

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ ДОНОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ НА МЕХАНИЗМ ПРОВОДИМОСТИ И СПЕКТРЫ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ В КРИСТАЛЛАХ TlBr

© 2013 г. Н. Б. Смирнов, А. В. Говорков,  
Е. А. Кожухова, И. С. Лисицкий, М. С. Кузнецов,  
К. С. Зараменских, А. Я. Поляков  
ОАО «Гиредмет»

### Введение

Исследованы электрические характеристики, спектры глубоких ловушек, спектры микрокатодоллюминесценции (МКЛ) нелегированных и легированных донорами (Pb, Ca) кристаллов TlBr и изучено влияние на эти характеристики условий выращивания (противодавление брома, противодавление аргона, выращивание на воздухе). Показано, что в исследованном интервале температур (85—320 К) проводимость кристаллов определяется концентрацией электронов и дырок в разрешенных зонах, а не ионной проводимостью. В процессах рекомбинации неравновесных носителей основную роль играют центры с энергией активации 1,0—1,2 эВ, на которых закреплен уровень Ферми в легированных донорами кристаллах. В нелегированных кристаллах уровень Ферми закреплен на центрах с уровнем около  $E_v+0,8$  эВ, которые также участвуют в рекомбинации и ответственны за полюс МКЛ с энергией 1,85 эВ. В температурных зависимостях фототока нелегированных кристаллов большую роль играет прилипание электронов на мелких электронных ловушках с энергией 0,1—0,2 эВ и на более глубоких электронных ловушках. В спектрах глубоких центров обнаружены ловушки с энергиями 0,36, 0,45 и 0,6 эВ, концентрация которых растет при легировании донорами. Легирование Pb или Ca позволяет на порядок повысить удельное сопротивление материала, но легирование Pb приводит к большей концентрации глубоких ловушек, что неблагоприятно для использования материала в радиационных детекторах.

**Ключевые слова:** таллия бромид, глубокие уровни, фотоэлектронная релаксационная спектроскопия глубоких уровней, микрокатодоллюминесценция, радиационные детекторы, ионная проводимость, электронная проводимость.

В последние годы наблюдается серьезный рост интереса к исследованиям свойств бромида таллия (TlBr). Этот интерес подогревается широкими перспективами использования TlBr в радиационных детекторах, работающих при комнатной температуре. Большой атомный вес компонентов соединения (для таллия 81 ат. ед., для брома 35 ат. ед.) при плотности 7,56 г/см<sup>3</sup> обуславливает эффективное взаимодействие с гамма-квантами и заряженными частицами. Запрещенная зона 2,68 эВ и возможность сравнительно легко получать достаточно чистые и совершенные кристаллы с удельным электрическим сопротивлением выше 10<sup>10</sup> Ом·см очень благоприятны для работы приборов при комнатной и более высоких температурах. Значение произведения подвижности на время жизни  $\mu\tau$ , достигающее 10<sup>-3</sup> см<sup>2</sup>/В, способствует эффективному собиранию заряда, созданного в рабочей области детектора высокоэнергетическими частицами, и хорошему спектрально-

ному разрешению детекторов из TlBr (см., например [1—3]). В то же время ряд факторов все еще серьезно ограничивают широкое применение TlBr в практических устройствах.

Первый и главный из этих факторов — деградация параметров детекторов при длительной эксплуатации под рабочим напряжением, в особенности при температурах выше комнатной. Большинство исследователей считают эту деградацию параметров проявлением ионной проводимости в TlBr. Бромид таллия — это соединение с ярко выраженным ионным характером связи. Теоретические расчеты (см., например, работы [4—6]) и результаты экспериментальных исследований [7, 8] указывают на преобладание среди собственных точечных дефектов в TlBr положительно заряженных вакансий брома  $V_{Br}^+$  и отрицательно заряженных вакансий таллия  $V_{Tl}^-$ , образующихся по реакции Шотки с очень низкой энтальпией образования 0,91 эВ [4—8]. Поскольку энергии миграции  $V_{Br}^+$  и  $V_{Tl}^-$  тоже невелики (0,2—0,3 эВ

для первых, 0,5—0,6 эВ для вторых [4—8]), ионная проводимость при комнатной и более высоких температурах может играть заметную роль и приводить к измеримому переносу вещества, в результате которого происходит экранизация внешнего электрического поля, ведущая к потере эффективности собирания заряда (так называемая поляризация), а при повышенных температурах — и к серьезным структурным изменениям в приконтактных областях [9, 10]. В то же время среди различных исследователей отсутствует единодушие в вопросах о том, начиная с каких температур ионная проводимость становится определяющей в полной проводимости, как влияет на ионную проводимость легирование донорными и акцепторными примесями, каковы возможные пути снижения влияния ионной проводимости. Так, в работе [9] утверждается, что влияние ионной проводимости становится незначительным при температурах ниже ~250 К. Данные же авторов работы [8] указывают на то, что ионная проводимость в нелегированных кристаллах, скорее всего, доминирует лишь при температурах выше ~350 К, а при более низких температурах преобладает только для кристаллов с сильным легированием донорами или акцепторами. Влияние легирования оценивается также неоднозначно. Одни авторы предполагают, что при легировании происходит эффективное связывание доноров с  $V_{\text{Tl}}^-$ , а акцепторов с  $V_{\text{Br}}^+$ . Это связывание даже предлагается в качестве средства снижения влияния ионной проводимости [5—8]. В других работах отмечается, что из-за большого значения диэлектрической проницаемости TlBr энергия связи разноименно заряженных дефектов очень невелика (~0,1 эВ) и эффективное комплексообразование не происходит [4]. Влияние же легирования проявляется лишь через изменение энтальпии образования вакансий, хотя и может в определенном интервале концентраций способствовать уменьшению влияния ионной проводимости [4]. Дополнительным осложнением в TlBr является малость энергии миграции всех дефектов, что позволяет устанавливаться термодинамически равновесной концентрации дефектов при всех температурах выше комнатной [4—6], в результате чего связывание вакансий в комплексы с легирующей примесью в любом случае не имеет значения, поскольку нарушенное равновесие всегда может быть восстановлено. Поэтому в качестве меры, способствующей снижению влияния ионной проводимости, предлагалось также использование двойного легирования донорами и акцепторами [5, 6]. Однако, поскольку и энергия миграции примесей также невелика, при понижении температуры можно ожидать выпадения доноров и акцепторов в преципитаты, так что различие между легированными и нелегированными кристаллами будет невелико [5—8]. Таким образом, по-видимому, при повышенных температурах ионная проводимость преобладает над электронной, при температуре ниже 250 К

роль ионной проводимости невелика (об этом свидетельствует и успех в достижении стабильной работы детекторов из TlBr при их умеренном охлаждении до 250 К [2]), но для промежуточных температур 250—350 К, наиболее важных с точки зрения работы неохлаждаемых детекторов, вопрос о вкладе ионной проводимости и способах влияния на нее требует еще серьезного изучения.

