

Ю.Ю. Обедзинська, П.М. Фочук, О.Е. Панчук, І.М. Юрійчук
**Електричні властивості монокристалів CdTe<As>
при високих температурах**

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, 58012, Україна, тел. (0372) 584745 E-mail: fochuk@chnu.cv.ua*

Вперше проведено високотемпературні вимірювання електропровідності та ефекту Холла CdTe, помірно легованого Арсеном, під тиском пари Cd в температурному інтервалі 470-1170 К. Аналіз отриманих результатів показує, що As в CdTe за вказаних умов виявляє акцепторну дію, утворюючи центри As_{Te}. Математична обробка експериментальних результатів на основі теорії квазіхімічних реакцій в твердих тілах Крегера дозволила промодельовати ізотерми питомої електропровідності зразків CdTe<As>.

Ключові слова: Кадмій Телурид, Арсен, ефект Холла, точкові дефекти, високотемпературні вимірювання, моделювання.

Стаття постуила до редакції 06.05.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Кристали CdTe мають цікаві оптичні та електричні параметри, які цілеспрямовано можна змінювати у широких межах за допомогою легування різними домішками. Було встановлено, що впровадження в кадмій телурид домішки Арсену надає кристалу провідність р-типу і призводить до низького питомого опору матеріалу [1].

Припускається, що Арсен, як і всі елементи VA групи, маючи на зовнішньому рівні атома п'ять електронів, займає позиції в підгратці телуру, проявляючи акцепторну поведінку.

Легуванню CdTe Арсеном присвячена невелика кількість робіт. Одними з перших дослідженням цієї проблеми займалися Чу і Б'юб [2]. На основі низькотемпературних вимірювань ефекту Холла зразків CdTe<As>, відпалених в атмосфері пари Cd при високих температурах (700-900°C), вони встановили, що в зразках CdTe, легованих Арсеном, при високих тисках Cd мілкі акцептори (можливо As_{Te}) компенсуються центрами Cd_i, тоді як при нижчих P_{Cd} – донором As_{Cd}. Мілкі акцептори в зразках CdTe, легованих As, утворюють енергетичний рівень E_v + 0,08 eV. В зразках CdTe<As> були виявлені два механізми швидкої дифузії з різною залежністю від тиску кадмію при відпалі: перший – з участю As, локалізованого в вузлах Cd або у міжвузлях, і другий – As, локалізованого в вузлах Te або знову ж таки у міжвузлях. Головним недоліком цієї роботи [2] було те, що спектр точкових дефектів (ТД) досліджувався не при високотемпературній рівновазі точкових

дефектів (ВТРД), що обумовлює неоднозначність отриманих результатів, оскільки вони визначаються також умовами охолодження до кімнатних температур.

За допомогою дослідження фотолюмінесценції кристалів CdTe р-типу, в які імпантувалися іони As⁺, Молва і Самінадаяр [3] встановили, що Арсен заміщує атом Te. Утворений ним в забороненій зоні енергетичний рівень знаходиться на 92 меВ вище стелі валентної зони.

Золтані [1] також вивчав фотолюмінесценцію кристалів CdTe, легованих As. Він визначив ефективний борівський радіус та енергію іонізації домішкових атомів As: r_{As} = (1,06 ± 0,01) нм і E_{As} = (58 ± 2) меВ.

Щоб встановити, як впливає Арсен на властивості CdTe, необхідно знати зарядовий стан його атомів в кристалі. Ця інформація може бути отримана за допомогою дослідження електричних властивостей легованих кристалів в умовах ВТРД, що досягається вище ~ 670 К. Тому нашою метою було вперше безпосередньо в умовах ВТРД дослідити електричні властивості CdTe, легованого As, і промодельовати отримані результати на основі теорії квазіхімічних реакцій дефектоутворення (КХРД) Крегера.

