

Є.С. Никонюк¹, З.І. Захарук², С.В. Солодін², П.М. Фочук², С.Г. Дремлюженко²,
І.М. Юрійчук², Б.П. Рудик¹

Особливості електричних характеристик напівізолюючих кристалів CdTe-Cl

¹Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, вул. Соборна, 11, 33000, Україна, b.p.rudyk@nuwm.edu.ua

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, 58012, Україна, serhii.solodin@gmail.com

Досліджено електричні властивості напівізолюючих кристалів CdTe-Cl, вирощених вертикальним методом Бріджмена та методом рухомого нагрівника. Встановлено, що метод рухомого нагрівника забезпечує електронну провідність, а вертикальний метод Бріджмена – діркову. При 300 К питомий опір зразків становить $\rho = (10^8 - 10^9)$ Ом-см, холлівська рухливість: дірок $\mu_p = (45 - 55)$ см²/В-с, електронів $\mu_n \approx (10 - 20)$ см²/В-с. Дуже низькі значення і експоненційна температурна залежність μ_n зумовлені дрейфовими бар'єрами з висотою $\epsilon_b \approx 0,20$ еВ. Формування останніх пов'язане з флуктуаціями потенціального рельєфу за рахунок мікронеоднорідностей дефектно-домішкової системи. Крім того, в зразках n-CdTe-Cl мають місце квазіфотохімічні реакції, що полягають у зменшенні рухливості електронів після фотозбудження. В зразках p-CdTe-Cl не виявлено ні дрейфових бар'єрів, ні квазіфотохімічних реакцій.

Ключові слова: явища переносу, розсіяння носіїв заряду, телурид кадмію.

Стаття поступила до редакції 25.07.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Широкозонна напівпровідникова сполука CdTe [1, 2] становить значний інтерес для виробництва ефективних некогерентних джерел світла, лазерів, перетворювачів сонячної енергії, детекторів, лічильників рентгенівського і гамма-випромінювання та ін. [1-7]. Проте, складність керування електронним спектром і, як наслідок, властивостями CdTe (перш за все, при легуванні) обмежує його широке практичне використання. Тому дослідження механізмів росту і легування даної сполуки є дуже актуальними. Для більшості цих приладів необхідний матеріал з високим питомим опором і максимальними значеннями дрейфової рухливості та часу життя нерівноважних носіїв струму.

Як правило, високоомний CdTe одержують шляхом контрольованого легування мілкими донорами (In, Cl), які компенсують власні акцептори (V_{Cd}) [1-3, 6, 7]. При оптимальному легуванні напівізолюючі кристали CdTe-In демонструють переважно електронну провідність, в цей же час кристали CdTe-Cl проявляють як електронну, так і

діркову провідність. Особливості електричних властивостей останніх є предметом цього повідомлення.

I. Експеримент

Для вирощування кристалів CdTe-Cl використовували заготовки, попередньо синтезовані з елементарних компонент Cd і Te (чистота 6N). При вирощуванні методом рухомого нагрівника лігатура у формі CdCl₂ вводилась в розплав телуру, температура гарячої зони складала 1020 К, а швидкість росту – 0,58 см/доба. При вирощуванні методом Бріджмена, лігатура розміщувалась в ростовій ампулі разом зі синтезованою заготовкою при 1380 К, градієнт температури на фронті кристалізації складав $(10 \div 15)$ К/см, а швидкість росту – 2 мм/год. Концентрація Хлору в розплаві в обох процесах складала $\sim 1 \times 10^{18}$ ат/см³.

Із вирощених кристалів за допомогою струнної різки виготовляли зразки для досліджень. Поверхню зразків шліфували алмазними порошками і полірували алмазними пастами. Фінішну обробку

поверхні проводили хімічним травленням [8].

Електрофізичні вимірювання проводились в температурних інтервалах $(290 \div 420)$ К та $(673 \div 1173)$ К на прямокутних зразках $(12 \times 2 \times 1,5 \text{ мм}^3)$ з двома парами потенціальних контактів, в режимі постійного струму. Досліджувались температурні залежності (ТЗ) питомого опору (ρ) та коефіцієнта Холла (R_H), а також холлівської рухливості носіїв струму $\mu = R_H/\rho$.

