

# Электрические и фотоэлектрические свойства текстурированных поликристаллов CdTe

© Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

(Получена 22 января 2001 г. Принята к печати 15 февраля 2001 г.)

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и спектры фотопроводимости крупнозернистых поликристаллов CdTe стехиометрического состава, синтезированных из глубоко очищенных компонентов и подвергнутых тонкой очистке при температуре, в 2 раза меньшей, чем температура плавления. Показано, что основные характеристики поликристаллов (удельное сопротивление, время жизни и подвижность носителей) определяются сложными комплексами, которые формируются при взаимодействии протяженных и точечных дефектов. Найдены величины произведения подвижности и времени жизни электронов.

## Введение

Практическое применение теллурида кадмия для детектирования ионизирующих излучений целесообразно лишь в том случае, если токи утечки в приборах не превышают  $10^{-7}$  А в электрических полях  $\sim 1000\text{--}3000$  В/см. Это означает, что удельное сопротивление кристаллов для таких приборов должно соответствовать  $\sim 10^8\text{--}10^9$  Ом·см.

До настоящего времени наилучшим материалом детекторного качества считаются легированные хлором монокристаллы теллурида кадмия, получаемые методом перемещающегося нагревателя. Компенсированные кристаллы обладают высоким удельным сопротивлением ( $\rho \approx 10^8\text{--}10^9$  Ом·см) и наилучшими на сегодняшний день значениями времени жизни электронов ( $\tau_e$ ) и дырок ( $\tau_p$ ). Недостатком метода является разброс по удельному сопротивлению вдоль слитка.

Теоретические расчеты показывают, что теллурид кадмия с удельным сопротивлением  $\rho \approx 10^9$  Ом·см можно получить, не прибегая к легированию донорными примесями, если вырастить идеальный по структуре кристалл, свободный от посторонних химических примесей. Однако на практике удельное сопротивление реальных специально не легированных кристаллов, независимо от методов их получения, не превышает  $10^5\text{--}10^6$  Ом·см [1].

В последнее время появились расплавные методы получения нелегированных кристаллов CdTe стехиометрического состава с  $\rho \approx 10^9\text{--}10^{10}$  Ом·см [2,3] с использованием высокочистых исходных компонентов. Однако такие кристаллы страдают структурным несовершенством, содержат фоновые примеси на уровне  $10^{16}$  см $^{-3}$  (в лучшем случае) и имеют высокую степень компенсации. В запрещенной зоне таких кристаллов присутствует обычно целый набор глубоких электронных состояний, которые и определяют основные свойства материала (удельное сопротивление, подвижности и времена жизни носителей).

Существенную роль в формировании сложных по структуре дефектов и, как следствие, глубоких электронных состояний в нелегированных кристаллах играют

протяженные дефекты (дислокации, субзеренные границы, двойники, границы зерен), не без участия точечных дефектов (примесных и собственных). Определить роль тех и других в компенсации — на сегодняшний день довольно трудная задача.

Нами были предприняты попытки получить кристаллы CdTe стехиометрического состава с минимально возможным содержанием фоновых примесей при более низких температурах. Для этого были разработаны низкотемпературные методы синтеза и последующей глубокой очистки соединения с приведением его состава к составу минимального давления (состав, близкий к стехиометрическому при температурах кристаллизации  $600\text{--}620^\circ\text{C}$ ) [4].

Несмотря на текстурированную структуру полученных поликристаллов, по нашему мнению, появилась возможность выделить роль границ зерен в формировании комплексов вблизи них на фоне малого содержания основных остаточных примесей ( $\lesssim 10^{14}$  см $^{-3}$ ) и минимальных концентраций собственных точечных дефектов.

Ранее уже предпринимались попытки в изучении роли протяженных дефектов в текстурированных поликристаллах CdTe оптическими методами [5,6]. В данной работе исследования в этом направлении продолжены с применением некоторых электрических методов, в частности температурной зависимости проводимости и фотопроводимости.

