]$ в центральной части слитка (рис. 2,

кривая 3) резко увеличивает электрическое сопротивление. Срыв монокристаллического роста с уменьшением $[V_{Te}]$ наступает сравнительно быстро. Как видно из рис. 2, высокоомный участок сменяется резким спадом удельного сопротивления к концу монокристаллической части, где по всем данным происходит смена типа дефектности в кристалле. Уже на границе монокристалл-поликристалл удельное сопротивление уменьшается, а с переходом к поликристаллу резко падает на 7–8 порядков величины. Из рис. 2 видно, что при этом резко уменьшается интенсивность полосы $\lambda = 1200$ (1500) нм (т.е. уменьшается концентрация $[V_{Te}]$), увеличивается концентрация $[O]$ (кривая 5) и возрастает интенсивность полосы $\lambda = 800$ нм (кривая 4).

Согласно [11–16], полоса 800 нм связана с присутствием кислорода в узлах решетки O_{Te} . Это электронейтральный изоэлектронный центр (ИЭЦ). Как показано в работе [12], наблюдаемая полоса $\lambda \approx 800$ нм по своей природе аналогична самоактивированному свечению (СА) $ZnSe:Te$ и обусловлена ближайшими френкелевскими парами (А-центр, стабилизированными кислородом в узлах решетки [13,16]. Полоса не обнаруживает типичных для донорно-акцепторной (Д–А) рекомбинации свойств, так как определяется не набором пар Д–А с разным значением расстояния между донором и акцептором r_{D-A} , а только одним типом пар с постоянным значением величины r_{D-A} .

Исследование полосы 800 нм в системе $CdTe-ZnTe$ и, в частности, в их твердых растворах показало, что спектральное положение полосы зависит от состава: полоса смещается в длинноволновую сторону при увеличении $CdTe$ аналогично ширине запрещенной зоны E_g . Большая интенсивность этого свечения достигается только при избытке Cd и еще более резко возрастает при высокой концентрации O_{Te} в $Cd_{1-x}Zn_xTe$. В этих условиях достигается стабильность центра, включающего $O_{Te} (-\Delta V)$ и $Cd_i (+\Delta V)$. Как показано в работах [10,12], полоса состоит из набора LO -спутников и спектрально не смещается с температурой, обнаруживая только усиление коротковолновых компонент с увеличением температуры (от 80 до 400 К).

Как видно из рис. 2 (кривая 4), СА полоса $\lambda \approx 800$ нм спектра исследованного нами слитка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ очень слабая в основной монокристаллической части (когда кислород находится в междоузлиях). Интенсивность свечения в области 800 нм начинает возрастать с уменьшением интенсивности полосы $\lambda = 1200$ (1500) нм, т.е. с уменьшением концентрации $[V_{Te}]$ и с резким снижением удельного сопротивления ρ (рис. 2, кривые 2, 4). При этом концентрация кислорода скачком достигает предела растворимости этой примеси в твердом растворе замещения при большом избытке Cd_i (рис. 2, кривая 5) и одновременно испытывает резкое усиление полосы $\lambda \approx 800$ нм (рис. 2, кривая 4).

Все эти данные подтверждают сделанное выше предположение о смене типа дефектности в конце монокристаллической зоны роста слитка с переходом кислорода

в узлы решетки $O_i \rightarrow O_{Te}$ с заполнением V_{Te} . Избыток металла в кристалле теперь определяется дефектами Cd_i . Основной причиной смены типа дефектности перехода и $O_i \rightarrow O_{Te}$ является уменьшение количества центров Zn_{Cd} , которые первоначально удерживали кислород в междоузлиях, а также накопление Cd в расплаве. Сопротивление слитка резко падает, когда исчезают акцепторы O_i в концентрации 10^{19} см^{-3} с переходом кислорода в узлы решетки и возникают мелкие собственные доноры Cd_i вместо V_{Te} .

Анализ полученных результатов позволяет заключить следующее.

– Рост монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с избытком металла более или порядка $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (по данным МА) и высоким удельным сопротивлением до $10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ осуществляется при отношении концентраций $[Cd]/[Zn] \lesssim 3$ с компенсацией собственных доноров межузельным кислородом в концентрации $[O_i]$ порядка 10^{19} см^{-3} .

