

УДК 621.315.592

Центры рекомбинации и прилипания в чистых и легированных кристаллах TlBr

© И.М. Газизов[¶], В.М. Залетин⁺, А.В. Говорков*, М.С. Кузнецов*, И.С. Лисицкий*, А.Я. Поляков*, Н.Б. Смирнов*

ОАО «Институт физико-технических проблем»,
141980 Дубна, Россия
⁺ Университет «Дубна»,
141980 Дубна, Россия
* ОАО «ГИРЕДМЕТ»,
119017 Москва, Россия

(Получена 11 ноября 2013 г. Принята к печати 28 ноября 2013 г.)

TlBr является перспективным широкозонным полупроводником для создания детекторов γ -излучения. Одним из сдерживающих факторов развития технологии изготовления детекторов является отсутствие экспериментально установленных центров прилипания и рекомбинации. В работе дана обобщенная модель возникновения и поведения собственных дефектов в чистых и легированных монокристаллах TlBr, установлена их связь с условиями роста и электрофизическими свойствами. В качестве объектов для анализа использовались ранее полученные температурные зависимости фотопроводимости, данные токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней и микрокатодолуминесценции, кинетические характеристики фотопроводимости. Показано значение компенсации заряженных центров, определяющих транспортные характеристики носителей заряда. В компенсированных легированных кристаллах TlBr произведение подвижности и времени жизни может достигать $\mu\tau = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$. Предложена энергетическая диаграмма локальных уровней в чистых и легированных кристаллах TlBr. Определены энергии залегания основных структурных и примесных дефектов в TlBr: анионной вакансии V_a^- и катионной вакансии V_c^+ , ионов Pb^{2+} , O^{2-} , S^{2-} . Энергетическое положение одиночной анионной вакансии составляет $E_c - 0.22 \text{ эВ}$. Глубина залегания катионной вакансии составляет $E_v + 0.85 \text{ эВ}$ для изолированной катионной вакансии и $E_v + 0.58 \text{ эВ}$ в составе комплекса $\{\text{Pb}^{2+} V_c^-\}^0$. Энергетический уровень кулоновской ловушки Pb^{2+} в легированных кристаллах TlBr имеет энергию $E_c - 0.08 \text{ эВ}$.

1. Введение

В настоящее время растет интерес к широкозонным детекторным материалам, позволяющим создавать приборы на их основе для регистрации и спектрометрии рентгеновского и γ -излучения при комнатной температуре [1]. Одним из таких перспективных полупроводников является TlBr, среди достоинств которого выделяют высокую эффективность регистрации фотонов благодаря атомному номеру составляющих элементов (Tl — 81, Br — 35) и плотности (7.56 г/см^3) [2].

В рамках проекта МНТЦ # 2728 в 2005–2007 гг. нами выполнены работы по созданию детекторов ионизирующего излучения на основе кристаллов TlBr. Основные результаты разработки опубликованы в цикле статей, посвященных исследованию спектрометрических [3,4] и токовых [5–7] характеристик детекторов TlBr. Исследован ряд электрофизических свойств материала (собственная, в том числе ионная, проводимость, микрокатодолуминесценция и фотопроводимость, спектры пропускания, токовая релаксационная спектроскопия глубоких уровней) [8–11]. Чистые и легированные кристаллы TlBr выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера при различном составе атмосферы в зоне роста и разной величине давления над расплавом. Для разработки основных

положений методики выращивания кристаллов TlBr при изготовлении детекторов фотонного излучения интерес представляют следующие результаты:

- экспериментально установлена возможность компенсации зарядовых центров в кристаллах TlBr и изменения типа проводимости кристаллов: с *p*-типа на *n*-тип [12];
- установлена возможность изменения темновой проводимости кристаллов с помощью легирования двухвалентными катионами, такими как Pb и др. [10,13], при этом темновая проводимость детекторов TlBr снижалась на 1–1.5 порядка, обеспечивая достижения темновой проводимости на уровне $10^{11} - 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при комнатной температуре; предложена физическая модель этого процесса.

Захват носителей на глубокие уровни и уровни прилипания определяют транспортные характеристики в детекторах ионизирующих излучений. Управление условиями роста кристаллов позволяет модифицировать в них структуру собственных дефектов, которые в значительной степени определяют параметры глубоких уровней. Это доказывается изменением спектрального пропускания и светорассеяния в видимой части спектра [9], спектров микрокатодолуминесценции и данных токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (ТРСГУ) [8]. Предсказуемое изменение структуры точечных дефектов облегчает идентификацию центров

[¶] E-mail: gazizov@isotop.dubna.ru

захвата и рекомбинации, а также определение их параметров.

В настоящей работе на основе анализа результатов, выполненных авторами предыдущих работ, дана обобщенная модель возникновения и поведения собственных дефектов в кристаллах ТlBr, установлена их связь с условиями роста и электрофизическими свойствами.

2. Методика измерений и описание исходных кристаллов

Кристаллы ТlBr выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера. Очистку исходных солей проводили обычными методами вакуумной дистилляции и направленной кристаллизации. Уровень остаточного загрязнения примесями определялся масс-спектральным анализом и составлял $< 0.1\text{--}1$ ppm по массе для большинства из 82 определенных элементов. Суммарное содержание примесей не превышало 10 ppm. Подробно этапы получения кристаллов ТlBr описаны в [14]. Кристаллы выращивались в вакууме, в парах брома, в атмосфере водорода и на воздухе.

Обозначения кристаллов, выращиваемых при разных условиях, были следующие:

Lis1 — вакуум, остаточное давление 10^{-2} мм рт. ст.;

Lis4 — атмосфера водорода;

Lis5 — воздух;

Lis3 — атмосфера брома, остаточное давление паров Br ~ 10 мм рт. ст.;

Lis8 — атмосфера брома, остаточное давление паров Br ~ 30 мм рт. ст.;

Lis13 — атмосфера аргона, остаточное давление паров 1.5 атм.

Также исследовались легированные кристаллы, выращенные в вакууме, в парах брома или на воздухе, в которые вводились Pb или Ca во время роста кристаллов. Весовая доля вводимой примеси Pb в кристаллах Lis10, Lis11, Lis9 и Lis7 составляла 1, 5, 10 и 100 ppm соответственно, а примеси Ca в кристаллах Lis18 — 150 ppm. Остальные параметры процесса изготовления этих кристаллов оставались неизменными и соответствовали условиям роста контрольного кристалла Lis1, выращенного в вакууме.

В примесный кристалл Lis12, выращенный в парах брома при условиях, аналогичных условиям роста кристалла Lis3, вносился Pb в количестве 5 ppm. В примесный кристалл Lis15, выращенный в парах брома при условиях, аналогичных условиям роста кристалла Lis8, вносился Pb в количестве 3 ppm. В примесный кристалл Lis14, выращенный на воздухе, вносился Pb в количестве 5 ppm. Для исследований электрофизических свойств выращенных кристаллов изготавливались образцы размером 5×5 мм и толщиной 1 мм. В качестве контактов использовался слой Au, напыленный на противоположные стороны образцов. На изготовленных образцах измерялись температурные зависимости

стационарного фототока, параметры глубоких ловушек методом ТРСГУ (токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней), спектры микрокатодолюминесценции при температуре 95 К. Результаты и методика измерений приведены в [8,12].

2.1. Низкотемпературное гашение и активация фототока

На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости фототока образцов, приготовленных из нелегированных, Lis1, Lis3, Lis5, Lis8, Lis13, и легированных кристаллов, Lis7, Lis9, Lis10, Lis11. Данные ТРСГУ образцов, приготовленных из нелегированных кристаллов, Lis1, Lis3, Lis8, Lis13 и Lis5 и легированных кристаллов ТlBr, показаны на рис. 3 и 4 соответственно.