## Экспериментальная часть

Для измерений электрических свойств использовались высокочистые поликристаллические образцы  $p\text{-CdTe}$  ( $\rho \approx 10^5\text{--}10^6$  Ом·см) стехиометрического состава, имеющие текстурированную структуру с направлением роста монокристаллического зерна [111]. Средний размер монокристаллического зерна составлял не менее 1.5–2.0 мм в диаметре. Образцы отбирались из поликристаллических слитков, выращенных при температурах  $600\text{--}620^\circ\text{C}$  в процессе финишной очистки CdTe [7]. Образцы размером  $5 \times 5 \times 1.5$  мм $^3$  приготавливались с по-

мощью механической шлифовки и полировки поперек направления роста по плоскости {111}.

Контакты на поверхностях {111} наносили после травления образцов в бром-метаноловом растворе методом осаждения золота из раствора хлористого золота.

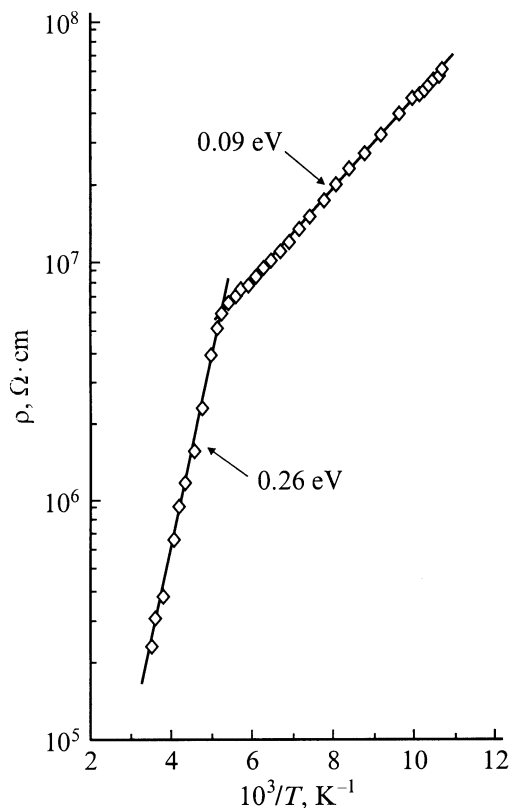
Фотопроводимость измерялась при температуре  $T = 65$  К в области края собственного поглощения (энергии фотонов  $\hbar\omega = 1.3\text{--}1.6$  эВ).

Измерения температурной зависимости удельного сопротивления проводили в диапазоне температур  $T = 65\text{--}293$  К.

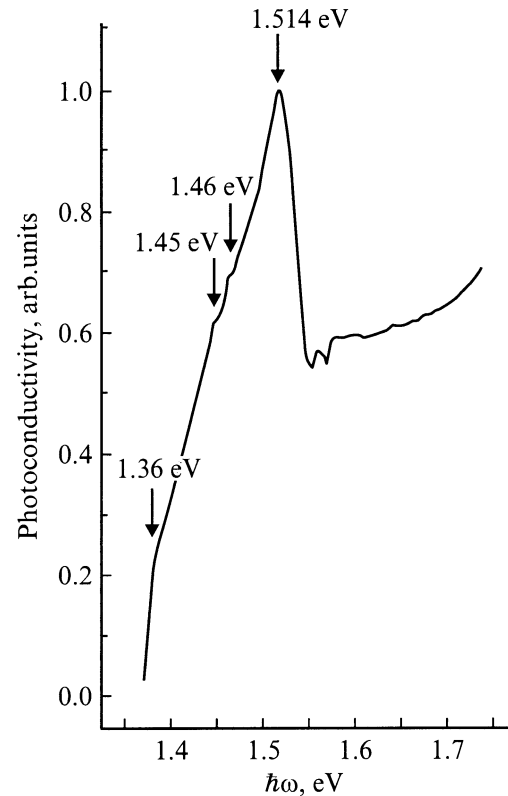
## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена температурная зависимость удельного сопротивления образца  $p$ -CdTe, вырезанного вдоль направления роста монозерна [111]. Удельное сопротивление образца при комнатной температуре составляло  $\rho \approx 3 \cdot 10^5$  Ом · см, что соответствует концентрации подвижных дырок  $p \approx 2.9 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup> (при подвижности дырок  $\mu_p = 70$  см<sup>2</sup>/В · с [8]). Как видно из рисунка, в данном образце присутствуют два центра с энергетическими уровнями  $E_v + 0.09$  эВ и  $E_v + 0.26$  эВ.