Второй проблемой для детекторов из TlBr является очень слабое понимание структуры электронных состояний в запрещенной зоне материала и влияния на нее условий выращивания. Теоретические расчеты, проведенные в работах [5, 6, 11], показали, что собственные точечные дефекты в бромиде таллия, по-видимому, не создают глубоких состояний в запрещенной зоне, за исключением междоузельного брома  $\text{Br}_i$ , который является глубоким акцептором с уровнем около  $E_v+1,2$  эВ, но при этом имеет высокую энтальпию образования и не должен наблюдаться при равновесных условиях [11]. (в работе [11], правда, отмечается, что  $V_{\text{Tl}}$  может быть глубоким центром с сильным поляронным взаимодействием, а авторы работы [12] приписывают таким вакансиям уровень около  $E_v+1,1$  эВ, наблюдаемый в фотолюминесценции.) Из этих расчетов даже делается вывод, что высокие значения  $\mu\tau$ , наблюдаемые в TlBr, можно объяснить отсутствием захвата неравновесных носителей заряда глубокими центрами. Эта точка зрения, однако, совершенно не подтверждается экспериментом, который показывает, что и время жизни, и  $\mu\tau$  в TlBr сильно растут с повышением чистоты материала. Например, в работе [13] с ростом степени очистки материала время жизни возрастало с 1—2 до 70—100 мкс. По поводу природы глубоких ловушек, ответственных за эффект, никакой ясности нет. Теоретические расчеты, проведенные в работе [14] для различных актуальных примесей замещения, показали, следующее: Mg, Ca, Sr, Ba, Pb создают в TlBr мелкие донорные уровни; S, Se — мелкие акцепторные уровни, S — глубокие акцепторы с уровнем около  $E_v+0,8$  эВ; Cu — глубокий донорный уровень вблизи  $E_v+0,49$  эВ; Fe — глубокий донор с уровнем около  $E_v+0,36$  эВ, Si — глубокие доноры с уровнями около  $E_c-1,29$  эВ и  $E_c-1,49$  эВ; Al — глубокий донор с уровнем вблизи  $E_c-0,13$  эВ.

Экспериментально спектр глубоких ловушек в бромиде таллия авторы изучали в работах [15—17]. Полученные данные удовлетворительно согласуются друг с другом, при этом преимущественно наблюдаемые ловушки имели энергии ~0,45 эВ (предположительно, дырочная ловушка), 0,1—0,2 эВ (вероятно, электронные ловушки) и 0,75 эВ (по-видимому, дырочная ловушка). Происхождение этих ловушек и их связь с чувствительностью детекторов пока практически не изучены.

Ниже сделана попытка выяснить, каков механизм проводимости (электронный или ионный) в нелегированных и легированных мелкими донорами

кристаллах TlBr для наиболее актуального с точки зрения работы радиационных детекторов интервала температур 250—320 К. Изучен также вопрос о влиянии стехиометрии и легирования на спектр глубоких ловушек в бромиде таллия, что позволит идентифицировать класс точечных дефектов, ответственных за ловушки, и сопоставить эти данные с предсказаниями теории.

### Методика эксперимента

Для выращивания кристаллов TlBr использовали соли TlBr, полученные прямым синтезом из элементов и подвергнутые глубокой очистке, включающей 7 чередующихся процессов вакуумной дистилляции и направленной кристаллизации. В результате был получен материал с суммарным содержанием 70 примесных элементов ( $<1 \cdot 10^{-4} \%$  (масс.) по данным искрового масс-спектрального анализа) и сопутствующих галогенов (Cl, I, F,  $<5 \times 10^{-4} \%$  (масс.)). Материал усреднили, разделили на 5 партий по 220 г и загрузили в ампулы диаметром 22 мм. В ампулах после вакуумирования создавали одну из исследуемых атмосфер.

Кристаллы выращивали методом Бриджмена, при одинаковых оптимальных температурных условиях, обеспечивающих получение кристаллов с минимальной дефектностью. Исследованные образцы были крупноблочными, с характерным размером блоков более 1 см и разориентацией блоков 1—2°.

Влияние атмосферы на электрофизические характеристики кристаллов TlBr исследовали на образцах размером  $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ , вырезанных из различных частей слитка и подвергнутых механической шлифовке и полировке с последующей химической полировкой в HBr—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Влияние атмосферы выращивания изучали для случаев выращивания в вакууме, в парах брома, под давлением аргона, под давлением водорода, а также на воздухе при атмосферном давлении. Легирование кристаллов свинцом проводили с помощью добавки в расплав PbBr<sub>2</sub> (концентрации 1, 5, 10, 100 ppm) или CaBr<sub>2</sub> (в сходных концентрациях).

Электрические характеристики кристаллов изучали с помощью измерения температурных зависимостей темнового тока между омическими контактами при напряжении 20—100 В в диапазоне температур 85—330 К и с помощью измерения спектров глубоких ловушек методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (ФЭРС, в английской аббревиатуре PICTS [15, 18, 19]). В ходе этих измерений определяли и температурные зависимости стационарного фототока. Тип темновой проводимости образцов находили из знака напряжения холостого хода вольт-амперных характеристик (ВАХ) диодов Шотки при комнатной температуре. Концентрацию, подвижность и тип фотоносителей при комнатной температуре вычисляли из измере-

ний сопротивления и эффекта Холла при освещении. Омические контакты для измерений спектров ФЭРС, фото-Холла и температурной зависимости проводимости готовили напылением индия или золота. Как правило, использовали одни и те же контакты для всех этих измерений. Диоды Шотки получали напылением золота в вакууме после предварительной выдержки поверхности образца на воздухе в течение 24 ч (омические контакты получали напылением на свежетравленные образцы). В измерениях ФЭРС и фото-Холла использовали для возбуждения синий светодиод GaN/InGaN с пиком в энергии излучения ~2,7 эВ.