Как видно, на представленных зависимостях наблюдается сильное гашение фототока во всех нелегированных и некоторых легированных образцах при воз-

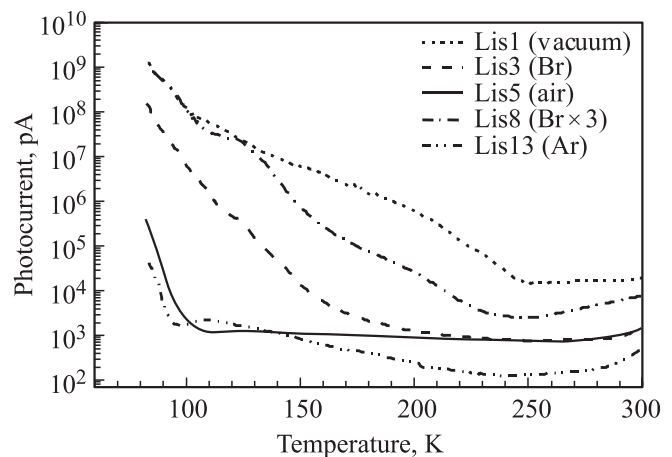


Рис. 1. Зависимости фототока в образцах ТlBr от температуры для разных условий получения кристаллов [8].

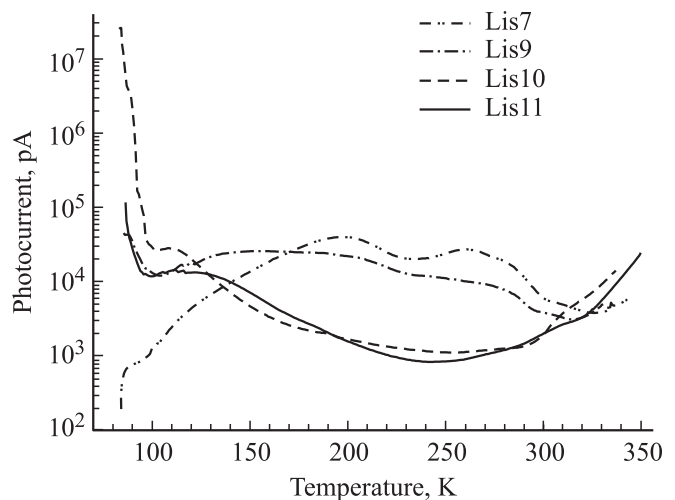


Рис. 2. Температурные зависимости фототока в образцах легированного ТlBr для разных условий выращивания [12].

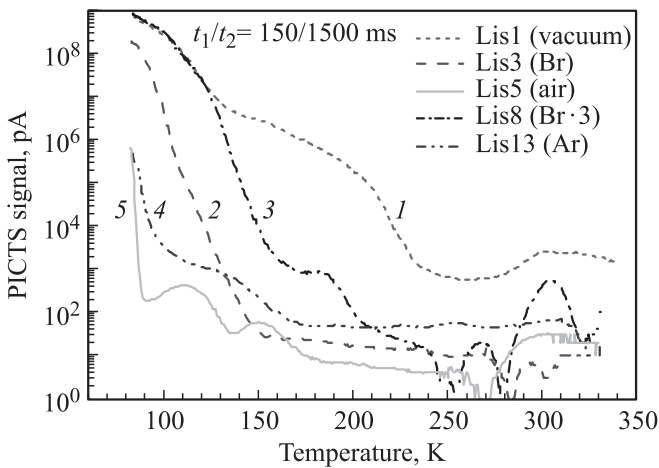


Рис. 3. Спектр ТРСГУ (PICTS), измеренный на образцах ПВг, для разных условий получения кристаллов [8]. t_1, t_2 — окна скорости эмиссии.

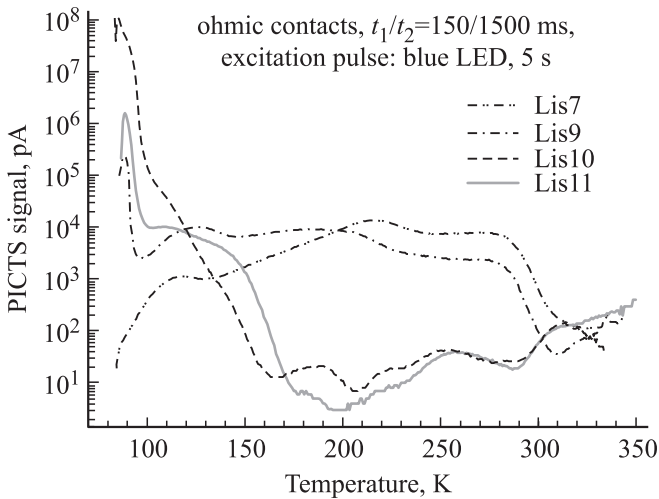


Рис. 4. Спектр ТРСГУ (PICTS), измеренный на легированных образцах ПВг, для разных условий получения кристаллов [12]. t_1, t_2 — окна скорости эмиссии.

буждении фотонами данной интенсивности в диапазоне температур $T = 85-250$ К. Учитывая, что дрейфовые подвижности электронов и дырок в исследуемом диапазоне температур равны примерно друг другу и мало зависят от температуры [15], температурное гашение фотопроводимости (ТГФ) в образцах можно считать связанным с изменением концентрации носителей на центрах рекомбинации. ТГФ в исследуемых образцах протекает неодинаково. Гашение фототока в кристаллах, выращенных на воздухе или в среде аргона, заканчивается при температуре 95–100 К и имеет кратность гашения не более 300, при этом образцы имеют низкую чувствительность к возбуждению. Кривая ТГФ для образцов, выращенных в вакууме и в среде брома (рис. 1), имеет большую температурную протяженность. Величина фототока на этих кристаллах при температу-

ре 85 К превышает в 100–1000 раз величину фототока в кристаллах Lis13 и Lis5. Кратность гашения в кристаллах Lis1 и Lis3, выращенных при пониженном давлении с добавкой брома, составляет $\sim 10^5$. Сложный характер ТГФ в кристалле Lis1, выращенном в вакууме, свидетельствует о наличии нескольких центров, влияющих на гашение тока.

Температурное гашение фотопроводимости также имеет место в легированных кристаллах Lis10, Lis11, выращенных в вакууме, с небольшими добавками двухвалентной катионной примеси. Таким образом, по мере увеличения концентрации примеси прослеживается тенденция перехода от широкого спектра гашения тока к узкому спектру, к уменьшению фототока при низких температурах, к уменьшению и исчезновению ТГФ в кристаллах ПВг, выращенных в вакууме. В кристаллах Lis7 и Lis9 с большим содержанием Pb гашение тока отсутствует; напротив, появляется низкотемпературная активация фототока. Отсутствует ТГФ также в примесных кристаллах Lis15 и Lis14, выращенных в бромистой атмосфере и на воздухе соответственно.

Температурное гашение фототока, как известно, свидетельствует о двухцентровой (с r - и s -центрами) модели рекомбинации, развитой для некоторых полупроводников типов $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ [16]. В соответствии с моделью, рекомбинация носителей тока в полупроводнике контролируется медленными r -центрами рекомбинации, сечения захвата основных и неосновных носителей которых резко различаются. Совокупность полученных результатов (эффект Холла при измерениях на свету и выпрямление тока на специально изготовленных барьерах Шоттки) свидетельствует о том, что все исследованные нелегированные кристаллы ПВг являются полупроводниками p -типа проводимости [8].

Предполагая наличие в кристаллах донорных r -центров фоточувствительности, полученные экспериментальные данные по ТГФ можно объяснить следующим образом. В ПВг дефектообразование происходит по механизму Шоттки, и при высоких температурах преобладают катионные вакансии V_c^- (вакансии таллия) и анионные вакансии V_a^+ (вакансии брома) [17]. Последние расчеты [18,19] различных электронных и структурных параметров, выполненные в суперъячейке ПВг методом функционала плотности (обменно-корреляционный функционал учитывался с использованием приближения РВЕО), показали, что основными структурными дефектами в материале являются вакансии таллия (V_c^-) и брома (V_a^+) и они не образуют глубоких состояний в запрещенной зоне. В [20] проводились также расчеты электронных состояний некоторых примесей замещения (Pb, Ca S, Se и др.), образующих донорные и акцепторные уровни внутри запрещенной зоны. Вместе с тем в настоящее время отсутствуют надежно определенные экспериментальные данные, касающиеся характеристик основных собственных точечных и примесных дефектов в ПВг. В [21] предложена модель рекомбинационных процессов с участием глубоко залегающих одиночных

катионных вакансий V_c^- с энергией 1.1 эВ от дна валентной зоны. Наши расчеты, проведенные в [7], показывают, что глубина залегания катионных вакансий может приблизительно соответствовать $E_v + 0.85$ эВ.