При данном наборе энергетических уровней и общем содержании электрически активных примесей  $< 10^{13}$  см<sup>-3</sup> эти параметры трудно согласовать между собой, поскольку ни расчеты по формулам классической



**Рис. 1.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $p$ -CdTe.



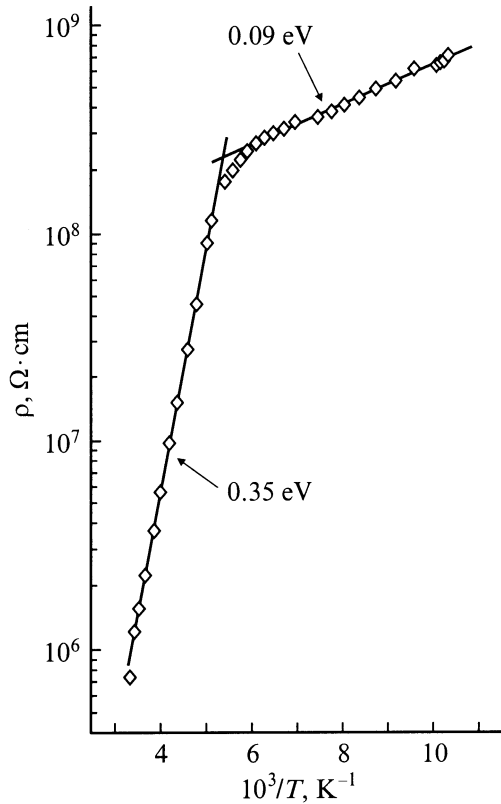
**Рис. 2.** Спектр фотопроводимости  $p$ -CdTe.

статистики [9], ни по формулам статистики сильно компенсированных полупроводников [10] не дают таких значений концентраций свободных носителей, если считать, что в образце существуют только точечные дефекты.

Противоречия в какой-то мере можно устранить, если предположить, что параметры материала определяются сложными дефектами (комплексами), возникающими в результате взаимодействия протяженных дефектов с точечными (примесными и собственными) за счет их сегрегации. Основными протяженными дефектами в наших материалах являются границы зерен и в меньшей степени двойники, поскольку измеренная плотность дислокаций в монокристаллическом зерне не превышает  $10^2$  см<sup>-2</sup>.

Наблюдаемые нами энергетические уровни были обнаружены еще в 1989 г. [11] как в компенсированных, так и в некомпенсированных кристаллах CdTe, полученных методом перемещающегося нагревателя. В [11] было обнаружено до 20 типов дефектов, которые образуют в запрещенной зоне энергетические уровни. Был сделан вывод, что большинство из них — не простые точечные дефекты или примеси, а сложные комплексы, включающие в себя как протяженные, так и точечные дефекты.

Естественно, что в наших образцах могут присутствовать и другие центры с более мелким залеганием энергетических уровней. Подтверждением этому является спектральная зависимость фотопроводимости, представленная на рис. 2. Красная граница фотопроводимости



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельного сопротивления CdTe после отжига в парах Cd.

соответствует переходу электронов с энергетического уровня  $E_v + (0.26 \pm 0.02)$  эВ в зону проводимости (фотопроводимость в  $p$ -CdTe определяется подвижными электронами [12]). Нарастание сигнала фотопроводимости в более коротковолновой области свидетельствует о наличии более мелких уровней, которые, по-видимому, дают незначительный вклад в концентрацию свободных носителей. За положение уровней в этой области энергий могут быть ответственны как изолированные примесные центры, так и скопления примесных центров вблизи протяженных дефектов.