В дополнение к этому измеряли при комнатной температуре и при температуре 95 К спектры микрокатолюминесценции (МКЛ) в диапазоне энергий фотонов 1,6—3,2 эВ. При этом ускоряющее напряжение для электронного зонда составляло 25 кВ, а пучок был сильно расфокусирован (диаметр ~100 мкм) для уменьшения влияния подзарядки образца. Более подробная методика выращивания образцов и методики измерения были описаны ранее [15, 18, 20].

### Результаты и их обсуждение

Рассмотрим прежде всего некоторые основные электрические характеристики исследованных кристаллов. В табл. 1 представлены данные о темновом удельном электрическом сопротивлении  $\rho_T$ , энергии активации  $E_a$  в температурной зависимости сопротивления, типе проводимости в темноте и при освещении синим светодиодом, концентрации фотоэлектронов или фотодырок  $n(p)$  и подвижности фотоносителей  $\mu$  для группы номинально нелегированных образцов, выращенных в разных атмосферах, а также для образцов, легированных Pb (доноры) с различной концентрацией. Результаты приведены для температуры 291 К. Тип проводимости в темноте определен из знака напряжения холостого хода для диодов Шотки при освещении собственным светом. Тип, концентрация и подвижность фотоносителей найдены из измерений удельного сопротивления и эффекта Холла образцов при освещении светом 2,7 эВ. Из табл. 1 видно, что все нелегированные кристаллы имели проводимость дырочного типа с удельным сопротивлением  $(1—3) \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и энергией активации проводимости 0,79—0,86 эВ. Рост в атмосфере, препятствующей испарению брома и образованию вакансий брома, приводил к увеличению удельного сопротивления и некоторому росту энергии активации проводимости (см. табл. 1 для случая выращивания с противодействием брома, роста на воздухе, а также роста с противодействием аргона). Важно понять, связана ли измеренная энергия активации проводимости в изученном температурном диапазоне (85—330 К) с ионной или электронной проводимостью. Для ионной проводимости в случае примерного равенства концентраций вакансий таллия и

Таблица 1

## Электрические характеристики исследованных образцов ТlBr

Образец	Атмосфера роста	Легирование Pb, ppm	$\rho_r, 10^{10}$ Ом·см	$E_a, \text{эВ}$	Тип проводимости		$n(p)(\text{фото}), 10^9 \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
					в темноте	на свету		
Lis1	Вакуум	—	1,3	0,79	<i>p</i>	<i>p</i>	75	4,7
Lis3	Br, 0,02 атм.	—	2,3	0,86	<i>p</i>	<i>p</i>	7,8	5,8
Lis8	Br, 0,06 атм.	—	1,4	0,83	<i>p</i>	<i>p</i>	30	8,2
Lis13	Ar, 1,3 атм.	—	1,7	0,86	<i>p</i>	<i>p</i>	31	11
Lis5	Воздух	—	1,4	0,81	<i>p</i>	<i>p</i>	8	17
Lis10	—	1	7,4	1,1	...	<i>n</i>	23	26,5
Lis11	—	5	10	1,2	...	<i>n</i>	15	23,6
Lis9	—	10	35	1,2	...	<i>n</i>	23	47
Lis7	—	100	7,3	0,6	<i>n</i>	<i>n</i>	8,6	25

брома энергия активации проводимости будет равна сумме половины энтальпии образования дефекта Шотки и энергии миграции вакансий брома (0,45 эВ + 0,3 эВ) [4, 5]. Полученное значение 0,75 эВ достаточно близко к энергии активации проводимости, найденной в эксперименте. Но тенденция изменения последней при уменьшении концентрации вакансий брома совершенно не соответствует ожидаемой. Действительно, с понижением концентрации вакансий брома должен становиться преобладающим вклад в проводимость вакансий таллия с барьером миграции 0,6 эВ, и суммарная энергия активации должна составить 1,05 эВ. Полученные данные гораздо лучше описываются дырочной проводимостью с участием глубоких центров около  $E_v + 0,8$  эВ, степень компенсации которых растет при понижении концентрации вакансий брома. Аналогичные изменения наблюдали во многих широкозонных полупроводниках. Например, в работе [21] описано влияние степени компенсации на энергию активации проводимости в полуизолирующих кристаллах GaAs(Cr).

Измерение спектров МКЛ нелегированных кристаллов (рис. 1) показало, что в них неизменно присутствует интенсивная примесная полоса с пиком ~1,85—1,9 эВ. Энергия этой полосы хорошо соответствует переходам с уровня около  $E_v + 0,8$  эВ в зону проводимости. Природа такого центра пока не выяснена. В работе [16] сделано предположение, что за центр могла бы быть ответственной вакансия таллия, но концентрация таких вакансий должна расти с уменьшением концентрации вакансий брома. Можно предположить, что мы имеем дело с предсказанным в работе [14] глубоким акцептором, связанным с серой, замещающей вакансии брома. Их концентрация, как ожидается, будет уменьшаться с уменьшением концентрации вакансий брома, но здесь, конечно, требуется более серьезная проверка гипотезы.

В нелегированных образцах концентрация фотодырок самая высокая для образца, выращенного в вакууме, что отчасти объясняется при анализе

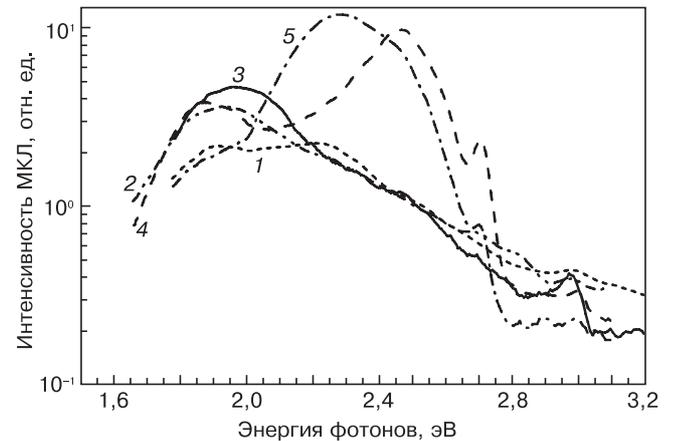


Рис. 1. Спектры МКЛ, измеренные при 95 К для нелегированных кристаллов ТlBr, выращенных в вакууме (1), аргоне (2), на воздухе (3), при давлении брома 0,02 (4) и 0,06 (5) атм:  
1 — образец Lis1; 2 — Lis13; 3 — Lis5; 4 — Lis3; 5 — Lis8

температурных зависимостей фототока образцов на рис. 2. Нетрудно заметить, что во всех образцах при низких температурах наблюдается сильное гашение фототока, которое в работе [15] авторы связали с захватом неосновных носителей заряда (электронов) на мелкие ловушки с уровнями ~0,1—0,2 эВ от края зоны проводимости. При этом для всех образцов с достаточно высокой концентрацией фотодырок при комнатной температуре наблюдаются и дополнительные одна или две ступени гашения фототока, связанные с прилипанием электронов на более глубокие электронные ловушки. Отметим также, что подвижность фотодырок в целом заметно ниже для образца, выращенного в вакууме. Теоретический анализ [5, 6] указывает на преобладание в бромиде таллия при комнатной температуре рассеяния электронов и дырок на фонах. Поэтому наблюдаемые в табл. 1 изменения подвижности дырок в разных образцах связаны, по-видимому, с присутствием в них крупномасштабных флуктуаций электростатического потенциала, вызванных локальными вариациями

плотности заряженных глубоких центров, а также возможным присутствием барьеров для протекания тока на границах блоков.