II. Результати та їх обговорення

Питомий опір (при 300 К) експериментальних зразків, виготовлених зі злитків з різним рівнем легування, охоплював широкий спектр від 1 до 10^9 Ом-см з обома типами провідності. Якщо ж обмежитись лише напівізолюючими кристалами ($\rho \geq 10^8$ Ом-см), то метод рухомого нагрівника забезпечував вирощування кристалів n-типу

провідності, а метод Бріджмена – р-типу.

Представлені на рис. 1 ТЗ електричних характеристик (ρ , R_H , μ) типового зразка n-CdTe-Cl свідчать про відмінність енергій активації ТЗ питомого опору і коефіцієнта Холла. Ця особливість проявляється в сильній (експоненційній) ТЗ холлівської рухливості електронів. Така ситуація зумовлена наявністю мікронеоднорідностей в просторовому розподілі точкових дефектів (глибоких донорів і компенсуючих акцепторів), які обумовлюють флуктуації потенціального рельєфу і виникнення дрейфових бар'єрів для носіїв струму [9, 10].

Для зразка на рис. 1 висота дрейфових бар'єрів $\epsilon_b = 0,20$ еВ. На ділянці бар'єрної рухливості енергія активації ТЗ R_H не є характеристикою енергії іонізації глибоких донорів, які контролюють n-провідність. Останню можна оцінити через енергію активації ТЗ питомого опору, тобто $\epsilon_D^0 = 0,53$ еВ. В цей же час ТЗ R_H дає значення $\epsilon_1 = 0,35$ еВ. Різниця

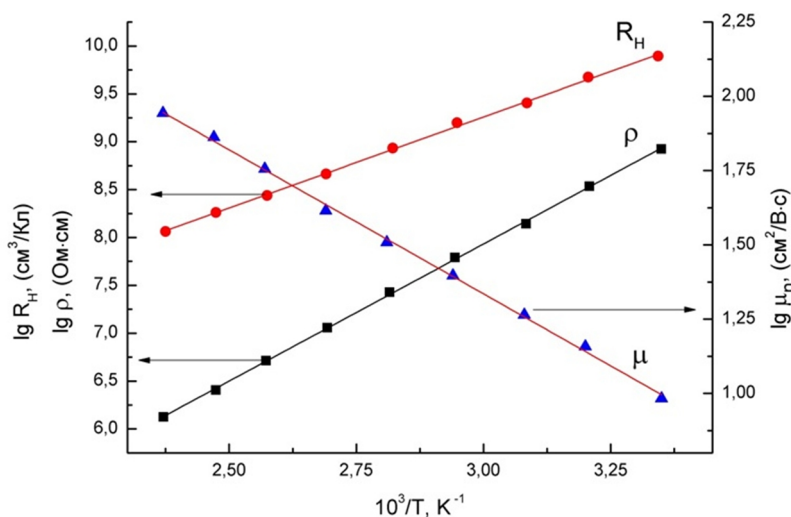


Рис. 1. Температурна залежність питомого опору, коефіцієнта Холла та рухливості електронів в зразку n-CdTe-Cl (шкала лівої осі ординат справедлива для R_H і ρ).