I. Методика експерименту

Легування монокристалів CdTe Арсеном здійснювалося в процесі їх вирощування методом Бріджмена. Зразки для вимірювань виготовлялися за

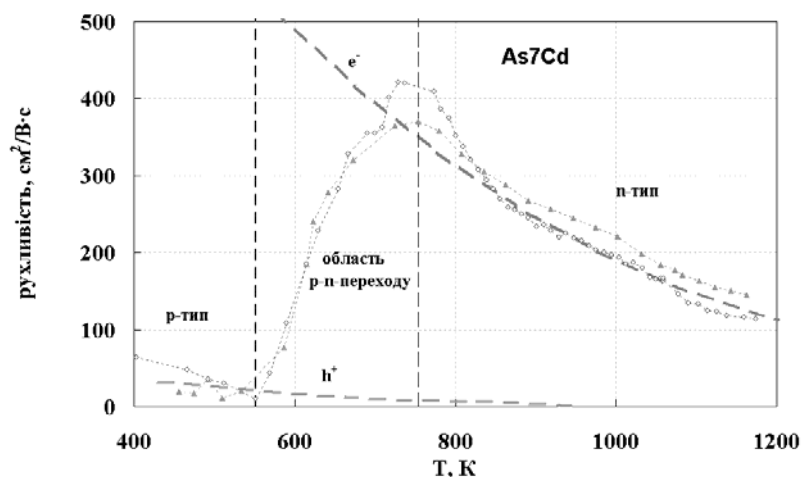


Рис. 1. Залежність рухливості носіїв заряду від температури для зразка As7Cd при $P_{Cd,max}$ для кожної температури (пунктирні лінії – рухливість електронів та дірок в нелегованому CdTe).

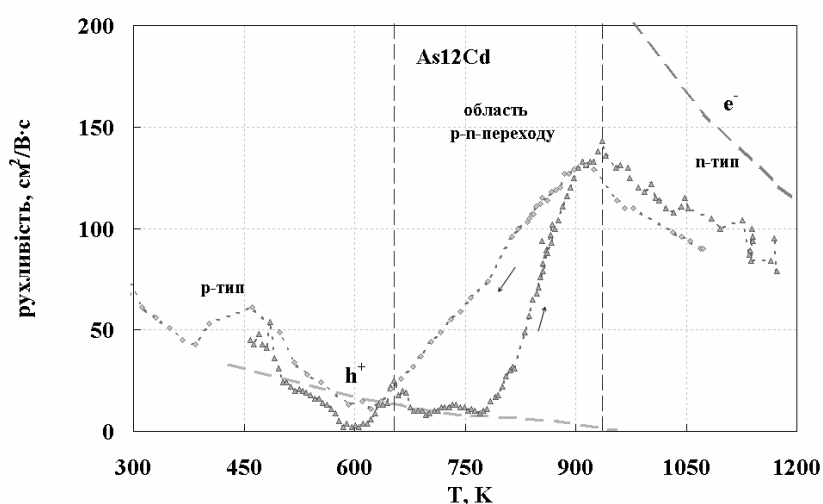


Рис. 2. Залежність рухливості носіїв заряду від температури для зразка As12Cd при $P_{Cd,max}$ для кожної температури (пунктирні лінії – рухливість електронів та дірок в нелегованому CdTe).

стандартною методикою, контакти до них (вольфрамові дроти) вварювали під дією електричного розряду. Вимірювання електропровідності (σ) та ефекту Холла здійснювали за методикою, описаною в [4], в температурному інтервалі 470-1170 К. Комп'ютерне моделювання структури точкових дефектів (ТД) проводилося з допомогою спеціально створеної для цього програми з використанням відомих КХРД [5].

II. Результати експерименту та їх обговорення

Для вимірювань зразки CdTe<As> вирізалися зі злитку, в якому початкова кількість домішки в розплаві була 5×10^{17} ат/см³. В роботі наведені результати для двох зразків: As7Cd і As12Cd, які були вирізані з початку та з кінця злитку відповідно.

Як видно з залежностей рухливості носіїв заряду від температури (рис. 1-2) на початку вимірювань матеріал володів провідністю р-типу (значення

рухливості носіїв заряду близькі до рухливості дірок в нелегованому CdTe, яка зображена пунктирною лінією "h⁺" [6]). При нагріванні провідність через біполярну перейшла в електронну внаслідок насичення кристала атомами кадмію з газової фази. Після цього рухливість почала зменшуватися при зростанні температури. Це вказує, що в цій області температури спрацьовує механізм розсіювання електронів на коливаннях ґратки. Аналізуючи рис. 1-2, можна побачити, що р-п-перехід в зразку As7Cd відбувається при температурі 730 К, тоді як в зразку As12Cd – при 900 К. Ця розбіжність зумовлена більшою концентрацією домішкового акцептора в зразку As₁₂Cd, який був вирізаний з кінця злитку (приймається, що коефіцієнт розподілу $k_{As} < 1$).