Резкий спад фотопроводимости при энергиях фотонов  $\hbar\omega > 1.514$  эВ определяется либо большой скоростью поверхностной рекомбинации, либо сильным экситонным поглощением в данной области энергий.

Следует отметить, что оценки произведения времени жизни электронов ( $\tau_e$ ) на величину их подвижности ( $\mu_e$ ) по сигналу стационарной фотопроводимости в данном образце дают значение  $2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/В. Такое значение  $\mu_e\tau_e$  характерно обычно для кристаллов CdTe:Cl детекторного качества [13].

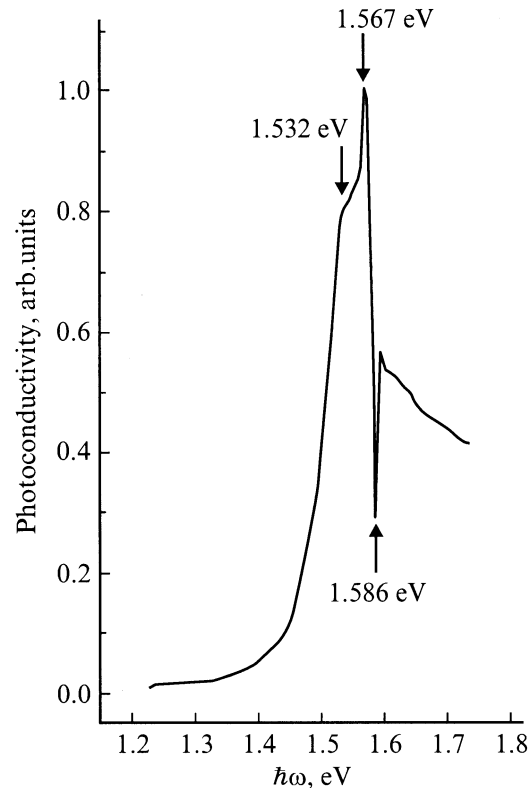
На рис. 3 представлена температурная зависимость удельного сопротивления этого же образца после его отжига в насыщенных парах Cd при температуре  $\sim 650^\circ\text{C}$  в течение 72 ч. Инверсии типа проводимости не наблюдается. Удельное сопротивление при комнатной температуре увеличилось лишь в 2 раза. Энергетический уровень

$E_v + 0.26$  эВ трансформировался в уровень  $E_v + 0.35$  эВ. При этом существенного изменения в концентрации подвижных дырок не произошло.

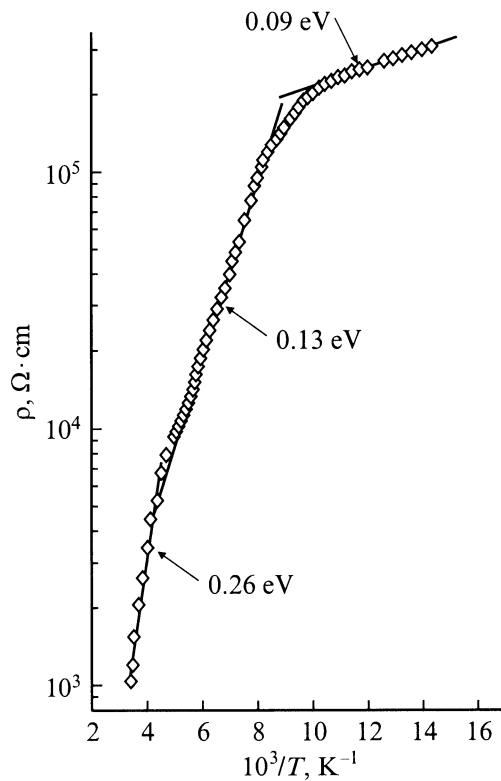
Данный факт может свидетельствовать о том, что в образце CdTe произошло перераспределение зарядов на уже существующем дефекте, например, за счет изменения расстояний между оборванными связями на границах или частичного перераспределения примесей вблизи них. Более ярко эти изменения проявляются в спектре фотопроводимости, представленном на рис. 4. Красная граница сигнала фотопроводимости в отожженном образце сместилась в более коротковолновую область и соответствует переходу электронов с уровней  $\sim E_v + 0.35$  эВ и  $E_v + 0.09$  эВ в зону проводимости. Энергетические уровни, наблюдаемые на фронте нарастания сигнала фотопроводимости (рис. 2), в отожженном образце не проявляются.