С помощью измерений спектров ФЭРС нелегированных образцов (рис. 3) выявило присутствие в образцах глубоких ловушек типа А, В, С и D, энергии активации и сечения захвата  $\sigma$  которых приведены в табл. 2, и широких полос состояний, связанных с наложением большого числа уровней или же присутствием дефектов с непрерывным спектром состояний. Такими дефектами предположительно могли бы быть преципитаты таллия, образующиеся из-за сильного пересыщения вакансиями брома вблизи фронта кристаллизации [18, 20]. Ловушки В с энергией активации 0,36 эВ похожи на электронные ловушки  $E_c - 0,35$  эВ, а ловушки С с энергией активации 0,5 эВ — на дырочные ловушки  $E_v + 0,45$  эВ, описанные в работе [17]. Последние могут быть связаны с глубокими донорными состояниями меди или железа на основании сходства полученных экспериментально энергий перехода с вычисленными в работе [14], но здесь нужны дополнительные исследования. Отметим, что сдвиг стехиометрии в сторону преобладания брома приводит в целом к снижению суммарной амплитуды сигнала в спектрах ФЭРС (см. рис. 3).

Анализ механизма протекания тока в образцах, легированных свинцом, также требует многостороннего анализа. Предположительно такое легирование должно уменьшать концентрацию вакансий брома вследствие увеличения энтальпии их образования [4]. Тогда в ионной проводимости будут преобладать вакансии таллия с энергией миграции  $\sim 0,6$  эВ, и полная энергия активации будет составлять  $0,45$  эВ +  $0,6$  эВ =  $1,05$  эВ, т. е. будет достаточно близка к экспериментально измеренной энергии активации проводимости в образцах с умеренным легированием Рb. При сильном же легировании, следуя аргументам работ [7, 8], концентрация вакансий таллия при низких температурах стабилизируется образованием комплексов с донорами. Миграция в этом случае происходит за счет разрыва связи в комплексе и перескока вакансий таллия, концентрация которых в некотором температурном интервале постоянна и близка к концентрации доноров. В этом случае энергия активации ионной проводимости близка к энергии миграции вакансий таллия ( $\sim 0,6$  эВ, поскольку энергия связи комплекса не должна превышать  $\sim 0,1$  эВ [4]). Такая энергия активации действительно наблюдается для самого сильнолегированного образца Lis7 (см. табл. 1). Однако более систематический анализ показал, что, как и в случае с нелегированными образцами, сходство энергий активации полной проводимости с ожидаемыми энергиями активации ионной проводимости чисто внешнее. На рис. 4 показаны экспериментально измеренные температурные зависимости темнового тока (пропорционального проводимости) для образцов, легированных Рb

с концентрацией в расплаве 5 ppm и выращенных в вакууме при двух значениях противодействия брома в ампуле, различающихся в три раза. Из рис. 4 видно, что и энергии активации, и значения

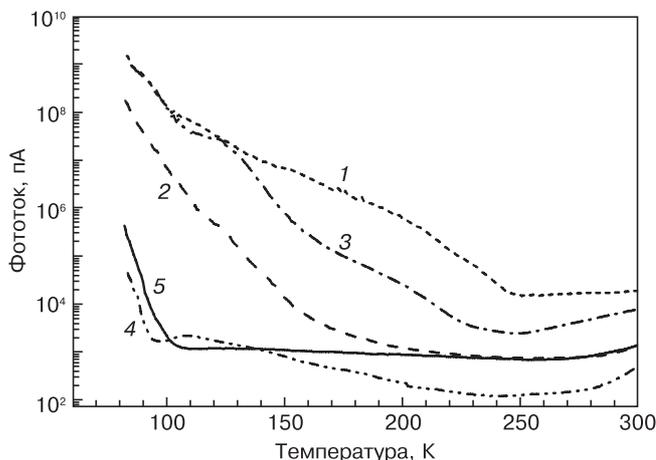


Рис. 2. Температурные зависимости фототока при возбуждении синим светодиодом нелегированных кристаллов, выращенных в вакууме (1), при давлении брома 0,02 (2) и 0,06 (3) атм., в аргоне (4) и на воздухе (5): 1 — образец Lis1; 2 — Lis3; 3 — Lis8; 4 — Lis13; 5 — Lis5

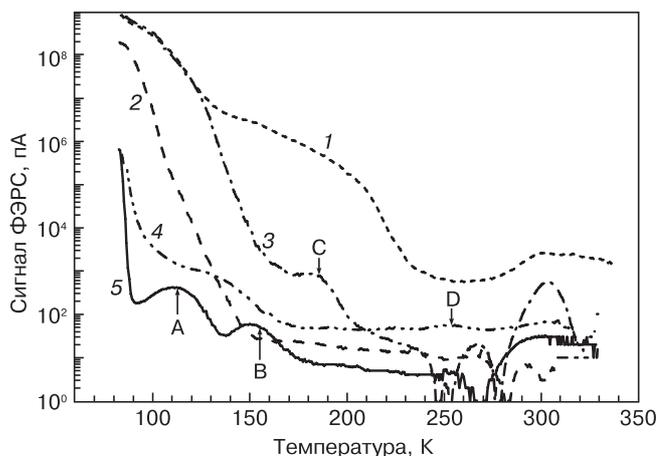


Рис. 3. Спектры ФЭРС, измеренные для нелегированных кристаллов, выращенных в различной атмосфере, при напряжении 20 В и возбуждении импульсом света синего светодиода (20 мВТ, длительность 5 с) приведены для временных окон 150 мс/1500 мс: 1 — вакуум; 2 — Br, 0,02 атм.; 3 — Br, 0,06 атм.; 4 — аргон; 5 — на воздухе

