

Б.М. Грицюк, С.Г. Дремлюженко, М.Л. Ковальчук

## Температурна залежність поверхневої провідності антимоніду кадмію

*Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, кафедра фізики напівпровідників і наноструктур,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012,  
(0372) 584893, [microel@chnu.cv.ua](mailto:microel@chnu.cv.ua), [SGDrem@mail.ru](mailto:SGDrem@mail.ru)*

В роботі проведені дослідження температурної залежності поверхневої провідності CdSb на зразках клиноподібної форми. За циклами вимірів нагрів – охолодження визначена межа температурної стабільності монокристалів антимоніду кадмію. Встановлено, що при нагріві зразків CdSb вище температури 350 K, в поверхневому шарі відбуваються незворотні зміни.

**Ключові слова:** антимонід кадмію, поверхнева провідність, хіміко-механічна поліровка, аміногетоксіяеросил, клиноподібний зразок.

*Стаття постуила до редакції 10.02.2003; прийнята до друку 08.06.2004.*

Стан поверхні відіграє важливу роль при дослідженні об'ємних властивостей напівпровідникових кристалів [1], а також впливає на експлуатаційні характеристики виготовлених із них приладів [2]. Наявність на поверхні “обірваних” зв'язків і адсорбованих атомів призводить до виникнення в забороненій зоні напівпровідника локальних енергетичних рівнів. Зв'язаний з цими рівнями заряд впливає на розподіл і характеристики рухливих носіїв заряду як у приповерхневій області, так і в об'ємі напівпровідника. Стан поверхні визначається типом застосовуваної обробки, механічними властивостями матеріалу, а також його взаємодією з навколишнім середовищем. Цей вплив особливо проявляється при дослідженні властивостей тонких зразків, а також високоомних матеріалів [1].

Антимонід кадмію (CdSb) – анізотропний напівпровідник, який використовується для виготовлення оптичних і термоелектричних приладів. У процесі термообробки в матеріалі виникають термічні дефекти, що призводить до незворотності електричних властивостей [3]. Причинами незворотності є: теплова дисоціація кристалів [4], випаровування летучого компонента, іонна провідність [5,6], а також перетворення у включеннях інших фаз [3]. Сучасні технології вирощування дозволяють останню умову з розгляду виключити. При підвищених температурах CdSb дисоціює з утворенням дефектів за Френкелем [6-8], що є головною причиною невідтворюваності електричних властивостей. Іонну провідність і випаровування матеріалу можна розглядати, як наслідок дисоціації.

На підставі вимірів провідності нагрітого матеріалу і наступного загартування до кімнатної температури, визначені енергії утворення дефектів, що складають 0,4-0,5 eV [4], а по оцінках авторів [5] – 0,7-0,8 eV. У роботі [8] на підставі вимірів високотемпературної провідності методом струму Холла, що дозволяє виключити вплив поверхні на результати виміру й аналізу результатів за методикою запропонованою в роботі [9], встановлено, що в CdSb має місце власнодефектна провідність – енергія утворення дефектів складає 1,1 eV.

Термічні дефекти, є електрично активними центрами і створюють труднощі у визначенні характеристик кристалів. Згідно [3] ширина забороненої зони CdSb визначена з температурної залежності питомої провідності знаходиться в межах (0,425 ÷ 0,57) eV, а з вимірів ефекту Холла на тих же зразках  $\cong 1$  eV. Вплив поверхні на невідтворюваність властивостей кристалів CdSb – не досліджено. Дослідження поверхневих характеристик, особливо анізотропних кристалів, як у теоретичному, так і в експериментальному відношенні [1] є складною задачею і вимагає застосування складного електронного устаткування [10].

У роботі [11] запропонований метод прямого вимірювання поверхневої провідності  $\sigma_n$  на зразках клиноподібної форми двозондовим методом. Його застосування дозволяє на одному зразку визначити поверхневу й об'ємну  $\sigma_v$  провідності. Проведені авторами вимірювання на зразках германію й кремнію, показали співпадання результатів дослідження з даними отриманими іншими

методами, а також підтвердили можливість застосування його для контролю якості обробки поверхні кристалів. Авторами [12] даний метод дослідження застосовували для вивчення впливу поверхневої провідності на термоелектричні характеристики кристалів  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ .

Визначення повної провідності зразка А проводилося шляхом вимірювання градієнту потенціалу  $\frac{d\varphi}{dx}$  вздовж клиноподібного зразка, а обчислення провідності проводили в окремих точках згідно рівняння:

$$A = \frac{I}{\frac{d\varphi}{dx} S} = 2\sigma_n + \left(-\frac{2\sigma_n}{S} + \sigma_0\right) x \operatorname{tg}\alpha,$$

де:  $I$  – струм через зразок;  
 $S$  – ширина зразка;  
 $\alpha$  – кут клина.

Цей вираз у координатах  $A$ - $x$  є рівняння прямої. В лівій частині рівняння всі величини вимірюються експериментально. Розмістивши в системі координат  $A$ - $x$  зразок так, щоб кут клина збігався з початком координат і екстраполюючи отриману пряму до перетину з віссю  $A$ , одержимо значення поверхневої провідності верхньої й нижньої граней зразка. При ідентичності обробки всіх поверхонь, із рівняння можна визначити й питому об'ємну провідність.

Цей метод застосовувався авторами [11] для вимірювання при кімнатній температурі, однак, при вимірюванні температурної залежності поверхневої провідності, виникає ряд труднощів. Для виміру градієнта потенціалу вздовж зразка необхідно використовувати порівняно складні пристрої переміщення й визначення положення потенційних зондів. Використання притискних близько розміщених контактів малої площі призводить до

локальної деформації матеріалу, яка у свою чергу спотворює результати при багаторазових вимірах.

Для усунення зазначених труднощів нами використані стаціонарні контакти. Вони наносилися на клиноподібний зразок, напиленням контактних матеріалів через маску виготовлену методом фотолітографії, у вигляді зміщених на відстань  $dx$  смужок, із наступним лютуванням до них дротових контактів (рис. 1). Такі контакти застосовні для проведення вимірів в інтервалі від понижених температур до температур плавлення припою. Для більш високотемпературних вимірів використовували вольфрамові провідники, що притискали до матеріалу в отворах діелектричної маски, накладеної на зразок. За допомогою комутуючого пристрою окремі пари провідників  $B_1$ - $C_1$  по черзі приєднували до вимірювального вольтметра. Застосування такого методу дозволило значно спростити процес виміру і виключити деформацію матеріалу. Дослідження температурної залежності поверхневої провідності проводили з використанням кріостату для виміру явищ переносу в напівпровідниках.

Дослідження поверхневої провідності проводили на однорідних зразках  $\text{CdSb}$ , вирощених методом Чохральського. Величина клину в зразках становила  $\alpha = 5,7^\circ$ . Концентрація носіїв (дірок) визначена з вимірів ефекту Холла при температурі рідкого азоту не перевищувала  $p = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Для виключення впливу повітря на стан поверхні кріостат заповнювався спектрально чистим воднем, тиск якого в процесі вимірювання підтримували вище атмосферного.

Вплив якості обробки поверхні зразків на електричні властивості  $\text{CdSb}$  досліджені в [13]. Основна задача на етапі підготовки поверхні зв'язана з видаленням порушеного поверхневого шару.

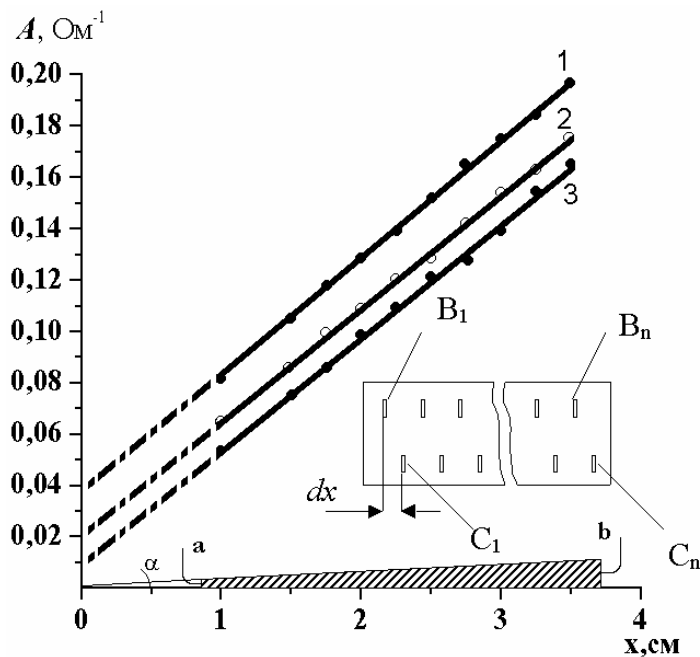
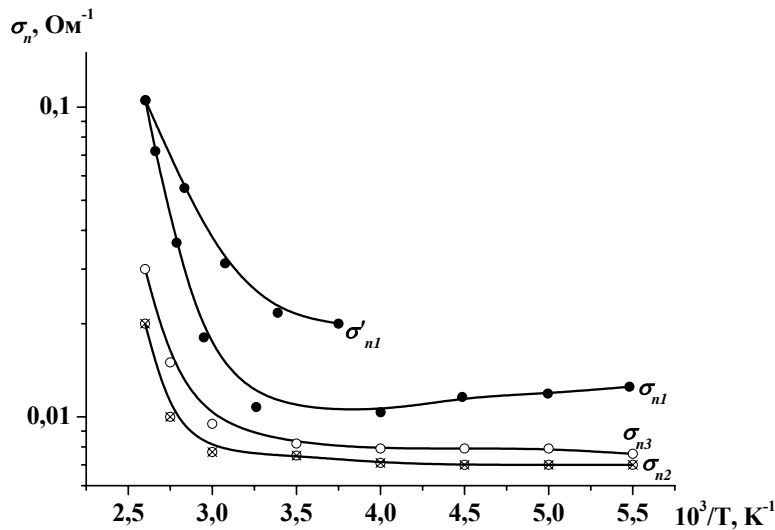