Сдвиг стехиометрии кристалла Lis1, выращенного в вакууме, связан с недостатком брома и происходит в направлении образования большого количества как анионных вакансий V_a^+ , так и межузельных ионов таллия Tl_i^+ [10]. При охлаждении кристалла избыток таллия выпадает в виде коллоидов и предколлоидных образований. Это подтверждается исследованиями спектрального пропускания кристаллов в коротковолновой области [9]. Присутствие брома во время роста в кристалле Lis3, напротив, приводит к росту числа катионных вакансий [10] с одновременным уменьшением концентрации анионных вакансий. Проведенные расчеты [10] показывают, что концентрация анионных вакансий при комнатной температуре в исследованных чистых кристаллах TlBr составляет $\sim (10^{13} - 10^{14}) \text{ см}^{-3}$.

В кристаллах Lis5 и Lis13, выращенных на воздухе и в атмосфере Ar при давлении 1.5 атм, количество анионных вакансий и межузельного таллия резко снижено из-за эффекта „зеркала“ для атомов Br при росте кристаллов [9]. С другой стороны, при кристаллизации на воздухе кислород, попадая в расплав, далее встраивается в решетку TlBr, замещая ионы брома. Параллельно происходит окисление свободного таллия с образованием оксида TlO_2 , который активно вытесняется в конец кристалла с образованием при охлаждении собственной фазы [9]. Зарядовая компенсация иона O^{2-} осуществляется посредством возникновения анионной вакансии с образованием комплекса $\{V_a^+ O^{2-}\}^0$. Аналогично происходит в кристалле образование родственных комплексов $\{V_a^+ S^{2-}\}^0$. По данным масс-спектрального анализа, массовое содержание серы в данных кристаллах составляло 0.4 ppm. При такой высокой концентрации серы число дополнительно созданных анионных вакансий уже может превосходить число равновесных дефектов. Образование комплексов типа $\{V_a^+ S^{2-}\}^0$ и $\{V_a^+ Se^{2-}\}^0$ наблюдалось также в [22] при легировании кристаллов TlCl и TlBr халькогенидными примесями. Комплексы типа $\{V_a^+ S^{2-}\}^0$ довольно неустойчивы, и уже при комнатной температуре часть из них распадается [22]. В спектре ТРСГУ (рис. 3) образца, выращенного на воздухе, отчетливо проявляются пики при температурах 110 и 150 К от ловушек с энергиями 0.19 и 0.27 эВ соответственно с сечением захвата $2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ [8,11]. Происхождение ловушек связывается нами с нейтральными комплексами (с образованием донорно-акцепторных пар) кислорода O^{2-} , компенсированного анионными вакансиями. При этом акцептор может занимать различные положения относительно донора в объемно-центрированной решетке кристалла, обуславливая разную глубину ловушек.

В примесных кристаллах TlBr, легированных двухвалентными катионами свинца, ионы Pb^{2+} замещают катионы таллия в решетке TlBr. В соответствии с [10] и [6]

компенсация заряда Pb^{2+} осуществляется посредством возникновения катионной вакансии V_c^- . Одновременно с этим происходит уменьшение числа подвижных анионных вакансий V_a^+ и (или) межузельных ионов таллия. Часть примесных катионов образуют комплексы вида $\{Pb^{2+} V_c^-\}^0$. В образцах Lis7 с большим содержанием примеси свинца ($> 100 \text{ ppm}$) анионные вакансии практически отсутствуют [23]. Данные образцы имели проводимость n -типа [12]. Проводимость кристаллов Lis10, Lis11 и Lis9 с меньшей концентрацией ионов Pb^{2+} была ближе к собственной [12]. Рост легированных кристаллов в атмосфере брома или на воздухе приводит к дополнительному значительному снижению числа анионных вакансий.

В чистых кристаллах при примерно равных концентрациях анионные вакансии V_a^+ и катионные вакансии V_c^- взаимно компенсированы. При фотовозбуждении неравновесные электроны захватываются на кулоновскую ловушку, связанную с анионной вакансией V_a^+ с большим сечением захвата, $10^{-12} - 10^{-14} \text{ см}^2$. Последующий захват дырки должен происходить уже на нейтральный центр с сечением захвата $\sim (10^{-16} - 10^{-17}) \text{ см}^2$. Таким образом, сечения захвата основных и неосновных носителей на анионные вакансии V_a^+ резко отличаются друг от друга, и они могут выступать в виде r -центров. Изменение вида кривых ТГФ (рис. 1 и 2), фоточувствительности образцов, кратности гашения фототока в чистых и легированных кристаллах, выращенных в разных атмосферах, объясняется уменьшением концентрации анионных вакансий V_a^+ и образованием комплексов $\{V_a^+ V_c^-\}^0$. Ассоциация анионной вакансии с катионной вакансией V_c^- приводит к резкому уменьшению сечения захвата электрона и, как следствие, к перераспределению рекомбинационных потоков и потере фоточувствительности. Низкая фоточувствительность кристалла Lis5, выращенного на воздухе, также может быть связана с преобладанием в нем нейтральных комплексов $\{V_a^+ S^{2-}\}^0$ и $\{V_a^+ Se^{2-}\}^0$.

Для определения глубины залегания r -центра, E_{cr} , и других параметров захвата носителей на этот центр обычно проводится исследование ТГФ при различных уровнях собственного возбуждения. Можно произвести довольно грубую оценку энергии E_{cr} из вида температурной зависимости гашения тока в аналитической форме при известном уровне возбуждения [16]. Предполагая средний уровень возбуждения неравновесных носителей в кристаллах Lis1 и Lis3 ($p > N_r$, где N_r — уровень начального электронного заполнения r -центров), фототок (концентрация основных носителей) с температурой уменьшается по следующему закону:

$$p^2 = \frac{g_r L}{g_s C_{nr} N_c} \exp\left(\frac{E_{cr}}{kT}\right), \quad (1)$$

где p — концентрация основных носителей (дырок в данном случае), N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, L — интенсивность возбуждающего света, C_{nr} — вероятность захвата электрона на r -центр;

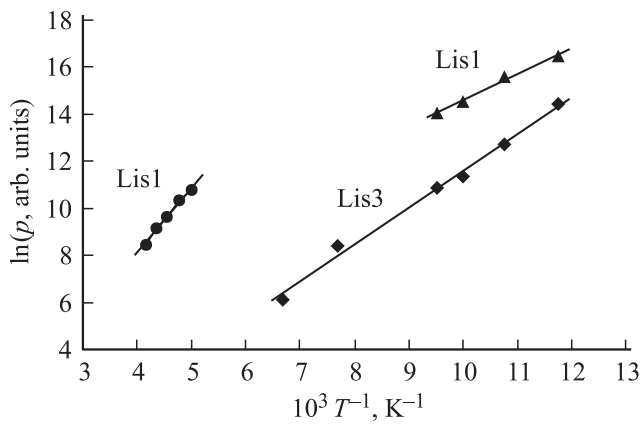


Рис. 5. Температурная зависимость концентрации фотодырок в кристаллах TlBr Lis1 и Lis3.

g_r и g_s — доли рекомбинационного потока, проходящего через r - и s -центры соответственно. При анализе поведения стационарного фототока также учитывалась температурная зависимость дрейфовой подвижности носителей, определенная из [15]. На рис. 5 представлен участок температурной зависимости концентрации основных носителей в кристаллах Lis1 и Lis3 в полулогарифмическом масштабе. Определенная из данных рис. 5 энергия активации для Lis1 и Lis3 составляет 0.099 и 0.124 эВ соответственно. Учитывая одинаковый температурный участок ТГФ, разумно считать, что гашение тока в указанных кристаллах определяется одинаковыми центрами. Различие величин можно объяснить ошибкой определения энергии уровней, связанной с разным перераспределением рекомбинационных потоков. Усредняя полученные величины, определим энергетическое положение одиночной анионной вакансии в TlBr как 0.22 эВ. Аналогичный анализ для кристаллов Lis5 и Lis13 не проводился вследствие гораздо меньшей концентрации дырок (рис. 1), в этом случае условие $p > N_r$ не выполняется.