Таблица 2

#### Энергии активации и сечения захвата носителей ловушек, обнаруженных в спектрах ФЭРС исследованных образцов TiBr

Ловушка	$E_a$ , эВ	$\sigma$ , см <sup>2</sup>	Примечания
A	0,2	$2 \cdot 10^{-17}$	—
B	0,36	$2 \cdot 10^{-14}$	Электронная ловушка [17]
C	0,45—0,5	$(1—3) \cdot 10^{-14}$	Дырочная ловушка [17]
D	0,6	$(3—10) \cdot 10^{-16}$	—

темнового тока при комнатной температуре близки. Но этого не должно было быть в случае ионной проводимости. Действительно, противодействие брома повышает концентрацию вакансий таллия и, следовательно, должно уменьшать удельное сопротивление для ионной проводимости, чего не происходит. Таким образом, увеличение энергии активации проводимости в образцах с умеренным легированием свинцом обусловлено электронной проводимостью с уровнем Ферми, закрепленным выше в запрещенной зоне, чем в случае нелегированных образцов. К сожалению, определить тип проводимости для слабо и умеренно легированных свинцом кристаллов из знака напряжения холостого хода оказалось очень трудно из-за чрезвычайно высокого сопротивления образцов. Однако для сильнолегированного образца Lis7 (см. табл. 1) проводимость, определенная таким образом, была электронной.

Измерения эффекта Холла и проводимости при освещении также указывают на очень серьезное отличие образцов, легированных Pb, от нелеги-

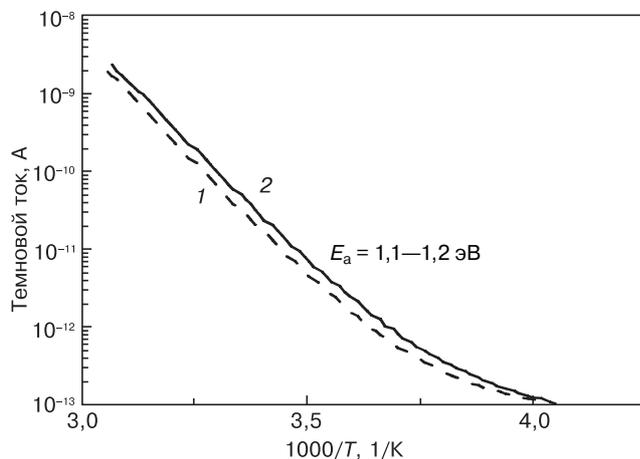


Рис. 4. Температурные зависимости темнового тока, измеренные при напряжении на образце 20 В на кристаллах, легированных свинцом (5 ppm) и выращенных в вакууме (1) и при давлении брома 0,03 атм. (2)

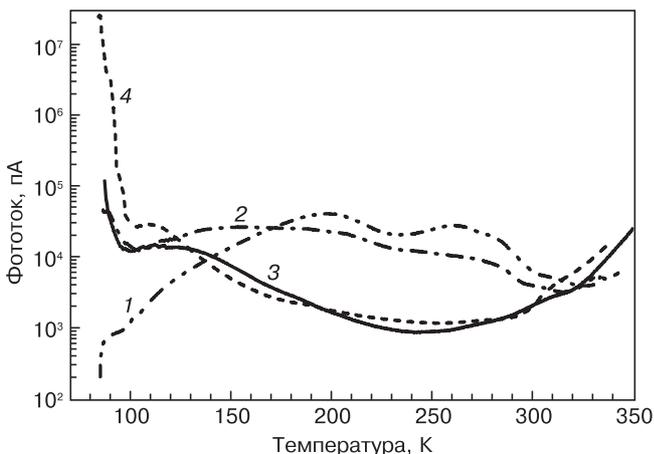


Рис. 5. Температурная зависимость фототока, измеренного при возбуждении синим светодиодом и напряжении на образце 20 В, для образцов, легированных свинцом с концентрацией 100 (1), 10 (2), 5 (3) и 1 (4) ppm: 1 — образец Lis7; 2 — Lis19; 3 — Lis11; 4 — Lis10

рованных. Во-первых, основными фотоносителями являются электроны (см. табл. 1). По-видимому, это связано с сильным изменением зарядового состояния центров, через которые идет рекомбинация, при перемещении уровня Ферми вверх по сравнению с нелегированными образцами. Детальная модель рекомбинации в настоящее время отсутствует, но наблюдаемые явления хорошо объясняются, если предположить, что основным рекомбинационным уровнем во всех случаях является центр, на котором закреплен уровень Ферми в слабо и умеренно легированных свинцом образцах. К сожалению, нельзя с уверенностью поместить его около  $E_c - 1$  эВ или  $E_v + 1$  эВ на основании полученных авторами данных. Важно, однако, что в нелегированном материале на этом центре отсутствуют электроны (уровень Ферми вблизи  $E_v + 0,8$  эВ). Поэтому рекомбинация через него идет посредством захвата электрона из зоны проводимости с последующей рекомбинацией с дыркой в валентной зоне. Если электроны эффективно захватываются электронными ловушками в верхней половине запрещенной зоны, темп рекомбинации будет невысоким. В случае, когда уровень Ферми находится вблизи рассматриваемого рекомбинационного уровня (примерно 1 эВ от края зоны проводимости или края валентной зоны), электроны присутствуют на центре рекомбинации и в равновесном состоянии. Если заполнение электронами лишь частичное (уровень Ферми проходит вблизи рекомбинационного уровня), рекомбинационный уровень конкурирует с электронными ловушками в верхней половине запрещенной зоны за захват электрона. В результате эффект гашения фототока при низких температурах становится для образцов, легированных Pb, значительно менее выраженным, чем для нелегированных образцов (рис. 5). В сильно легированном Pb образце Lis7 уровень Ферми закреплен, по-видимому, вблизи  $E_c - 0,6$  эВ, т. е. значительно выше рекомбинационного уровня, который, следовательно, целиком заполнен электронами. В этом случае электроны, «залипшие» на уровнях прилипания в верхней половине запрещенной зоны, не приводят к увеличению времени жизни дырок, но снижают время жизни электронов и, следовательно, фотопроводимость. Вместо температурного гашения фотопроводимости мы наблюдаем температурное разгорание фотопроводимости, связанное с уменьшением эффективного времени пребывания электронов на электронных ловушках (см. рис. 5).