На рис. 3-4 наведені тискові залежності електропровідності для обох зразків. Розглянемо спочатку залежності для зразка, в якому домішки менше (рис. 3). Ізотерми електропровідності для зразка As7Cd для $T < 1070$ К знаходяться нижче ізотерм для нелегованого CdTe, що свідчить про акцепторну дію As, оскільки атоми останнього,

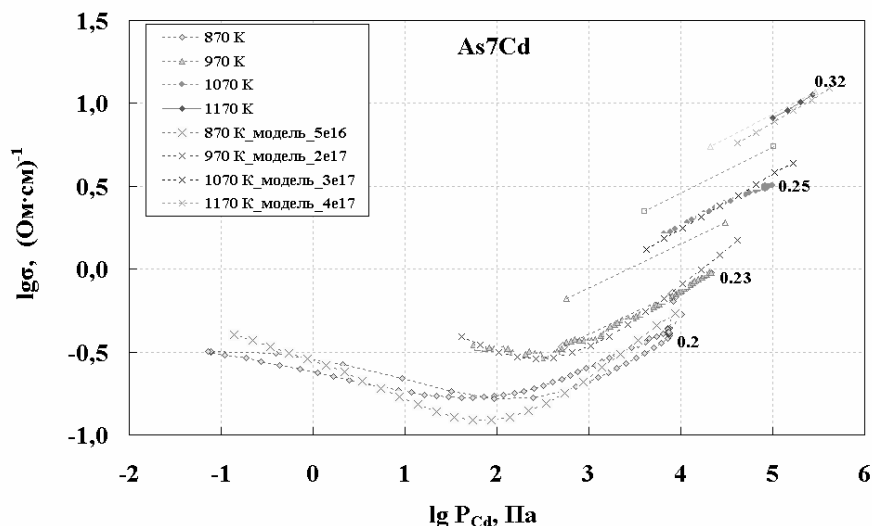


Рис. 3. Залежність питомої електропровідності від тиску пари кадмію для зразка As7Cd при 870-1170 К (пунктирні лінії – σ у нелегованому CdTe при відповідних температурах; числа – нахили експериментальних ліній, „x” – результати моделювання).

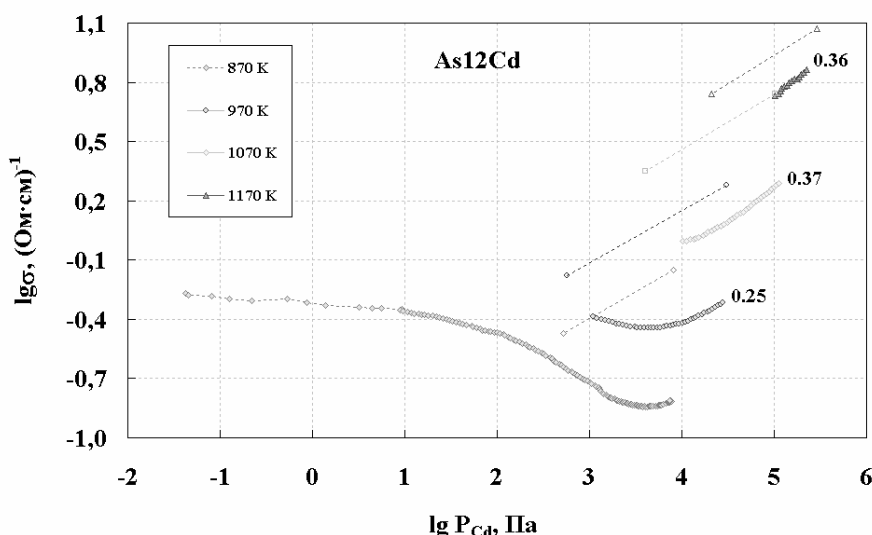


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності від тиску пари кадмію для зразка As12Cd при 870-1170 К (пунктирні лінії – σ у нелегованому CdTe при відповідних температурах; числа – нахили експериментальних ліній).