Провал сигнала фотопроводимости в области  $\hbar\omega \approx 1.58$  эВ связан, по-видимому, с сильным экситонным поглощением. Подобные спектры фотопроводимости наблюдались при почти гелиевых температурах в работе [14]. Авторы [14] не наблюдали фотопроводимость в этой области спектра при более высоких температурах, что может быть связано с малыми временами жизни электронов.

Следует отметить, что в отожженном образце время жизни свободных электронов, по оценкам сигнала стационарной фотопроводимости, увеличилось примерно в 2 раза ( $\sim 4$  мкс).



**Рис. 4.** Спектр фотопроводимости CdTe, отожженного в парах Cd.



**Рис. 5.** Температурная зависимость удельного сопротивления CdTe, закристаллизованного при низких температурах.

Полученные значения времени жизни электронов в очищенных поликристаллах CdTe указывают на то, что дефекты, создающие уровни  $E_v + 0.09$  эВ,  $E_v + 0.26$  эВ и  $E_v + 0.35$  эВ оказывают слабое влияние на транспортные свойства электронов.

На рис. 5 представлена температурная зависимость удельного сопротивления поликристаллического образца CdTe, вырезанного из участка слитка, закристаллизованного при более низких температурах. Как видно из рисунка, удельное сопротивление образца при комнатной температуре составляет всего лишь  $\sim 10^3$  Ом·см. Помимо дефектов с локальными уровнями  $E_v + 0.09$  эВ и  $E_v + 0.26$  эВ в данном образце проявился ранее не наблюдавшийся дефект (возможно, не наблюдавшийся из-за малой концентрации таких дефектов в более высокоомных кристаллах), которому соответствует уровень  $E_v + (0.13 \pm 0.02)$  эВ. В этом образце концентрация таких дефектов составляет  $\sim 10^{13}$  см $^{-3}$  и сравнима с концентрацией центров  $E_v + 0.26$  эВ. Мы полагаем, что это одни из возможных центров, которые и определяют время жизни свободных электронов, поскольку в этом образце не удалось измерить фотопроводимость из-за малой величины сигнала (слишком малое время жизни). Кстати, именно с этими центрами связана относительно интенсивная линия рекомбинационного излучения вблизи границ зерен, которая наблюдается в спектре фотолюминесценции при 100 К [6]. Следует заметить, что эти центры проявлялись в более высокоомных образцах в ви-

де плохо разрешенной линии ( $\hbar\omega = 1.46$  эВ) в спектрах фотопроводимости (рис. 2). Мы полагаем, что такой центр также имеет сложную структуру и формируется при участии протяженного дефекта и неконтролируемой примеси, по-видимому, донорного типа.

## Заключение

В настоящее время природа многих глубоких электронных состояний в CdTe, связанных с множеством точечных дефектов, установлена достаточно хорошо. К сожалению, несмотря на многие годы интенсивных исследований в этой области, электронные свойства протяженных дефектов в соединениях II–VI (дислокаций, двойников, границ зерен) остаются мало изученными.

Авторы работы [15] на примере дислокаций в кремнии попытались прояснить ситуацию. По их мнению, электронные состояния протяженных дефектов, являясь источником напряжений и электрических полей, действующих на достаточно больших расстояниях, вполне могут ассоциироваться с глубокими электронными состояниями точечных дефектов и, следовательно, существенно влиять на концентрацию, подвижности и времена жизни носителей. Природа таких дефектов, по мнению авторов [15], определяется как атомной структурой протяженного дефекта, так и механизмом его взаимодействия с точечными дефектами.