– С увеличением соотношения $[Cd]/[Zn] > 3$ в кристаллах изменяется тип преобладающих точечных дефектов $V_{Te} \rightarrow Cd_i$, а также концентрация и форма присутствия основной фоновой примеси кислорода $O_i \rightarrow O_{Te}$, в результате чего сопротивление падает на 8 порядков величины.

Результаты исследования спектров катодолуминесценции могут быть использованы как оптический метод контроля качества кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$, пригодных для датчиков ионизирующих излучений. Контроль предполагает присутствие в КЛ при $T = 80 \text{ К}$ высокоинтенсивных полос $\lambda = 1200$ (1500) нм при низкой интенсивности самоактивированного свечения в области $\lambda \simeq 800 \text{ нм}$. Соотношение интенсивностей полос при $\lambda = 1200$ (I^{1200}) и 800 нм (I^{800}) составляет $I^{1200}/I^{800} \gtrsim 10^2$. Для оптимального состава $Cd_{0.77}Zn_{0.23}Te$ положение экситонной полосы соответствует $\lambda = 722\text{--}723 \text{ нм}$ при $T = 80 \text{ К}$ или $\lambda = 754\text{--}755 \text{ нм}$ при $T = 300 \text{ К}$.

Список литературы

- [1] R. Sudharsanan, K.B. Parnharm, N.H. Karam. *Proc. Conf. "Laser Focus World"* (June, 1996) p. 199.
- [2] J.F. Butler, F.P. Doty, V. Apotovsky. *Mater. Sci. Eng. (B)*, **16**, 291 (1993).
- [3] V.K. Komar, H. Hermon, M.S. Goorsky et al. *Semiconductors for Room Temperature Radiation Detector applications II*, ed. by R.B. James (Pittsburgh, PA, 1998). [*Mater. Res. Soc.*, **487** (1998)].
- [4] Н.К. Морозова, Л.Д. Назарова, И.А. Каретников. *ФТП*, **29**, 1678 (1995).
- [5] *Практическая растровая электронная микроскопия*, под ред. В.И. Петрова (М., Мир, 1978).
- [6] В.С. Зимогорский, Н.А. Караванов, Н.К. Морозова и др. *Новости ИАИ*, **66**, 22 (1989).
- [7] K.Y. Lay, N.C. Giles-Taylor, J.F. Schetzina, K.J. Bachmann. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1049 (1986).
- [8] F.P. Doty, J.F. Butler, J.F. Schetzina, K.A. Bowers. *J. Vac. Sci. Technol. (B)*, **10**, 1418 (1992).

- [9] E. Rzepka, A. Lusson, A. Riviere. *J. Cryst. Growth*, **161**, 286 (1996).
- [10] Ж.Р. Паносян. *Тр. ФИАН СССР*, **68**, 147 (1973).
- [11] Л.Д. Назарова. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 1995).
- [12] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Д.П. Наливайко. *Матер. докл. Межд. науч.-техн. сем.* (М., МЭИ, 1998) с. 238.
- [13] Н.К. Морозова, И.А. Каретников. *ЖПС*, **65**, 394 (1998).
- [14] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов и др. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1987).
- [15] Н.К. Морозова, В.С. Зимогорский, А.В. Морозов. *Неорг. матер.*, **29**, 1014 (1993).
- [16] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Е.М. Гаврищук и др. *Неорг. матер.*, **35**, вып. 4 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

Dependence of properties of crystals $Cd_{1-x}Zn_xTe$ from a type of intrinsic point defects and forms of presence of oxygen

N.K. Morozova, I.A. Karetnikov, V.V. Blinov, V.K. Komar, V.G. Galstan, V.S. Zimogorskiy

Moscow Energy Institute (Technical University), 111250 Moscow, Russia

Abstract The complex research of spectra cathodoluminescence, microstructure, specific resistance and presence of oxygen has allowed to reveal dependence of electrical properties and degrees of perfection of a crystalline lattice from the form of presence of oxygen and such as intrinsic point defects. It is revealed, that depending on a ratio $[Cd]/[Zn]$ in crystals the type of point defects and form of presence of main background impurity of oxygen varies. The optimum composition for creation of gauges, for want of which crystal most resistance is determined: $Cd_{0.77}Zn_{0.23}Te$.