генеруючи дірки, які зв'язують електрони, тим самим понижують концентрацію останніх. В нелегованому CdTe σ спочатку зменшується зі спаданням P_{Cd} , а потім залишається сталою. В легovanому матеріалі при малих P_{Cd} спостерігаються вищі значення σ , що обумовлено домінуванням дірок при цих стехіометричних співвідношеннях. При зростанні P_{Cd} спостерігається спочатку зменшення електропровідності (що відповідає зменшенню концентрації дірок) з переходом у зростання σ (це вже електрони – тип носіїв заряду визначається за знаком сталої Холла), що обумовлено наростанням вмісту донорних ТД – вакансій Те та міжвузлових атомів Cd. Дослідження, проведені при температурах 870-1070 К, дають в логарифмічній залежності σ від P_{Cd} нахили, близькі до 0,2-0,25. Це пояснюється конкуренцією власних донорів та домішкових акцепторів. Однак при

1170 К вказаний нахил складає вже $+1/3$, що є притаманним нелегованому CdTe. Це означає, що при 1170 К зразок As7Cd поводить себе як нелегований CdTe, оскільки $[e^-]$ зумовлена впровадженням донорного дефекту Cd_i^{2+} , і вплив Арсену не відчувається (лінія для 1170 К точно співпадає з ізотермою для нелегованого CdTe). Дійсно, при цій температурі вміст власних донорів за розрахунками в 5-8 разів перевищує концентрацію акцепторів Арсену, тому останні не проявляються. На рис. 4 показані аналогічні залежності для зразка As12Cd, які носять подібний характер. Проте ізотерми електропровідності для зразка As12Cd знаходяться істотно нижче за такі ж залежності для зразка As7Cd (навіть при 1170 К). Це зумовлено тим, що в зразку As12Cd більша концентрація Арсену, тому більше електронів компенсується дірками.

Таблиця

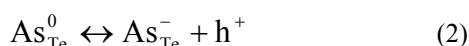
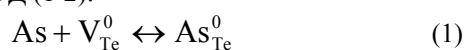
Використані квазіхімічні реакції дефектоутворення в CdTe<As> і їхні термодинамічні параметри.

$$K_i = K_i^0 \exp(-H_i/kT)$$

| № | Реакції дефектоутворення | Константи реакцій | K_i^0 | H_i , eВ |
|---|--|---|---------------------|------------|
| 1. | $0 \leftrightarrow e^- + h^+$ | $K_1 = [e^-] [h^+]$ | 5×10^{39} | 1,5 |
| 2. | $Cd_{Cd}^0 + e^- \leftrightarrow Cd(v) + V_{Cd}^-$ | $K_{11} = [e^-]^{-1} [V_{Cd}^-] P_{Cd}$ | 8×10^6 | 2,08 |
| 3. | $Cd_{Cd}^0 + 2e^- \leftrightarrow Cd(v) + V_{Cd}^{2-}$ | $K_{10} = [e^-]^{-2} [V_{Cd}^{2-}] P_{Cd}$ | 1×10^{-15} | 1,14 |
| 4. | $Cd(v) \leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$ | $K_9 = [e^-]^{-2} [Cd_i^{2+}] P_{Cd}^{-1}$ | 6×10^{61} | 2,15 |
| 5. | $Cd(v) \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$ | $K_8 = [e^-]^{-2} [V_{Te}^{2+}] P_{Cd}^{-1}$ | 3×10^{57} | 1,47 |
| 6. | $CdTe + e^- \leftrightarrow Cd(v) + Te_i^-$ | $K_{12} = [e^-]^{-1} [Te_i^-] P_{Cd}$ | 395 | 1,12 |
| 7. | $As_{Te}^0 \leftrightarrow As_{Te}^- + h^+$ | $K_a = \frac{[As_{Te}^-] [h^+]}{(As_{Te}^0 - As_{Te}^-)}$ | 1×10^{30} | 0,08 |
| Повне РЕН, що використовувалося для моделювання: | | | | |
| $[e^-] + [V_{Cd}^-] + 2 [V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] + [As_{Te}^-] = [h^+] + 2 [Cd_i^{2+}] + 2 [V_{Te}^{2+}]$ | | | | |

Також суттєвою відмінністю є поведінка зразків при 870 К: для зразка As12Cd зростання σ зі зменшенням P_{Cd} починається при вищих тисках пари кадмію.

Моделювання поведінки домішки Арсену в CdTe для зразка As7Cd проводили з врахуванням наступних факторів. Акцепторну дію As можна описати КХРД (1-2):



Оскільки залежно від температури лише частина домішки знаходиться в твердому розчині (тобто займає позиції телуру в ґратці, решта – в преципітатах), то при нагріванні збільшується розчинність домішки і відповідно концентрація електрично-активних акцепторів. У зв'язку з цим при моделюванні прийняті такі значення концентрації домішки: при 870 К – 5×10^{16} , 970 К – 2×10^{17} , 1070 К – 3×10^{17} і 1170 К – 4×10^{17} ат/см³. Процедура моделювання полягає в наступному. Спеціально створена програма, яка базується на системі рівнянь з врахуванням всіх констант відповідних КХРД в CdTe<As> (табл.), дозволяє розраховувати концентрацію всіх дефектів для певних тиску пари компонента та температури. Параметрами, які можна змінювати, є концентрація домішки, енергія іонізації домішки і константа рівноваги K_a (перед-експоненційний множник в рівнянні Арреніуса КХРД) цього процесу. Значення енергії іонізації,