Результаты нашей работы вполне согласуются с этим мнением. Наблюдаемые нами энергетические уровни с энергиями активации 0.13 и 0.26 эВ в пределах погрешности согласуются с полосами излучения  $Y(1.47$  эВ) и  $Z(1.36$  эВ), которые были зарегистрированы в измерениях фотолюминесценции [6] в поликристаллах CdTe стехиометрического состава. Однако полученные результаты не позволяют однозначно судить ни об электронной структуре протяженных дефектов, ни о природе их взаимодействия с точечными дефектами. Поэтому роль совокупных дефектов в формировании кристаллов с высоким удельным сопротивлением и большими временами жизни подвижных носителей заряда пока остается загадочной. Для ее выяснения в дальнейшем необходимо будет использовать более сложные методы исследований (локально-структурные, поляризационные и др.). В этом направлении и будет продолжена наша работа.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. В.С. Багаеву за ценные советы.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (проект № 99-02-18161).

## Список литературы

- [1] M. Hage-Ali, P. Siffert. Nucl. Instr. Meth. A, **322**, 313 (1992).
- [2] P. Rudolph, S. Kawasaki, S. Yamashita, Y. Usuki, Y. Konagaya, S. Matada, S. Yamamoto, T. Fukuda. J. Cryst. Growth, **149**, 201 (1995).

- [3] P. Rudolph, S. Kawasaki, S. Yamashita, S. Yamamoto, Y. Usuki, Y. Konagaya, S. Matada, T. Fukuda. *J. Cryst. Growth*, **161**, 28 (1996).
- [4] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков, В.С. Багаев, А.Ф. Плотников. *Наука — производству*, **6** (31), 16 (2000).
- [5] A. Gukasyan, A. Kvit, Y. Klevkov, S. Oktyabrsky. *Sol. St. Commun.*, **97** (10), 897 (1996).
- [6] A. Gukasyan, A. Kvit, Y. Klevkov, S. Kazaryan. *Mater. Sci. Eng. B*, **47**, 87 (1997).
- [7] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков. Патент РФ № 243014 от 20.12.1999.
- [8] С. Девлин. *Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$*  (М., Мир, 1970). [Пер. с англ.: S. Devlin *Physics and Chemistry of II–VI compounds*, ed. by M. Aven, J. Prener (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967)].
- [9] К. Зеегер. *Физика полупроводников* (М., Мир, 1977). [Пер. с англ.: K. Seeger. *Semiconductor Physics* (Springer Verlag, Wien–N. Y., 1973)].
- [10] G.F. Neumark. *Phys. Rev. B*, **26** (21) (1982).
- [11] M. Samimi, B. Biglary, M. Haga-Ali, M.J. Koebel, P. Siffert. *Nucl. Instr. Meth. A*, **289**, 243 (1989).
- [12] В.Е. Лашкарев, М.К. Шейнкман, А.В. Любченко. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, Наукдумка, 1981).
- [13] Y. Eisen, A. Shor. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 1302 (1998).
- [14] R.E. Kremer, W.B. Leigh. *J. Cryst. Growth*, **86**, 490 (1988).
- [15] W. Schroter, J. Kronewitz, U. Gnauert, F. Riedel, M. Seibt. *Phys. Rev. B*, **52** (19), 13 726 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electrical and photoelectrical properties of polycrystalline textured CdTe

Yu.V. Klevkov, S.A. Kolosov, S.A. Medvedev,  
A.F. Plotnikov

Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
117924 Moscow, Russia

**Abstract** Temperature dependences of resistivity and photoconductivity spectra of polycrystalline CdTe of stoichiometric composition synthesized from refined components and subjected to fine purification at temperatures twice as low as the melting point temperature have been studied. It is shown that the main characteristics of polycrystals (resistivity, lifetimes  $\tau$ , and carrier mobilities  $\mu$ ) are defined by combined complexes, which are formed by interaction of extended and point defects. The values of production  $\mu\tau$  are determined.