В спектрах ФЭРС образцов, легированных свинцом, наблюдали примерно те же ловушки, что и в спектрах нелегированных кристаллов. На рис. 6 представлены спектры ловушек, обнаруженных в кристалле Lis10 (см. табл. 1), для трех образцов, вырезанных из начала, середины и конца слитка. Из рис. 6 хорошо видно присутствие ловушек В, С и D (см. табл. 2). Амплитуда сигнала пиков В и С уменьшается к концу слитка вместе с возрастанием

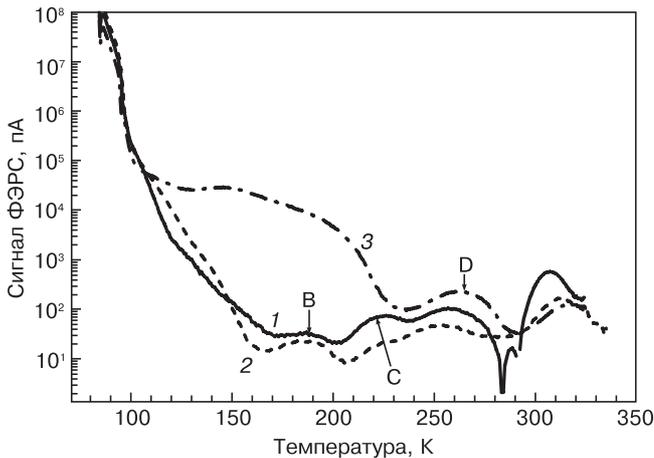


Рис. 6. Спектры ФЭРС, измеренные на кристалле TlBr(Pb) (1 ppm Pb) для образцов, вырезанных из начала (1), середины (2) и конца (3) слитка (концентрация свинца растет от начала к концу слитка) при 20 В и возбуждении синим светодиодом (мощность 20 мВт, длительность импульса 5 с). Спектры показаны для временных окон 150 мс/1500 мс

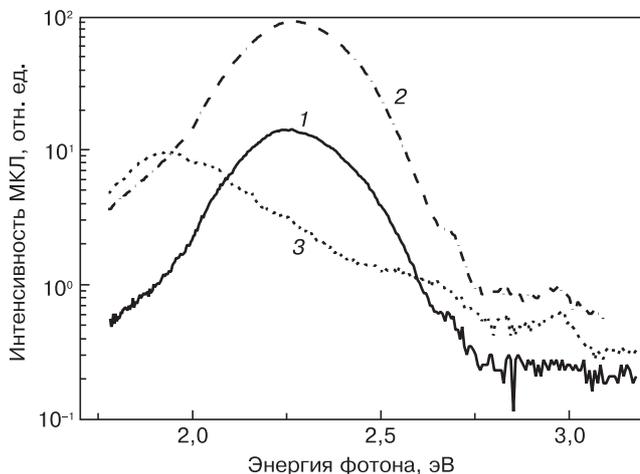


Рис. 7. Измеренные при 95 К спектры МКЛ для кристаллов TlBr(Pb) с концентрацией 1 (1), 10 (2) и 100 (3) ppm

концентрации Pb в твердой фазе. В то же время к концу слитка растет амплитуда пика D и широкой ступеньки 100—200 К, что, по-видимому, связано с образованием более сложных преципитатов дефектов в области с более высокой концентрацией Pb. Результаты измерения спектров ФЭРС для образцов с разным уровнем легирования свинцом в целом подтверждают это наблюдение.

Важным, разумеется, является вопрос о том, присутствуют ли в кристаллах, легированных свинцом, глубокие ловушки  $E_v+0,8$  эВ, на которых закреплен уровень Ферми в нелегированном TlBr. Измерение спектров МКЛ (рис. 7) легированных образцов показало, что эти глубокие акцепторы по-прежнему присутствуют в TlBr(Pb). В спектрах люминесценции слабо- и умереннолегированных кристаллов Lis10 (1 ppm Pb) и Lis9 (10 ppm Pb) преобладает полоса люминесценции 2,25 эВ, по-видимому, связанная с переходами из зоны проводимости на уровень C ( $E_v+0,45$  эВ) [17]. Помимо нее, наблюдается широкая

«плечо», связанное с переходами с участием центров  $E_v+0,8$  эВ, а также полосы люминесценции ~2,7 и 3 эВ (непрямой и прямой межзонный переход соответственно). Интенсивность полосы, связанной с переходом на уровень C, с ростом концентрации Pb в расплаве падает, как это следует и из измерения спектров ФЭРС. Для сильнолегированного образца Lis7 (100 ppm Pb) в спектре МКЛ полоса 1,85 эВ, связанная с переходом на центр  $E_v+0,8$  эВ, абсолютно преобладает. Наряду с ней наблюдается интенсивная полоса ~2,1 эВ, энергия которой хорошо соответствует энергии перехода на ловушки D. Помимо этого, наблюдается в виде плеча переход 2,25 эВ на уровне C, широкая околоразовая полоса 2,5—2,7 эВ, определяемая переходами с мелких ловушек около краев запрещенной зоны, и прямозонный переход ~3 эВ.

Приведенные данные показывают, что легирование TlBr донорными атомами Pb способно заметно сдвинуть уровень Ферми ближе к середине запрещенной зоны и повысить удельное сопротивление материала, что, конечно, благоприятно для работы радиационного детектора при комнатной температуре. В то же время уровень Ферми оказывается закреплен на основном рекомбинационном уровне в материале, что серьезно снижает время жизни как электронов, так и дырок. К тому же возрастает и рекомбинационная активность центров  $E_v+0,8$  эВ. В дополнение к этому с сильным ростом концентрации Pb повышается и концентрация центров D, которые также являются рекомбинационно-активными (см. выше обсуждение спектров МКЛ). Таким образом, легирование Pb вряд ли позволит получить хорошие значения  $\mu\tau$  и высокое спектральное разрешение детекторов на основе TlBr.

В заключение остановимся кратко на предварительных результатах влияния легирования кальцием на электрические свойства TlBr. В принципе, влияние этих доноров на удельное сопротивление должно быть сходно с влиянием легирования свинцом. Действительно, измеренная энергия активации в температурной зависимости проводимости составляет 1—1,2 эВ, а удельное сопротивление при комнатной температуре возрастает с  $(1-2) \times 10^{10}$  Ом·см для нелегированных образцов до  $(1-1,5) \cdot 10^{11}$  Ом·см для образцов, легированных кальцием. При этом положительным моментом по сравнению со случаем легирования свинцом, является уменьшение сигнала ФЭРС (рис. 8). Таким образом, есть надежда, что наряду с повышением удельного сопротивления легирование кальцием позволит обеспечить и достаточно высокое время жизни. В настоящее время ведутся соответствующие исследования.