Другими мелкими кулоновскими электронными ловушками в кристаллах TlBr могут являться двухвалентные ионы, такие как Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , замещающие ионы таллия в решетке. В исследованных легированных кристаллах TlBr мы определяли глубину залегания кулоновской ловушки E_{ct} , связанной с ионом Pb^{2+} . Энергетическое положение уровня можно определить по температурной активации фототока на легированных кристаллах Lis7, Lis9, Lis12 и Lis15, в которых практически отсутствует гашение тока в низкотемпературном диапазоне 100–130 К, предполагая проводимость n -типа. Активация фототока происходит вследствие температурной перезарядки между центрами прилипания основных носителей заряда и центрами рекомбинации. Концентрацию ионов Pb^{2+} приблизительно можно оценить, следуя [23], как $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При большой концентрации уровней прилипания N_t и сравнительно невысоким уровне возбуждения, $N_r > P_r + n$ (здесь P_r — начальное

заполнение дырками акцепторных уровней рекомбинации), справедливо соотношение [16]

$$n^2 = \frac{g_r N_c L}{C_{nr} N_t} \exp\left(-\frac{E_{ct}}{kT}\right), \quad (2)$$

где n — концентрация основных носителей (электронов в этом случае), N_t — концентрация уровней прилипания. Низкотемпературный участок возрастания фототока в кристаллах Lis9, Lis12 и Lis15 характеризуется энергией активации 0.04В (рис. 2). Соответственно глубина залегания уровней прилипания, связанных с примесью Pb^{2+} , оценивается как 0.08 эВ.

2.2. Высокотемпературная активация фототока

Почти на всех исследованных легированных кристаллах (Lis10, Lis11, Lis14, Lis15) наблюдается температурная активация фототока в диапазоне 250–350 К (см. рис. 2, а также [12]). Как правило, на показанных зависимостях видны два участка возрастания фототока: 270–300 и 310–340 К. На других кристаллах температурная активация либо отсутствует (для кристаллов с проводимостью n -типа), либо слабо выражена из-за одновременного протекания с процессом гашения фототока (Lis12). Областям активации фототока соответствуют пики на зависимостях ТРСГУ для легированных кристаллов в областях 250–260 и 310–320 К (рис. 4). Для первого пика рассчитанные параметры составили: энергия центра 0.57 эВ, сечение захвата $1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ [13]. В [7] в результате исследования кинетических зависимостей фототока при облучении исследованных кристаллов TlBr мощными пучками γ -излучения было предложено рассматривать центры, ответственные за нарастание фототока, и были определены их энергетические параметры. Для легированных кристаллов это — глубокая ловушка с глубиной залегания 0.60 эВ относительно валентной зоны, она соответствует катионной вакансии V_c^- вблизи иона Pb^{2+} . Для чистых кристаллов таким центром является одиночная катионная вакансия с энергией 0.85 эВ [5]. Расчет энергии активации фототока на примесных кристаллах проводился по соотношению, аналогичному (2). При этом был получен большой разброс энергий активации температурных зависимостей, что может быть связано с изменением рекомбинационных потоков при перезарядке центров.

На чистых кристаллах измерения фототока при температурах 300 К не проводились, однако, по-видимому, для этих кристаллов также характерна активация фототока начиная с температуры 290 К. Можно предположить, что второй участок активации фототока в чистых кристаллах p -типа проводимости связан с опустошением дырок, захваченных на одиночные катионные вакансии. Как видно из рис. 2, два пика на зависимостях ТРСГУ легированных кристаллов в областях 250–270 К (энергия активации пика $E_a = 0.58$ – 0.60 эВ, сечение захвата $1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-2}$) и 310–320 К (параметры пика не могут быть рассчитаны по стандартной методике) [8]

наблюдаются для всех чистых кристаллов ТlBr. Это означает, что указанные пики связаны со структурными точечными дефектами. Явно выраженные пики наблюдались для кристаллов Lis5, Lis13 и Lis8. В кристалле Lis1 пик, связанный с акцепторной ловушкой в области 250–270 К, не проявляется из-за большого электронного сигнала, возникающего при опустошении донорных ловушек, принадлежащих предколлоидным образованиям. Разумно связать пик в области 310–320 К с изолированными катионными вакансиями, а другой — с вакансиями в окружении компенсированного донора, по всей видимости, с анионными вакансиями $\{V_a^+V_c^-\}^0$.

Считаем, что настоящие температурные измерения фотопроводимости и ТРСГУ подтверждают идентификацию центров, данную ранее в [7], с учетом неточности определения энергии ловушек при измерениях фототоков в чистых и примесных кристаллах. Таким образом, определенная энергия расположения катионной вакансии в кристаллах ТlBr составляет ~ 0.85 эВ для изолированной катионной вакансии и 0.58 эВ для вакансии в составе комплекса $\{Pb^{2+}V_c^-\}$.

Аналогичная активация фототока в диапазоне 260–320 К была замечена также на монокристаллах AgBr, как чистых, так и неочищенных [24]. В качестве одной из причин возрастания тока допускался захват на центры, связанные с катионными вакансиями.

3. Обсуждение

Захват носителей тока в детекторе ионизирующих излучений на основе широкозонных материалов, как правило, происходит на мелкие центры. С этой точки зрения знание параметров уровней прилипания электронов и дырок имеет особое значение. Неглубокие ловушки носителей практически всегда имеют кулоновскую природу. Энергия связи электрона E_b с таким водородоподобным центром, рассматриваемая в приближении эффективных масс, записывается в следующем виде:

$$E_b = \frac{m^*}{\varepsilon^2} R_H, \quad (3)$$

где m^* — эффективная масса электрона, ε — статическая диэлектрическая проницаемость, R_H — постоянная Ридберга. В ТlBr такая связь сильно ослаблена из-за высокой статической диэлектрической проницаемости, $\varepsilon = 30$ [25]. Расчет энергии связи электрона в соответствии с (3) дает неразумно низкую величину, так как для сильно локализованного электрона диэлектрическая проницаемость в (3) уменьшается. Можно сравнить энергию залегания кулоновской ловушки, связанной с ионом Pb^{2+} в легированных кристаллах ТlBr (определенную выше как 0.08 эВ), с аналогичной величиной для ловушки электронов в монокристаллах галогенида серебра, где они изучены достаточно хорошо. Так, в [26] мелкие кулоновские центры прилипания электронов изучались методом двойного электронно-ядерного ре-

зонанса и определялись их параметры. Энергетическое положение кулоновской ловушки, связанной с ионом Pb^{2+} в AgBr, составляет 0.029 эВ. Учитывая примерно равные величины динамической диэлектрической проницаемости в монокристаллах AgBr и ТlBr, различие энергии связи электрона с кулоновским центром можно связать с различием эффективных масс электрона. Действительно, в [25] указывается сравнительно высокая величина массы электрона в ТlBr при низких температурах, $m^* = 0.72m_0$, по сравнению с эффективной массой электрона в AgBr, $m^* = 0.298m_0$ [15]. Концентрация ловушек, связанных с Pb^{2+} в сильно легированных исследованных кристаллах ТlBr, составляет, как было замечено выше, $\sim 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Анионные вакансии в кристаллах ТlBr имеют особое значение. Они обуславливают ионную проводимость в материале, в том числе при комнатных температурах. Вакансии определяют рекомбинацию (в том числе излучательную) неравновесных носителей и температурное гашение фототока при низких температурах. Они также являются центрами прилипания электронов при высоких температурах. Определенную в данной работе глубину залегания центра V_a^+ , к сожалению, нельзя сравнить с наблюдаемой в других материалах. В щелочно-галлоидных кристаллах энергия связи электрона с анионной вакансией гораздо выше.

Определенную выше энергию залегания катионной вакансии в ТlBr можно сравнить с аналогичной величиной в AgCl [27], где она в зависимости от занимаемого захваченной дыркой положения составляет 0.24 или 0.31 эВ. Связь дырки с катионной вакансией уже нельзя трактовать в рамках приближения эффективной массы из-за ее локализации рядом с вакансией. В [21] указывается, что дырка локализуется на ионе Pi^+ .