Рис. 1. Залежність провідності клиноподібного зразка  $\text{CdSb}$  від способу обробки поверхні.  $a, b$  – струмові контакти.



**Рис. 2.** Температурна залежність поверхневої провідності CdSb:  $\sigma_{n1}$  – поверхнева провідність грані (100);  $\sigma_{n2}$  – поверхнева провідність грані (010);  $\sigma_{n3}$  – поверхнева провідність грані (001).

Частково видалити порушений шар вдається шляхом шліфування вільним абразивом, механічним поліруванням алмазними пастами, а також хімічним поліруванням. При проведенні хімічного травлення зразків CdSb вдається максимально зменшити вплив порушеного шару, однак цей метод має ряд недоліків. Травлення уже відомими травниками [14], до складу яких входять кислоти і перекис водню, призводить до швидкого травлення зразків. Тому рельєф полірованої поверхні характеризується великою неоднорідністю, можлива поява плівки з аморфної сурми [14], відбувається забруднення поверхні продуктами реакції і самим травником. При підготовці зразків для виміру поверхневої провідності був використаний метод хіміко-механічного полірування в колоїдному розчині аміноетоксіяеросилу (АЕА) [14]. Якісною відмінністю даного способу обробки від інших є те, що використання АЕА в якості м'якого поліруючого і комплексоутворюючого компонента травника дозволило одержати поверхню з мінімально порушеним шаром, рівномірною неоднорідністю рельєфу і практично не забруднену поверхню продуктами травлення.

Результати виміру поверхневої провідності грані (100) -  $\sigma_{n1}$  при кімнатній температурі, у залежності від способу обробки представлені на рис. 1: 1 – поверхня після шліфування порошком М10; 2 – механічне полірування алмазною пастою АСМ 1/0; 3 – хіміко-механічне полірування з використанням колоїдного розчину АЕА. Як впливає з результатів досліджень полірування в АЕА дозволяє виготовляти поверхні з найменшою поверхневою провідністю.

Температурні залежності поверхневої провідності ( $\sigma_{ni}$ ) для трьох базисних граней {100} полірованих в АЕА представлені на рис. 2. Виміри проводилися в температурному інтервалі 170 ÷ 400 К

В усьому досліджуваному інтервалі спостерігається анізотропія поверхневої провідності, причому виконується умова  $\sigma_{n1} > \sigma_{n3} > \sigma_{n2}$ . При температурах нижче 280 К поверхнева провідність мало змінюється, однак із підвищенням температури вона зростає. Найбільший ріст спостерігається для грані (100). Аналогічна поведінка поверхневої провідності  $\sigma_{n3}$  і  $\sigma_{n2}$  спостерігається для граней (001) і (010), але вона менш виражена, ніж для грані (100). Такі залежності електропровідності можна пояснити термічним розкладанням CdSb і виходом кадмію на поверхню [5,15,16], що призводить до зростання поверхневої провідності. Виникнення високопровідного поверхневого шару замикає холлівську напругу, а зміна складу приповерхневих шарів призводить до поверхневої неоднорідності, у якій холлівська напруга буде відрізятися від відповідного об'ємного значення. Це в сукупності призводить до різкого зменшення ЕРС Холла, а відповідно і завищені значення ширини забороненої зони визначені з цих вимірювань.