Вопросы, которые остаются пока без ответа, — это природа центров с энергией активации 0,8 и 1,2 эВ, на которых закреплен уровень Ферми в нелегированных и легированных донорами кристаллах TlBr соответственно. Центры 0,8 эВ в литературе ас-

социировались с глубокими акцепторами замещения S или с вакансиями таллия. Для центров 1,2 эВ высказывалось предположение, что они могли бы быть связаны с вакансиями таллия [12]. Если уровень, о котором идет речь, находится в верхней половине запрещенной зоны, то теория [14] позволяет приписать его переходу Si 3+/+ [14]. Что касается природы более мелких центров, то электронные ловушки вблизи  $E_c-0,11$  эВ можно отнести к переходу Al 2+/0 [14], а дырочные ловушки  $E_v+0,45$  эВ — переходам Cu +/0 [14]. В то же время есть данные, что концентрация электронных ловушек  $E_c-0,35$  эВ возрастает при легировании акцепторной примесью (селеном). Как видно, некоторые альтернативные идентификации могут быть подтверждены или опровергнуты с помощью детальных измерений примесного состава легированных и нелегированных кристаллов и сопоставления результатов этих измерений с данными измерений электрической проводимости, спектров ФЭРС и времени жизни неравновесных носителей тока. Такие комплексные исследования сейчас проводятся авторами. Исходя из предыдущего опыта, можно ожидать, что именно примесный состав кристаллов будет определять концентрацию основных рекомбинационных центров и центров прилипания электронов и дырок [13, 17], но вопрос о том, за какими именно примесями нужно следить, требует дальнейшего изучения. Кроме того, необходимо принимать во внимание, что практически для всех примесей и дефектов в TlBr энергии миграции невелики и необходимо обращать внимание на условия охлаждения выращенных кристаллов. Отметим также, что для температур выше 350 К преобладание ионной проводимости в TlBr, по-видимому, не вызывает сомнений. Поэтому диапазон рабочих температур детекторов из бромида таллия должен по необходимости быть ограничен температурами, не превышающими комнатную больше, чем на 50 К.

### Заключение

Показано, что при температурах, не слишком превышающих комнатную (до ~320 К), проводимость в кристаллах TlBr определяется переносом электронов и дырок, генерированных с глубоких уровней в запрещенной зоне, а не ионной проводимостью. В нелегированных кристаллах уровень Ферми закреплен вблизи дефектов с уровнем  $E_v+0,8$  эВ, степень компенсации которых заметно растет при росте в условиях, способствующих обогащению по бром (противодавление брома, противодавление аргона, выращивание на воздухе). Эти условия также обуславливают уменьшение концентрации всех глубоких ловушек, среди которых наиболее важными являются электронные ловушки с энергиями активации 0,1—0,2 эВ (центры прилипания для электронов) и 0,36 эВ, а также дырочные ловушки с энергией активации 0,45 и 0,6 эВ. Легирование донорной при-

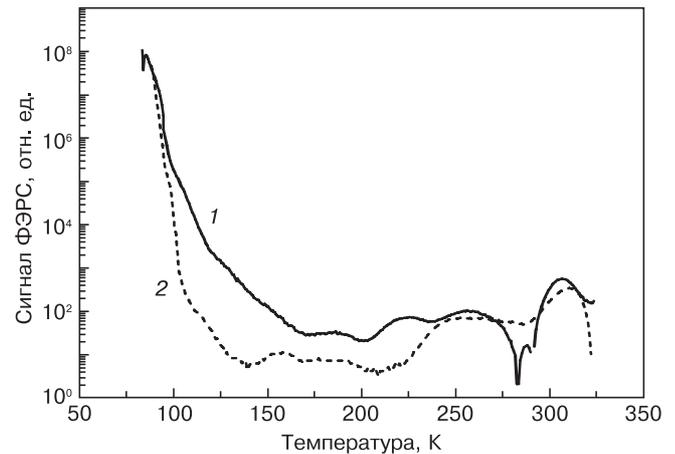


Рис. 8. Спектры ФЭРС для образцов TlBr(Pb) (1) и TlBr(Ca): 1 — концентрация Pb 1 ppm; 2 — Ca 100 ppm

месью Pb позволяет заметно сместить уровень Ферми в кристаллах к  $E_v+(1-1,2)$  эВ или  $E_c-(1-1,2)$  эВ (полученные авторами данные не позволяют различить эти состояния), а при высокой концентрации Pb — и к  $E_c-0,6$  эВ. Уровни с энергией активации 1,2 эВ являются, по-видимому, основными рекомбинационными центрами как в нелегированных, так и в легированных свинцом кристаллах. Легирование донорной примесью способствует увеличению темнового сопротивления кристаллов примерно на порядок величины, но также приводит к росту концентрации глубоких ловушек, который становится все более выраженным с повышением концентрации доноров. Поэтому такие легированные свинцом кристаллы не слишком интересны для изготовления радиационных детекторов. Согласно предварительным данным, в случае легирования другими донорами (кальцием) уровень Ферми в TlBr(Ca) закреплен там же, где и в TlBr(Pb), а темновое сопротивление также достигает  $(1-2) \cdot 10^{11}$  Ом · см при комнатной температуре. В то же время концентрация глубоких ловушек в исследованных кристаллах TlBr(Ca) заметно ниже, чем в TlBr(Pb), и этот материал может оказаться перспективным для использования в детекторах.

### Библиографический список

1. Kim, H. Continued development of thallium bromide and related compounds for gamma-ray detectors / H. Kim, A. Churilov, G. Ciampi, L. Cirignano, W. Higgins, S. Kim, P. O'Dougherty, F. Olsner, K. Shah // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 2011. – V. 629. P. 192—196.
2. Donmez, B. The stability of TlBr detectors at low temperature / B. Donmez, Z. He, H. Kim, L. J. Cirignano, K. Shah // Ibid. – 2010. – V. 623. – P. 1024—1029.
3. Shorohov, M. Recent results in TlBr detector crystals performance / M. Shorohov, M. Kouznetsov, I. Lisitskiy, V. Ivanov, V. Gostilo, A. Owens. IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2009. – V. 56, N 4. – P. 1855—1858.
4. Du, M.-H. Effects of impurity doping on ionic conductivity and polarization phenomena in TlBr / M.-H. Du // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 102. – P. 082102.
5. Leao, C. R. Simultaneous control of ionic and electronic conductivity in materials: thallium bromide case study / C. R. Leao, V. Lordi // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V. 108, N 24. – P. 246604.
6. Lordi, V. Point defects in Cd(Zn)Te and TlBr: Theory / V. Lordi // J. Cryst. Growth. – 2013. – V. 379. – P. 84—92.