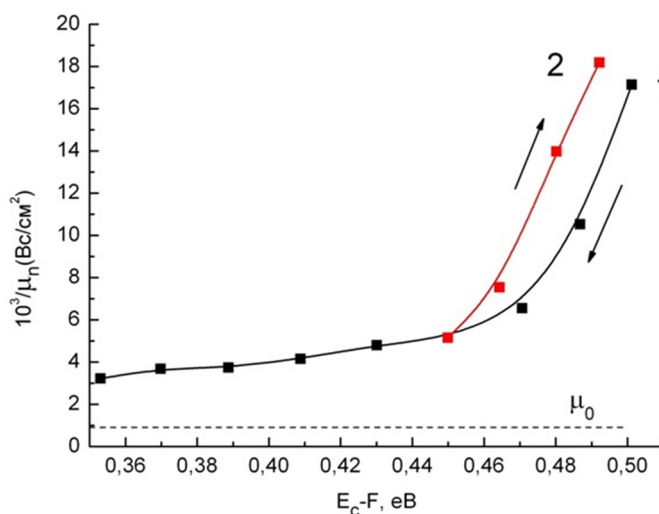


Рис. 2. Залежність оберненої холлівської рухливості фотоелектронів від положення квазірівня Фермі: 1 – збільшення інтенсивності світла I , 2 – зменшення I ; (штриховою лінією позначено максимально можливе значення рухливості електронів).

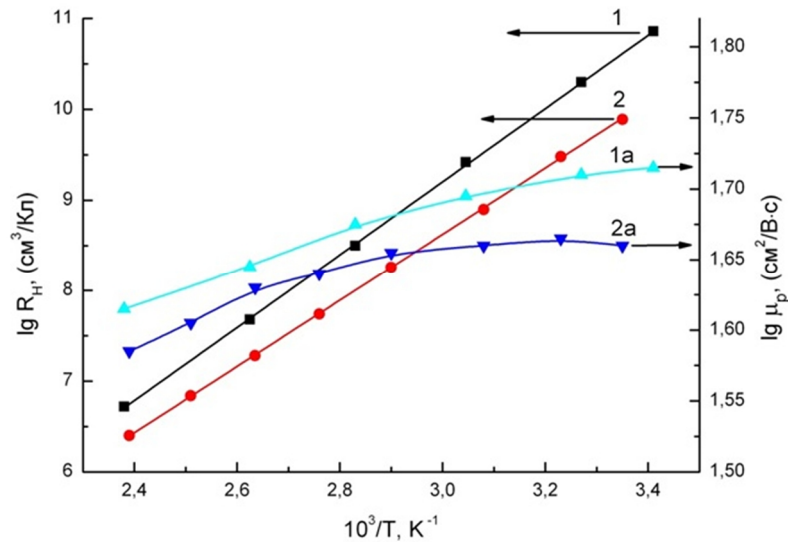


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта Холла та рухливості дірок в зразках p-CdTe-Cl.

між цими енергіями (0,18 eV) дещо менша за висоту дрейфових бар'єрів ($\epsilon_b = 0,20$ eV). Це означає, що ступінь компенсації донорів перевищує 0,5 [9], тобто рівноважний рівень Фермі повинен розміщуватись нижче рівня донорів. Дійсно, при 300 K рівень Фермі розміщений при $E_c - 0,54$ eV, а рівень донорів – при $E_c - 0,50$ eV (при цій же температурі).

В розрахунках вважалось, що ефективна маса електронів $m_n^* = 0,1m_0$, а ТЗ енергії іонізації донорів описується як $\epsilon_D = \epsilon_D^0 - \alpha_g T \epsilon_D^0 / E_g^0$, де $E_g^0 = 1,6$ eV – ширина забороненої зони CdTe при 0 K, $\alpha_g = 4 \cdot 10^4$ eV/K – температурний коефіцієнт E_g .

Наявність дрейфових бар'єрів, «вбивць» рухливості носіїв струму, підтверджує потужний стрибок оберненої холлівської рухливості фотоелектронів (рис. 2), коли квазірівень Фермі (в процесі збільшення інтенсивності світла з області краю власного поглинання) перетинає енергетичний рівень донорів при ($E_c - 0,50$) eV. Такий стрибок пов'язаний з концентрацією N_t , перерізом розсіюючих центрів S і тепловою швидкістю електронів \square співвідношенням:

$$\Delta(1000/\mu) = 10^3 \square (m_n^*/e)(N_t S) = 2,2 \cdot 10^{-6} (N_t S) \text{ (В} \cdot \text{с/см}^2\text{)}$$