В інтервалі 280-350 К поверхнева провідність має повну зворотність при нагріві-охолодженні зразка. З підвищенням температури вище 350 К і наступним охолодженням відбуваються незворотні зміни (збільшення) поверхневої провідності (крива  $\sigma'_{n1}$ ). Зміна об'ємної провідності згідно [5,6] відбувається при більш високих температурах, однак із часом вона повільно відновлюється, тоді як поверхнева – не відновлюється і може бути усунута шляхом зняття поверхневого шару.

На підставі проведених досліджень можна зробити висновки, що застосований метод може бути використаний для визначення температурної стабільності напівпровідникових кристалів і приладів, виготовлених на їхній основі.

- [1] Г.П. Пека. *Физические явления на поверхности полупроводников*. Вища школа, К. 214 с. (1984).
- [2] С.М. Файнштейн. *Обработка и защита поверхности полупроводниковых приборов*. Энергия, М. 296 с. (1970).
- [3] К. Хогарта под редакцией. *Материалы используемые в полупроводниковых приборах*. Мир, М. 350 с. (1968).
- [4] И.К. Андроник, М.В. Кот, И.В. Крецу. О тепловой диссоциации сурьмянистого кадмия // *Ученые Записки Кишиневского университета*, **49**, сс. 105-111 (1961).
- [5] Л.И. Анатычук, В.Д. Искра, О.Я. Лусте, И.М. Раренко. Термическая необратимость электрических свойств CdSb // *Изв. АН СССР Неорган. материалы*, **5**(9), сс. 1501-1507 (1969).
- [6] Л.И. Анатычук, В.М. Кондратенко, О.Я. Лусте, П.Т. Хавруняк. Влияние летучего компонента на электрические свойства CdSb // *Изв. АН СССР Неорган. материалы*, **8**(4), сс. 653-658 (1972).
- [7] В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. *Полупроводниковые соединения группы  $A^2B^5$* . Наука, М. 256 с. (1978).
- [8] Н.А. Герасютенко, Б.Н. Грицюк, И.М. Григоращук, Г.А. Холодарь. Природа высокотемпературной проводимости CdSb // *Вестник Киевского университета, Физика*, **27**, сс. 82-87 (1986).
- [9] В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. *Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках*. Накова думка, К. 188 с. (1969).
- [10] Д. Вудроф, Т. Делчар. *Современные методы исследования поверхности*. Мир, М. 564 с. (1989).
- [11] Р.Н. Рубинштейн, В.И. Фистуль. Определение поверхностной проводимости полупроводниковых кристаллов методом "клина" // *Доклады АН СССР*, **125**(9), сс. 542-545 (1959).
- [12] Г.З. Багиева, Н.Б. Мустафаев, Н.Г. Садигов, Д.Ш. Абдинов. Структура и электрические свойства поверхности монокристаллов твердых растворов  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  и  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  // *Неорган. материалы*, **34**(7), сс. 808-810 (1998).
- [13] И.М. Раренко, А.Ф. Семизоров, Т.С. Гертович, Б.Н. Грицюк. Аномальные свойства n-CdSb // *ФТП*, **7**(8), сс. 1595-1598 (1973).
- [14] С.Г. Дремлюженко, А.Г. Волощук, Б.Н. Грицюк, И.М. Раренко, В.Н. Стребежев. Термодинамический анализ процессов травления монокристаллов антимонида кадмия // *Неорган. материалы*, **39**(12), сс. 1239-1245 (2003).
- [15] В.С. Аракелян, В.И. Спицын. К вопросу о самодиффузии в CdSb // *Докл. АН СССР*, **214**(5), сс. 1055-1058 (1974).
- [16] В.С. Аракелян, В.И. Спицын. Электрические свойства CdSb после диффузного легирования бором и бромом. О растворимости бора в CdSb // *Докл. АН СССР*, **214**(6), сс. 1296-1302 (1974).

B. Grytsuk, S. Dremlyuzhenko, M. Kovalchuk

## Temperature Dependence of Surface Conduction of Cadmium Antimonide

*'Yu. Fedjkovych' Chernivtsi National University  
2, Kotsybynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine*

Temperature dependence of surface conduction of CdSb wedge samples is studied. Analyzing heating-cooling measurements cycles the limit of cadmium antimonide temperature stability is determined. It is found that heating of CdSb samples above 350 K causes irreversible changes in the surface layer.