С целью повышения надежности идентификации центров рекомбинации использовались результаты измерения спектров микрокатодолюминесценции на исследованных кристаллах ТlBr. Привлекались также данные по люминесценции в родственных материалах, таких как TlCl и AgBr, которые изучены более полно. На исследуемых чистых и примесных кристаллах ТlBr наблюдается микрокатодолюминесценция (МКЛ) при температурах 95 К [13,8]. На рис. 6 представлен спектр МКЛ, измеренный на образцах Lis1, Lis13 и Lis5. В спектрах люминесценции присутствуют экситонные линии при энергиях выше края полосы поглощения, соответствующие прямым (2.98 эВ) и непрямым переходам (2.70 эВ). В чистом кристалле Lis1, выращенном в вакууме, и в примесных кристаллах Lis9–Lis15 наблюдается широкая полоса люминесценции с энергией 2.25 эВ [8] (полоса В). В спектре, измеренном на кристаллах Lis3, выращенных в бромной атмосфере [14], напротив, доминирует полоса излучения с энергией 2.45 эВ (полоса С). Во всех чистых исследованных кристаллах ТlBr проявляется полоса люминесценции в области 1.85–2.05 эВ (полоса А). Полоса А является неэлементарной. Наряду с основным широким пиком при 1.87 эВ, имею-

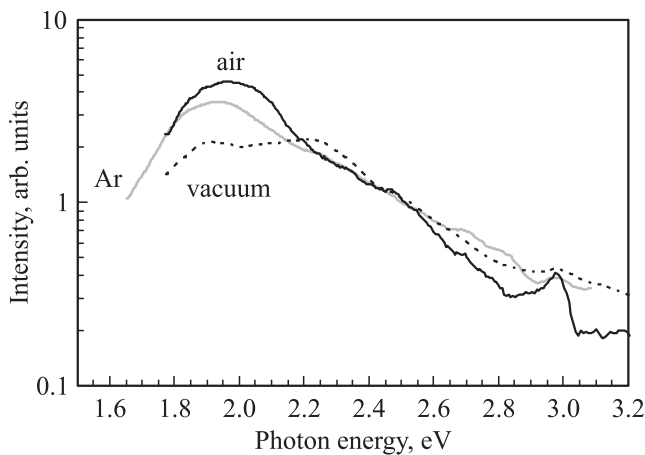


Рис. 6. Спектр микрокатодолуминесценции при температуре $T = 95$ К образцов TlBr для разных условий получения кристаллов [8].

щим место для всех чистых кристаллов, в некоторых кристаллах проявляется пик при 2.05 эВ. Более четко этот пик выявляется на кристалле Lis5, выращенном на воздухе. Учитывая, что в этом кристалле содержание серы, по данным масс-спектрального анализа, составляло 0.2–0.4 ppm, мы связали этот пик с комплексом $\{V_a^+S^{2-}\}^0$. Учитывая одинаковые температурные режимы роста и чистые условия роста для всех кристаллов, можно констатировать, что указанные три полосы связаны со структурными точечными дефектами (влияние гомологических примесей можно также не учитывать) и/или их комплексами. Добавим также, что полоса С в TlBr наблюдается часто, в [21] ее связывают с дырками, захваченными на катионные вакансии, а в [28] — с собственными, преимущественно приповерхностными, дефектами решетки. Часто в кристаллах TlBr присутствует полоса люминесценции в области 1.8–2.0 эВ при температуре 80 К [28,8,22]. В [28] отмечается, что интенсивность люминесценции при 1.8 эВ в кристаллах TlBr при температуре 4 К зависит от плотности дефектов в приповерхностной части кристалла. Интенсивность излучения с энергией 1.9 эВ уменьшалась при увеличении содержания йода в исследованных в [29] кристаллах. По-видимому, люминесценция в полосе А гасилась в результате перезарядки — перехода дырок с центров их захвата на центры, связанные с I^- .

При возбуждении чистых кристаллов AgBr ультрафиолетовым излучением при низких температурах наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом при 2.49 эВ [30]. В примесных кристаллах AgBr, легированных двухвалентными катионами, возникает новая полоса люминесценции, в которой удалось выделить две компоненты, при 2.38 и 2.23 эВ, связанные, по-видимому, с комплексами двухзарядного иона примеси с катионными вакансиями [31]. В той же работе в спектре люминесценции выделена также полоса с энергией 2.32 эВ, связанная с йодом. Кроме этих полос люминесценции

в AgBr присутствуют еще три полосы, определяющиеся избытком серебра, их максимумы лежат в областях 1.9, 2.06 и 2.13 эВ [31]. На кристаллах AgBr, легированных двухвалентными катионами Cd^{2+} , наблюдалась интенсивная полоса люминесценции при температуре 4 К с максимумом на длине волны 580 нм, которую связали с экситоноподобной парой на донорно-акцепторном комплексе катионной вакансии с ионом Cd^{2+} [32].

Исследование низкотемпературной люминесценции в кристаллах TlCl показало доминирование двух основных полос: голубой полосы (~ 2.79 эВ) и оранжевой полосы (~ 2.2 эВ) [33]. Коротковолновая люминесценция свойственна чистым кристаллам и связана с катионными вакансиями. Длинноволновая излучательная рекомбинация имеет более сложный характер и наблюдается прежде всего на деформированных кристаллах. Было сделано два предположения о природе центров этого свечения. По мнению авторов [33], люминесценция связана с катионными вакансиями вблизи дислокации или с комплексами катионных и анионных вакансий дырочного типа.

Учитывая вышесказанное, предполагаем, что люминесценция с энергией 2.45 эВ (полоса С) связана с катионными вакансиями. Механизм излучения остается открытым, наиболее вероятным механизмом, по-видимому, нужно считать люминесценцию релаксированного экситона вблизи катионной вакансии.

Как было замечено, во всех чистых исследованных кристаллах TlBr проявляется полоса люминесценции (полоса А) в области 1.85–2.05 эВ. Эта полоса является неэлементарной. Наряду с основным широким пиком при 1.87 эВ, характерным для всех чистых кристаллов, на некоторых кристаллах проявляется пик с энергией 2.05 эВ. Основной широкий пик излучательной полосы А, по-видимому, связан с центром, состоящим из комплекса анионной и катионной вакансий, происходит по механизму донорно-акцепторной излучательной рекомбинации. В кристаллах AgCl и AgBr часто наблюдается аналогичный механизм люминесценции [34]. Данный комплекс в решетке может занимать различные положения, поэтому энергия излучения варьируется. Разное расстояние между донором и акцептором обуславливает большую ширину полосы спектра. Эти причины объясняют неэлементарный характер люминесценции в полосе А и разброс максимумов в разных кристаллах. Энергия максимума широкой излучательной полосы А равна

$$E_A = E_g - (E_{vA} + E_{cD}) + e^2/\epsilon r, \quad (4)$$

где E_g — энергия запрещенной зоны TlBr, равная 2.68 эВ, E_{vA} — энергия ионизация акцепторного центра V_c^- , захватившего дырку, E_{cD} — энергия ионизации донорного центра V_a^+ , захватившего электрон, r — расстояние между акцептором и донором. Определенные выше величины энергии катионной и анионной вакансий равны 0.85 и 0.22 эВ соответственно. Учитывая сложность расчета кулоновского взаимодействия электрона

и дырки, захваченных и сильно локализованных на комплексе $\{V_a^+V_c^-\}^0$, ее вклад можно учесть, используя величину энергии залегания катионной вакансии, входящей в комплекс $\{V_a^+V_c^-\}^0$, вместо изолированной вакансии. В таком случае энергия пика излучения равна $E_A = 2.68 - (0.58 + 0.22) = 1.88$ эВ, т.е. совпадает с экспериментально наблюдаемой энергией пика люминесценции в кристалле Lis5.