(при 300 K). Тоді, для $\Delta(1000/\mu) = 100$ отримаємо $N_t S \approx 4,10^7 \text{ см}^{-1}$. Якщо припустити, що

перезаряджаються ізолювані кулонівські центри ($S \approx 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ при 300 K), то $N_t \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Зрозуміло, що таке значення концентрації дефектів некоректне не тільки в даному випадку, але і для кристалів телуриду кадмію взагалі. Тому, вмотивованою є модель колективних дрейфових бар'єрів. Стрибок при ($E_c - 0,42$) eV також, очевидно, пов'язаний з «ліквідацією» дрейфових бар'єрів, зумовлених мікронеоднорідностями просторового розподілу повністю компенсованих донорних центрів з енергією іонізації $\sim 0,42$ eV.

Слід відмітити, що в зразках цього типу мають місце квазіфотохімічні реакції, які супроводжуються зменшенням фоторухливості при освітленні зразка, що на рис. 2 ілюструється неспівпаданням кривих, знятих при різних напрямках зміни інтенсивності

світла I : спочатку ріст I (крива 1), а потім – її зменшення (крива 2). Отже, збільшується висота дрейфових бар'єрів, що можна пояснити розширенням областей просторового заряду (ОПЗ), пов'язаних з мікронеоднорідностями системи точкових дефектів. Відомо [11], що в кристалах CdTe-Cl основними дефектами є мілкі донори Cl_{Te} і акцептори V_{Cd} , але не тільки в ізолюваному стані, але і в асоціатах різної конфігурації. При достатньо сильному фотозбудженні, коли квазірівні Фермі наближаються до відповідних зон, має місце перезарядка центрів, які є складовими асоціатів. Радіаційно-прискорена дифузія може змінити конфігурацію системи асоціатів і тим самим умови екранування ОПЗ.

Описані аномалії електричних характеристик кристалів n-CdTe-Cl не виявлено в кристалах p-CdTe-Cl. На рис. 3 представлені ТЗ коефіцієнта Холла і рухливості дірок двох зразків (з різних злитків) p-CdTe-Cl. Оскільки зміни рухливості носіїв слабкі (не перевищують 20 %), то енергії активації ТЗ R_H і ρ практично співпадають і складають 0,76 і 0,68 eV для зразків 1 та 2, відповідно. Хоч дрейфові бар'єри для носіїв в зразках р-типу відсутні, повну мікронеоднорідність дефектно-домішкової системи гарантувати не можна. Зокрема, для пояснення ТЗ μ_p не достатньо двох механізмів розсіювання: на коливаннях ґратки та іонізованих центрах. Необхідно залучити третій механізм з слабкою температурною залежністю, яким може бути розсіювання на ОПЗ, що не перекриваються ($\mu_c \sim T^{-5/6}$) [12]. Виконання цієї умови можливе при достатньо значному екрануючому заряді на фоні низької концентрації носіїв струму. Зрозуміло, що слабка компенсація (не перевищує 30 %) робочих акцепторів для цього є сприятливим фактором.

Висновки

Досліджено електричні властивості напівізолюючих кристалів CdTe-Cl, вирощених

методом направленої кристалізації (метод Бріджмена) та методом рухомого нагрівника. Встановлено, що при вирощуванні методом рухомого нагрівника отримуються кристали з електронним типом провідності, а при використанні вертикального методу Бріджмена – дірковим. Питомий опір зразків при 300 К становить $\rho = (10^8 - 10^9)$ Ом·см, холлівські рухливості: дірок $\mu_p = (45 - 55)$ см²/В·с, електронів $\mu_n \approx (10 - 20)$ см²/В·с. Дуже низькі значення і експоненційна температурна залежність μ_n зумовлені дрейфовими бар'єрами, висотою $\epsilon_b \approx 0,20$ еВ. Формування останніх пов'язане з флуктуаціями потенціального рельєфу за рахунок мікронеоднорідностей дефектно-домішкової системи. Крім того, в зразках n-CdTe-Cl мають місце квазіфотохімічні реакції, що полягають у зменшенні рухливості електронів після фотозбудження. В зразках p-CdTe-Cl не виявлено ні дрейфових бар'єрів,

ні квазіфотохімічних реакцій.