використане для моделювання, – 0,08 eВ [2], оптимізоване значення константи процесу іонізації – $K_a = 1 \times 10^{30}$. Оскільки електропровідність кристалу є сумою двох доданків

$$\sigma = \sigma_h + \sigma_e \quad (3)$$

$$\sigma = e \mu_e [e^-] + e \mu_h [h^+], \quad (4)$$

то наступним кроком є знаходження сумарної електропровідності за формулою (4). Концентрації електронів та дірок розраховує програма, а рухливості носіїв заряду (показані на рис.1-2 пунктирними лініями) беруться з теоретичних відомостей [6-7].

Отримані експериментальні дані задовільно узгоджуються з модельованими значеннями електропровідності для різних концентрацій домішки (рис. 3, хрестики).

Висновки

1. Основним точковим дефектом, який утворює Арсен в CdTe при помірному легуванні в умовах високотемпературної рівноваги дефектів, є акцептор As_{Te} , який зумовлює значне пониження концентрації носіїв заряду (електронів) і електропровідності в області насичення кадмієм у порівнянні з нелегованим матеріалом. Збільшення концентрації домішки приводить до значнішого пониження концентрації носіїв заряду.

2. Комп'ютерне моделювання ізотерм електропровідності як функцій тиску пари кадмію та температури дає значення, що задовільно описують експериментальні результати з врахуванням зростання розчинності As з підвищенням температури.

Обедзинська Ю.Ю. – аспірант кафедри неорган. хімії;
Фочук П.М. – д.х.н., професор, завідувач кафедри неорган. хімії;

Панчук О.Е. – д.х.н., професор кафедри неорган. хімії;

Юрійчук І.М. – ст. наук. співробітник кафедри фізики напівпровідників та наноструктур.

- [1] M. Soltani, M. Certier, R. Evrard, E. Kartheuser. Photoluminescence of CdTe with arsenic and antimony acceptors // *J. Appl. Phys.*, **78**(9), pp. 5626-5630 (1995).
- [2] M. Chu, R.H. Bube. Electronic properties of As- and P-implanted cadmium telluride // *J. Electrochem. Soc.*, **127**(2), pp. 483-491 (1980).
- [3] E. Molva, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, E. Ligeon. Photoluminescence studies in N, P, As implanted cadmium telluride // *Solid State Commun.*, **48**(11), pp. 955-960 (1983).
- [4] P. Fochuk, R. Grill, Y. Nykonyuk, J. Krustok, N. Armani, Z. Zakharuk, M. Grossberg, O. Panchuk. High temperature properties of CdTe crystals, doped by Sb // *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **54**(4), pp. 763-768 (2007).
- [5] P. Fochuk, O. Korovyanko, O. Panchuk. High temperature point defect equilibrium in CdTe modelling // *J. Cryst. Growth.*, **197**, pp. 603-606 (1999).
- [6] P. Fochuk, R. Grill, O. Panchuk. The nature of point defects in CdTe // *J. Electron. Mater.*, **35**(6), pp. 1354-1359 (2006).
- [7] I. Turkevych, R. Grill, J. Franc, E. Belas, P. Hoschl, P. Moravec. High-temperature electron and hole mobility in CdTe // *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, pp. 1064-1066 (2002).

Y.Y. Obedzynska, P.M. Fochuk, O.E. Panchuk, I.M. Yuriychuk

Electrical Properties of CdTe<As> at High Temperatures

Chernivtsi National University,

2, Kotziubinskoho, 58012, Chernivtsi, Ukraine E-mail: fochuk@chnu.cv.ua

First high-temperature specific conductivity and Hall effect measurements in CdTe doped by As under Cd vapour pressure in the 470-1170 K temperature range were carried out. They indicate that at these conditions As forms in CdTe crystals As_{Te} acceptor centres. An increasing of dopant concentration results in larger reduction of free charge carrier (electrons) density. The mathematical processing of thermodynamic data concerning quasicheical reactions in the doped crystal allowed to build up a specific conductivity versus Cd vapour pressure model at different temperatures. That model agrees satisfactorily with experimental data.