Второй пик (2.05 эВ) полосы А лучше выявляется для кристалла Lis5, выращенного на воздухе. Учитывая, что в этом кристалле содержание серы, по данным масс-спектрального анализа, составляло 0.2–0.4 ppm, мы связали данный пик с этой примесью. В [35] измерялись энергетические уровни основных центров окраски в легированных кристаллах AgBr с помощью инфракрасного гашения люминесценции. В спектре люминесценции кристаллов AgBr, легированных серой, наблюдался пик на длине волны 600 нм, связываемый при интерпретации экспериментальных результатов с комплексом $\{S^{2-}$ —анионная вакансия $\}$. Предполагая донорно-акцепторный механизм излучательной рекомбинации при 2.05 эВ на центре $\{V_a^+S^{2-}\}^0$, по аналогии с приведенными выше замечаниями можно записать $E_A = 2.68 - (0.41 + 0.22) = 2.05$ эВ, и энергия залегания уровня иона серы S^{2-} в составе комплекса с анионной вакансией равна 0.41 эВ относительно валентной зоны. Энергия акцепторного уровня, связанного с Se в образце TlBr, легированном селеном, измеренная в [36] с помощью ТРСГУ, оказалась равной 0.45 эВ. Данный факт также косвенно подтверждает правильную идентификацию пика 2.05 эВ.

Широкая излучательная полоса В, наблюдаемая в чистом кристалле Lis1, связывается с анионными вакансиями, доминирующими в кристаллах, выращенных в вакууме. Возможно, люминесценция происходит вследствие рекомбинации свободных дырок с электронами, захваченными на предкластерные образования таллия; более подробно об этом будет сказано далее. Указанные три полосы люминесценции наблюдаются в чистых кристаллах одновременно, их соотношение зависит от степени компенсации катионных вакансий анионными. Приведенные предположения можно считать рабочей гипотезой, нуждающейся в подтверждении, но не противоречащей большинству экспериментальных фактов. Конкретный механизм люминесценции также остается открытым.

В анионной подрешетке ионных кристаллов TlBr преобладают катионные вакансии V_c^- , а в катионной подрешетке — и мелкие ионизованные положительно заряженные анионные вакансии, и двухвалентные катионы. Будучи противоположно заряженными, такие дефекты образуют ассоциаты $\{D^+V_c^-\}^0$, где в качестве ионизованного донора D^+ выступает двухвалентный катион металла или анионная вакансия. Образование таких ассоциатов в кристаллах энергетически выгодно и поддерживается высокой подвижностью положительных анионов в комплексах. Анионные вакансии, образуя

комплексы с акцепторами (в том числе с катионными вакансиями), являющимися эффективными центрами захвата и рекомбинации носителей, нейтрализуют их. Кроме катионных вакансий в качестве акцепторных центров могут выступать, например, S^{2-} и I^- , обычно присутствующие в кристаллах TlBr в достаточно большом количестве, зависящем от среды выращивания. Такие донорно-акцепторные пары повышают фоточувствительность кристалла при возбуждении неравновесных носителей, контролируя рекомбинацию за счет низкого сечения захвата на них дырок. Агрегаты и коллоиды таллия, присутствующие в большом количестве в кристалле Lis1, выращенном в вакууме, также могут выполнять роль ловушек. Эти заключения подтверждаются результатами измерения чувствительности чистых и легированных кристаллов TlBr к γ -излучению [6]. В соответствии с этими измерениями величина $\mu\tau$ для кристалла Lis1 составила $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ и более чем на порядок превышала аналогичную величину для Lis3 и легированных кристаллов Lis10, Lis11, Lis9 (здесь μ — подвижность, τ — время жизни неравновесного носителя до рекомбинации). Напротив, в легированных кристаллах, выращенных в парах брома, изначально малая чувствительность к γ -излучению повышается за счет образования ассоциатов $\{Pb^{2+}V_c^-\}^0$, контролирующей рекомбинацию в них, т.е. рекомбинация в примесном кристалле может происходить в основном через такие донорно-акцепторные пары [6]. Сечение захвата дырки на нейтральный комплекс при этом уменьшается.

Сложная кинетика фототока, наблюдаемая в чистых и легированных кристаллах TlBr в полях интенсивного γ -излучения ^{137}Cs мощностью дозы 3.4 Гр/мин, связана с процессом фотолиза, сопровождающим облучение [5]. В [37] исследовалась деградация фототока в легированных Pb кристаллах TlBr и был предложен механизм, описывающий данный процесс, в соответствии с которым спад фототока связан с распадом ассоциатов $\{Pb^{2+}V_c^-\}^0$.

Таким образом, компенсация заряженных центров, таких как V_c^- , V_a^+ , Me^{2+} , S^{2-} , I^- с образованием нейтральных комплексов, уменьшающих сечение захвата примесей на 2 порядка, примерно с 10^{-14} до 10^{-16} см^2 , является основным фактором, увеличивающим чувствительность чистых и легированных кристаллов TlBr к γ -излучению. Дополнительно улучшению транспортных характеристик носителей заряда (увеличению $\mu\tau$) способствует снижение энергии связи носителей с центрами, приводящее к увеличению вероятности выброса захваченных носителей.

Кроме указанных основных центров, в чистых кристаллах TlBr существуют другие доминирующие центры, проявляющиеся в спектрах ТРСГУ, показанных на рис. 2 и 4. В спектрах выделяются образцы, выращенные в вакууме (самый большой сигнал) и на воздухе (самый низкий сигнал). Данный факт вместе с результатами измерений спектрального пропускания в коротковолновой области и рассеяния света на длине волны 0.63 мкм в

Параметры примесных центров и собственных дефектов в TlBr

Вид центра (примесь)	Энергия уровня	Сечение захвата электрона, см ²	Сечение захвата дырки, см ²	Тип центра	Кристалл
Pb ²⁺	$E_c - 0.08$ эВ			Донор	Легированный
Анионная вакансия V_a^+	$E_c - 0.22$ эВ			Донор	Lis1, Lis3
Катионная вакансия V_c^-	$E_v + 0.85$ эВ			Акцептор	Все легированные
$\{Pb^{2+}V_c^-\}^0$	$E_v + 0.57$ эВ		$1 \cdot 10^{-15}$	Акцептор	
$\{V_a^+V_c^-\}^0$	$E_v + 0.58$ эВ		$3 \cdot 10^{-16}$	Акцептор	Lis5, Lis13, Lis8
$\{V_a^+O^{2-}\}^0$	$E_v + 0.19$ эВ		$2 \cdot 10^{-17}$	Акцептор	Lis5
$\{V_a^+S^{2-}\}^0$	$E_v + 0.27$ эВ			Акцептор	
$\{V_a^+S^{2-}\}^0$	$E_v + 0.40$ эВ			Акцептор	Lis5, Lis13, Lis3
?	$E_c - 0.36$ эВ	$2 \cdot 10^{-14}$			
Кластер Tl*	$E_c - 0.50$ эВ	$1 \cdot 10^{-14}$		Донор	Lis1

этих кристаллах TlBr [9] свидетельствует о возможном происхождении широкого пика в области 150–220 К, связанном с предкластерными образованиями (агрегатами) атомов таллия. Расчет энергии активации второй зоны (200–240 К) температурного гашения фототока на кристалле Lis1 (рис. 5) дал величину 0.24 эВ. С другой стороны, пик в спектре ТРСГУ (рис. 2) в области 220 К связан с уровнем с энергией 0.5 эВ и сечением захвата около $1 \cdot 10^{-14}$ см². Эту ловушку можно отнести к предкластерным образованиям таллия Tl*. В таком случае широкую излучательную полосу В, наблюдаемую в чистом кристалле Lis1, энергия максимума которой равна $E_B = E_g - 0.48 = 2.20$ эВ, можно связать с указанным центром захвата электронов, и излучательная рекомбинация происходит по механизму Ламбе–Клика.

Измерение спектров микрокатодоллюминесценции в кристаллах TlBr, легированных примесью Pb [13], подтверждает предложенную схему переходов. Широкая полоса излучения с энергией 2.25 эВ в спектрах МКЛ умеренно легированных образцов Lis10 и Lis9 указывает на рекомбинацию свободных дырок с электронами, захваченными кластерами из атомов Pb. Напротив, доминирование люминесценции в полосе 1.85 эВ и гашение в полосе 2.25 эВ в сильно легированном образце Lis7 *n*-типа проводимости объясняется донорно-акцепторной излучательной рекомбинацией комплекса $\{Pb^{2+}V_c^-\}$.