7. **Bishop, S. R.** The defect and transport properties of donor doped single crystal TlBr / S. R. Bishop, W. Higgins, G. Ciampi, A. Churilov, K. S. Shah, H. L. Tuller // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158. – P. J47–J51.
8. **Bishop, S. R.** The defect and transport properties of acceptor doped TlBr: role of dopant exsolution and association / S. R. Bishop, H. L. Tuller, G. Ciampi, W. Higgins, J. Engel, A. Churilov, K. S. Shah // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 10160–10167.
9. **Vaitkus, J.** Influence of electronic and ionic processes on electrical properties of TlBr crystals / J. Vaitkus, J. Banys, V. Gostilo, S. Zatuloka, A. Mekys, J. Storasta, A. Zindulis // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A.* – 2005. – V. 546. – P. 188–191.
10. **Kozlov, V.** Degradation effects in TlBr single crystals under prolonged bias voltage / V. Kozlov, M. Kemell, M. Vehkamaki, M. Leskela // *Ibid.* – 2007. – V. 576. – P. 10–14.
11. **Du, M.–H.** First principles study of native defects in TlBr: carrier trapping, compensation and polarization phenomenon / M.–H. Du // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 053506.
12. **Grigorjeva, L.** The model of recombination process in TlBr / L. Grigorjeva, D. Millers // *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.* – 2002. – V. 191. – P. 131–134.
13. **Kim, H.** Developing larger TlBr detectors—detector performance / H. Kim, L. J. Cirignano, A. V. Churilov, G. Ciampi, W. M. Higgins, F. Olshner, K. S. Shah // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2009. – V. 56. – P. 185.
14. **Du, M.–H.** First principles study of impurities in TlBr / M.–H. Du // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – P. 073519.
15. **Smirnov, N. B.** Electrophysical characteristics of TlBr crystals grown in various ambients / N. B. Smirnov, I. S. Lisitsky, M. S. Kuznetsov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova // *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Record.* – 2006. – V. 6. – P. 3700.
16. **Gazizov, I. M.** Kinetika otklika toka detektorov TlBr v pole gamma-izlucheniya vysokoi moshnosti dozy / I. M. Gazizov, V. M. Zaletin, V. M. Kukushkin, M. S. Kuznecov, I. S. Lisickii // *FTP.* – 2012. – V. 46, N 3. – P. 405.
17. **Smith, H. M.** Electronic effects of Se and Pb dopants in TlBr / H. M. Smith, D. J. Phillips, I. D. Sharp, J. W. Beeman, D. C. Chrzan, N. M. Haegel, E. E. Haller, G. Ciampi, H. Kim, K. S. Shah // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – P. 202102.
18. **Smirnov, N. B.** Vliyanie atmosfery vyrashivaniya na harakteristiki kristallov TlBr / N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, K. S. Zaramenskih, I. S. Lisickii // *Cvetnye metally.* – 2011. – N 6. – P. 51–55.
19. **Tapiero, M.** Photoinduced current transient spectroscopy in high-resistivity bulk materials: instrumentation and methodology / M. Tapiero, N. Benjelloun, J. P. Zelinger, S. El Hamdi, C. Noguét // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 64. – P. 4006.
20. **Lisickii, I. S.** Elektricheskie svoistva i detektornye harakteristiki kristallov TlBr, poluchennyh v razlichnykh usloviyah / I. S. Lisickii, N. B. Smirnov, M. S. Kuznecov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, V. M. Zaletin. // *V sb. «Trudy «Giredmet».* – M.: ZAO «Print», 2007. – P. 130–139.
21. **Martin, G. M.** Detailed electrical characterization of the deep Cr acceptor in GaAs / G. M. Martin, A. Mitonneau, D. Pons, A. Mircea, D. W. Woodward // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1980. – N 13. – P. 3855.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.513.12.0007).*

УДК 621.315.592:548.4

## К ВОЗМОЖНОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ Si–Ge МЕТОДОМ ОСЕВОГО ТЕПЛООВОГО ПОТОКА ВБЛИЗИ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2012 г. М. А. Гоник<sup>1,2</sup>, А. Cröll<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Центр теплофизических исследований «Термо»,

<sup>2</sup> Центр материаловедения «Фотон»,

<sup>3</sup> Institute of Geosciences of Albert–Ludwig–Universität, Freiburg, Germany

Разработан метод бестигельного выращивания монокристаллов кремния и его соединений с германием — метод осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ). Для его реализации использована установка получения кристаллов методом плавающей зоны, в которой дополнительно используется так называемый ОТФ–нагреватель. Нагреватель формирует вокруг себя зону расплава, который удерживается силами поверхностного натяжения между растущим кристаллом, питающим стержнем и нижней и верхней поверхностями ОТФ–нагревателя соответственно. Для защиты графитового корпуса нагревателя от агрессивного действия расплавленного кремния его поверхность покрыта слоем SiC, имеющим специальную нанокристал-

лическую структуру. Описана система автоматического управления процессом ОТФ–кристаллизации, обеспечивающая поддержание температурного поля вблизи растущего кристалла с точностью 0,05–0,1 К. Проведено численное моделирование теплопереноса при росте соединения Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>, содержащего 2 % Si, а также моделирование формообразования свободной поверхности расплава Si–Ge при вытягивании кристалла. Показана возможность получения однородных по сечению и длине объемных монокристаллов, найден диапазон максимально достижимой высоты слоя расплава, составляющий 10–20 мм, при котором еще сохраняется устойчивость процесса капиллярного формообразования. Выращены легированные сурьмой монокристаллы крем-

ния, характеризующиеся сильным двойникованием, которое непосредственно связано с обнаруженными включениями частиц SiC в кристаллическом кремнии. Подтверждена возможность формирования с помощью ОТФ–нагревателя выпуклой и близкой к плоской формы фронта кристаллизации. Установлено, что при выращивании на затравку в направлении [111] реализуется послойный механизм роста кремния, причем область гранного роста при определенных условиях занимает почти все сечение кристалла.

**Ключевые слова:** установка и метод плавающей зоны, погруженный в расплав нагреватель, кремний, гранный рост, линейные и точечные дефекты.