Никонюк Є.С. – к.ф.-м.н., доцент кафедри хімії та фізики;

Захарук З.І. – старший науковий співробітник навчально-наукового центру «Технологія функціональних матеріалів»;

Солодін С.В. – аспірант кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;

Дремлюженко С.Г. – к.х.н., старший науковий співробітник навчально-наукового центру Технологія функціональних матеріалів;

Фочук П.М. – професор, доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків;

Юрійчук І.М. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;

Рудик Б.П. – завідувач лабораторії кафедри хімії та фізики.

- [1] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк, Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості (Іван Федоров, Київ, 2000).
- [2] K.Zanio, Cadmium Telluride 13, 235 (1978).
- [3] L. Zou, Z. Gu, N. Zhang, Y. Zhang, Z. Fang, W. Zhu and Xinhua Zhong, J. of Material Chemistry 18, 2807 (2008).
- [4] K. Shcherbin, S. Odoulov, Z. Zakharuk, I. Rarenko, Optical Materials 18, 159 (2001).
- [5] K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 12, 69 (2004).
- [6] M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.-P. Konrath, Cryst. Res. Technol. 38, 588 (2003).
- [7] A. Zaiour, M. Ayoub, A. Hamié, A. Fawaz, M. Hage-ali, Physics Procedia 55, 476 (2014).
- [8] S.G. Dremlyuzhenko, Z.I. Zakharuk, I.M. Rarenko, V.M. Srtebegev, A.G. Voloshchuk, I.M. Yuriychuk Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 7(1), 52, (2004).
- [9] A.Ya. Shik, ZhETF 71, 1159 (1976).
- [10] P.M. Fochuk, E.S. Nikonyuk, Z.I. Zakharuk, G.I. Rarenko, S.G. Dremlyuzhenko, Scientific Journal of Chernivtsi University 771:Chemistry, 56 (2016).
- [11] Cadmium Telluride and related Compounds, Physics, Defects, Hetero- and Nanostructures, Crystal Growth, Surfaces and Applications (Elsevier, Amsterdam-Oxford, 2010).
- [12] L.R. Weisberg, J.Appl. Phys. 33, 1817 (1962).

Ye.S. Nykoniuk¹, Z.I. Zakharuk², S.V. Solodin², P.M. Fochuk², S.G. Dremlyuzhenko²,
I.M. Yuriychuk², B.P. Rudyk¹

Peculiarities of Electrical Characteristics of Semi-Insulating CdTe-Cl crystals

¹National University of Water Management and Nature Resources Use, 11, Soborna Str., Rivne, 33000, Ukraine,
e-mail: b.p.rudyk@nuwm.edu.ua

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotziubynskoho Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,
e-mail: serhii.solodin@gmail.com

Electrical properties of semi-insulating CdTe-Cl crystals, grown by the vertical Bridgman and the travelling heater method, have been studied. It is found that the travelling heater method provides electron conductivity of the crystals, and the vertical Bridgman method – hole conductivity. Specific resistance of the samples is of $(10^8 - 10^9)$ Ohm·cm at 300 K, and Hall mobility of the holes and electrons is of $(45 - 55)$ cm²/V·s and $(10 - 20)$ cm²/V·s respectively. Very low values of electron mobility and an exponential temperature dependence of μ_n are due to drift barriers with a height of $\epsilon_b \approx 0.20$ eV. Formation of the barriers is caused by the fluctuations of the potential relief resulting from the microheterogeneity of the defect-impurity system. Quasi-photochemical reactions that reduce electron mobility after photo-excitation have been observed in n-CdTe-Cl samples. In p-CdTe-Cl samples, no drift barriers, nor quasi-photochemical reactions were detected.

Key words: transport phenomena, scattering of charge carriers, cadmium telluride.