В спектрах ТРСГУ чистых кристаллов TlBr наблюдается, как правило, пик при температурах 140–150 К, связанный с энергией ионизации 0.36 эВ и сечением захвата $2 \cdot 10^{-14}$ см².

Параметры центров прилипания и рекомбинации в исследованных чистых и легированных кристаллах TlBr, определенные в результате настоящих исследований, сведены в таблицу. С учетом этих данных на рис. 7. представлена диаграмма глубоких уровней в запрещенной зоне чистых и легированных кристаллов TlBr, а также схема электронных излучательных переходов.

Одной из целей настоящего исследования является определение эффективных центров захвата и рекомбинации в детекторах на основе ядерного излучения TlBr.

С этой целью исследовались спектрометрические характеристики детекторов, изготовленных из чистых и легированных образцов, выращенных в разных атмосферах. Наилучшими (среди нелегированных кристаллов) по спектрометрическим характеристикам оказались детекторы, изготовленные из кристаллов, выращенных в вакууме, Lis1 [38]. Эти результаты также совпадают с выводами работы [39], где отмечалась корреляция спектрометрических характеристик детекторов с наличием в них люминесценции в полосе при 2.25 эВ. По-видимому, на транспортные характеристики неравновесных носителей большое влияние оказывает зарядовое состояние ловушек. Сбор носителей заряда в детекторах происходит эффективнее в тех образцах, в которых захват носителей осуществляется на центры, связанные с нейтральными комплексами [38].

Как было показано в [10,13], легирование двухвалентными катионами, такими как Pb²⁺ и Ca²⁺, дает возможность существенно уменьшить удельную проводимость TlBr, что в свою очередь позволяет снизить энергетический эквивалент шума блоков детектирования γ -излучения. Однако легирование кристаллов может приводить к появлению глубоких уровней внутри запрещенной зоны, оказывающих влияние на сбор носителей в детекторах.

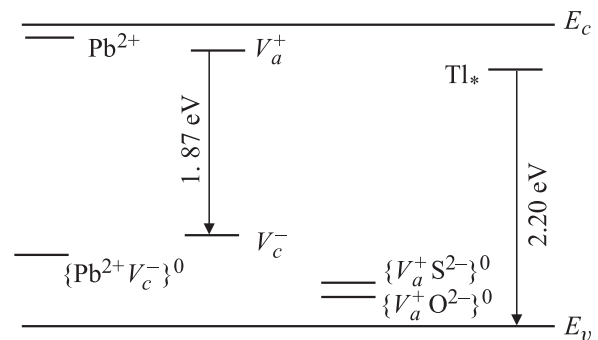


Рис. 7. Энергетическая диаграмма локальных уровней в запрещенной зоне TlBr и схема электронных излучательных переходов. E_c — зона проводимости, E_v — валентная зона.

Выяснилось, что детекторы γ -излучения, изготовленные на основе кристаллов $\text{TlBr}(\text{Pb})$, имеют в целом худшие спектрометрические и счетные характеристики в сравнении с чистыми кристаллами [38]. Возможной причиной ухудшения транспортных характеристик электронов в кристаллах, легированных двухвалентными катионами Pb^{2+} , может быть преципитация атомов Pb , возникающая в результате выпадения при охлаждении кристалла. Кластеры атомов Pb образуют глубокие уровни в запрещенной зоне, которые могут эффективно захватывать неравновесные электроны.

Легирование кристаллов двухвалентными катионами Ca^{2+} , с другой стороны, позволило намного улучшить транспортные характеристики детекторов γ -излучения. Для некоторых детекторов было достигнуто произведение подвижности свободных электронов на время жизни $\mu\tau \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ [38]. Параметр $\mu\tau$ определялся модельной двухчастичной подгонкой по формуле Гехта зависимости эффективности сбора носителей при облучении детектора от источника γ -излучения ^{241}Am при комнатной температуре в предположении отсутствия прилипания и однородного электрического поля в детекторе. Одной из причин, приводящей к более эффективному сбору носителей заряда, является, на наш взгляд, предпочтительное вхождение в кристалл ионов Ca^{2+} в форме нейтральных комплексов $\{\text{Ca}^{2+}\text{V}_c^-\}^0$. Эффективному образованию ассоциатов в сравнении с ионами Pb^{2+} способствует более высокий коэффициент диффузии ионов Ca^{2+} в TlBr в сравнении с ионами Pb^{2+} , обусловленный малыми размером и массой иона кальция.

Прилипание электронов на мелкие кулоновские ловушки, связанные с ионом Ca^{2+} , не определяет транспортные характеристики легированных детекторов. Разумно предположить, что глубины залегания кулоновских ловушек E_{cr} , связанных с ионами Ca^{2+} и Pb^{2+} , не могут сильно различаться, поэтому считаем, что энергия ионизации ловушки, связанной с кальцием, равна 0.08 эВ. Предполагая, что концентрация комплексов $\{\text{Ca}^{2+}\text{V}_c^-\}^0$ в исследованных образцах составляет $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а сечение захвата электронов на нейтральный комплекс $10^{-16} - 10^{-17} \text{ см}^2$, можно оценить время жизни свободного носителя, оно составляет $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Время захвата электронов на мелкий уровень рассчитывалось как

$$\tau = \frac{1}{\sigma v N_t}, \quad (5)$$

где σ — сечение захвата, v — тепловая скорость свободных носителей, N_t — концентрация центров захвата носителей. Вероятность P обратного теплового выброса электронов с ловушек, связанных с комплексами $\{\text{Ca}^{2+}\text{V}_c^-\}^0$, определяется как

$$P = v_0 \exp(-E_t/kT), \quad (6)$$

где $v_0 = N_c \sigma v$ — частотный множитель, определяемый параметрами ловушки согласно принципу детального

термодинамического равновесия. В результате эффективное время жизни электрона относительно захвата на данный уровень увеличивается до $6 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, согласуясь тем самым с измеренной величиной $\mu\tau$ (дрейфовая подвижность электронов в TlBr составляет $30 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [15]). Приведенный анализ свидетельствует о том, что в компенсированных кристаллах TlBr , легированных Ca , эффективные центры захвата неравновесных электронов не связаны с кулоновскими ловушками Ca^{2+} . С другой стороны уменьшение более чем на 1–1.5 порядка концентрации анионных вакансий и связанных с ними электронных ловушек приводит к увеличению эффективности сбора неравновесных электронов в детекторах γ -излучения на основе TlBr , легированного Ca .

Образование нейтральных ассоциатов происходит на последних этапах изготовления кристалла; правильному подбору температурных режимов выращивания и постростовых температурных отжигов, по-видимому, необходимо уделять большое внимание.

4. Заключение

Проведен анализ температурных зависимостей фотопроводимости чистых и легированных кристаллов TlBr , спектров токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней и кинетических характеристик фотопроводимости чистых и легированных кристаллов TlBr , выращенных в разных атмосферах. Температурное гашение фототока TlBr при низких температурах, 85–130 К, может быть связано с положительно заряженными анионными вакансиями. Определены параметры основных центров, влияющих на процессы захвата и рекомбинации.

Показано значение компенсации заряженных центров, определяющих транспортные характеристики носителей заряда в процессе роста кристаллов. Произведение подвижности на время жизни свободных электронов $\mu\tau$ может достигать $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ в компенсированных легированных кристаллах TlBr .

Предложена модель энергетических уровней основных структурных дефектов и некоторых примесей (Pb^{2+} , O^{2-} , S^-) в чистых и легированных кристаллах TlBr . Энергетическое положение одиночной анионной вакансии в TlBr V_a^- составляет $E_c - 0.22 \text{ эВ}$. Глубина залегания катионной вакансии V_c^+ относительно максимума валентной зоны составляет $E_v + 0.85 \text{ эВ}$ для изолированной катионной вакансии и $E_v + 0.58 \text{ эВ}$ для вакансии в составе комплекса $\{\text{Pb}^{2+}\text{V}_c^-\}^0$. Показано также, что энергия залегания кулоновской ловушки, связанной с ионом Pb^{2+} в легированных кристаллах TlBr , составляет примерно $E_c - 0.08 \text{ эВ}$.

Результаты настоящего исследования глубоких уровней в TlBr согласуются с ранее полученными результатами измерения микрокадолуминесценции в чистых и легированных кристаллах.

Список литературы

- [1] В.М. Залетин, В.П. Варварица. Изв. вузов. Матер. электрон. техники, **54** (3), 3 (2010).
- [2] A. Owens, A. Peacock. Nucl. Instr. Meth. A, **531**, 18 (2004).
- [3] В.М. Залетин, И.П. Барков, И.М. Газизов, В.С. Хрунов, И.С. Лисицкий, М.С. Кузнецов. Атом. энергия, **106** (4), 214 (2009).
- [4] В.М. Залетин, И.С. Лисицкий, М.С. Кузнецов, И.П. Барков, И.М. Газизов, В.С. Хрунов. Матер. IX Росс. конф. по физике полупроводников «Полупроводники 09» (Новосибирск, 2009) с. 171.
- [5] И.М. Газизов, В.М. Залетин, В.М. Кукушкин, В.С. Хрунов. ФТП, **45** (5), 647 (2011).
- [6] I.M. Gazizov, V.M. Zaletin. Nucl. Sci. Symp. Conf. Record (Knoxville, TN, IEEE, 2010) p. 3704.
- [7] И.М. Газизов, В.М. Залетин, В.М. Кукушкин, М.С. Кузнецов, И.С. Лисицкий. ФТП, **46** (3), 405 (2012).
- [8] N.B. Smirnov, I.S. Lisitsky, M.S. Kuznetsov, A.V. Govorkov, E.A. Kozhukhova. Nucl. Sci. Symp. Conf. Record (San Diego, CA, IEEE, 2006) p. 3700.
- [9] М.С. Кузнецов, К.С. Зараменских, И.С. Лисицкий. Цв. металлы, № 4, 81 (2011).
- [10] I.M. Gazizov, M. V. Kuznetsov, I.S. Lisitsky, V.M. Zaletin. Nucl. Sci. Symp. Conf. Record (Knoxville, TN, IEEE, 2010) p. 3732.
- [11] Н.Б. Смирнов, А.В. Говорков, М.С. Кузнецов, К.С. Зараменских, И.С. Лисицкий. Цв. металлы, № 6, 51 (2011).
- [12] Н.Б. Смирнов, А.В. Говорков, Е.А. Кожухова, И.С. Лисицкий, М.С. Кузнецов, К.С. Зараменских, А.Я. Поляков. Изв. вузов. Матер. электрон. техники, **57** (3), 4 (2013).
- [13] K.S. Zaramenskikh, M.S. Kouznetsov, I.S. Lisitskij, N.B. Smirnov, I.M. Gazizov, V.M. Zaletin, M. Shorohov, V. Gostilo. 15th Int. Workshop on Radiation Imaging Detectors. Abstracts book (Paris, France, IWORID, 2013) PO-3-32, p. 206.
- [14] И.С. Лисицкий, Н.Б. Смирнов, М.С. Кузнецов, А.В. Говорков, Е.А. Кожухова, В.М. Залетин. В сб.: Труды „Гиредмет“ (М., ЗАО „Принг“, 2007) с. 130.
- [15] T. Kawai, K. Kobayashi, M. Kurita, Y. Makita. J. Phys. Soc. Jpn., **30** (4), 1101(1971).
- [16] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. Неравновесные процессы в фотопроводниках (Киев, Наук. думка, 1981).
- [17] S.A. Samara. Phys. Rev. B, **24**, 575 (1981).
- [18] M.-H. Du. J. Appl. Phys., **108**, 053 506 (2010).
- [19] V. Lordi. J. Cryst. Growth, **379**, 84 (2013).
- [20] M.-H. Du. J. Appl. Phys., **111**, 073 519 (2012).
- [21] L. Grigorjeva, D. Millers. Nucl. Instr. Meth. B, **191**, 134 (2002).
- [22] R.W. Christy, J.D. Dimock. Phys. Rev., **141** (2), 806 (1966).
- [23] И.М. Газизов, М.С. Кузнецов, И.С. Лисицкий, В.М. Залетин. Изв. вузов. Матер. электрон. техники, **55** (3), 13 (2011).
- [24] Е.Б. Козырева, В.Г. Власов, П.В. Мейкляр. Опт. и спектр., **26** (5), 843 (1969).
- [25] В.Ф. Агекян, Ю.А. Степанов. ФТТ, **43** (4), 730 (2001).
- [26] M.T. Bennenbroek, A. Arnold, O.G. Poluektov, P.G. Baranov, J. Schmidt. Phys. Rev. B, **54** (16), 11 276 (1996).
- [27] Chien-the Kao, L.G. Rowan, L.M. Slifkin. Phys. Rev. B, **42** (5), 3142 (1990).
- [28] K. Takahei, K. Kobayashi. J. Phys. Soc. Jpn., **44** (6), 1850 (1978).
- [29] A. Fujii, T. Kudou. J. Phys. Soc. Jpn., **64** (11), 4493 (1995).
- [30] П.В. Мейкляр. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения (М., Наука, 1972).
- [31] Т.Э. Кехва, В.М. Белоус, А.Л. Каргужанский, Б.Т. Плаченов. Изв. АН СССР. Сер. физ., **38** (6), 1294 (1974).
- [32] A.P. Marchetti, M.S. Burberry, J.P. Spoonhower. Phys. Rev. B, **43** (3), 2378 (1991).
- [33] В.А. Соколов, В.А. Толстой. Опт. и спектр., **18** (2), 251 (1965).
- [34] M.S. Burberry, A.P. Marchetti. Phys. Rev. B, **32** (2), 1192 (1985).
- [35] S. Sonoike. Jpn., J. Appl. Phys., **32** (8), 3481 (1993).
- [36] H.M. Smith, D.J. Philips, I.D. Sharp, J.W. Beeman, D.C. Chran, N.M. Hagel, E.E. Haller, G. Ciampi, H. Kim, K. Shah. Appl. Phys. Lett., **100**, 202 102 (2012).
- [37] I.M. Gazizov. Nucl. Sci. Symp. Conf. Record (Knoxville, TN, IEEE, 2010) p. 3709.
- [38] И.М. Газизов. Неопубликованное (2010).
- [39] M. Shorohov, L. Grigorjeva, D. Millers. Nucl. Instr. Meth. A, **563**, 78 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Recombination and trapping centers in pure and doped TlBr crystals

I.M. Gazizov, V.M. Zaletin⁺, A.V. Govorkov*, M.S. Kuznetsov*, I.S. Lisitsky*, A.Y. Polyakov*, N.B. Smirnov*

JSC Institute of Physical-Technical Problems,
141980 Dubna, Russia

⁺ Dubna University, 141980 Dubna, Russia

* JSC „GIREDMET“, 119017 Moscow, Russia

Abstract TlBr is a promising wide-gap semiconductor to create γ -radiation detectors. One of the limiting factors for development of the technology of detectors is the lack of experimentally determined centers of trapping and recombination. In the paper a generalized model of the emergence and behavior of intrinsic defects in pure and doped TlBr single crystals is given. The relationship of intrinsic defects with growth conditions and electrophysical properties is examined. The previously obtained temperature dependences of photoconductivity, the curves of current deep level transient spectroscopy and microcathodoluminescence, kinetic characteristics of the photoconductivity are used as analyzed objects. It is shown that compensation of charged centers determines the transport properties of the charge carriers. The product of the mobility and the lifetime of electrons can reach $\mu\tau = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ in compensated doped crystals TlBr. The energy level diagram in pure and doped crystals TlBr is given. The ionization energies of major structural and impurity defects in TlBr — anion vacancy V_a^+ , cation vacancy V_c^- , ions Pb^{2+} , O^{2-} , S^{2-} — are obtained. The energy of the vacancy V_a^+ level is $E_v - 0.22 \text{ eV}$. The energy level of the cation vacancy is $E_v + 0.85 \text{ eV}$ for the isolated cation vacancy and $E_v + 0.58 \text{ eV}$ for the vacancy in the complex $\{\text{Pb}^{2+}V_c^-\}^0$. The ionization energy of the Coulomb trap Pb^{2+} ion is $E_c - 0.08 \text{ eV}$ in doped crystals TlBr.