ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 3 (2006) С. 430-435

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 3 (2006) P. 430-435

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

О.А. Парфенюк, М.І. Ілащук, К.С. Ульяницький, І.В. Ніколаєвич

Рівноважні властивості напівізолюючих кристалів CdTe:V

Чернівецький національний університет вул.Коцюбинського, 2., м. Чернівці, 58012, Україна
тел: 380(3722) 4-68-77; E-mail: p_ebox@mail.ru

Досліджено рівноважні характеристики напівізолюючих ((σ=(4,3·10^{-9}-1,1·10^{-10})Ом$^{-1}$·см$^{-1}$) кристалів CdTe:V, вирощених вертикальним методом Бріджмена. Концентрація домішки в розплаві була рівною C_V^0 = (1·10^{18}-1·10^{20}) см$^{-3}$. Провідність більшості кристалів носила змішаний характер. Енергія активації робочих рівнів знаходилася в межах: E_C=-(0,76-0,86) еВ для зразків n- типу і E_V=+(0,76-0,78) еВ – для матеріалу p-типу. Після термообробки при 1073 К і різному тиску пари Cd кристали залишаються високоомними, але швидкість встановлення рівноваги залежить від умов охолодження напівпровідника після відпалу.

Ключові слова: Телурид кадмію, ванадій, рівноважні властивості, відпал.

Стаття поступила до редакції 11.10.2005; прийнята до друку 15.05.2006.

Вступ

Телурид кадмію належить до числа найперспективніших напівпровідникових матеріалів, які широко використовуються при розробці і виготовленні багатьох високоефективних приладів. Володіючи шириною забороненої зони, оптимальною по відношенню до сонячного спектра, він може застосовуватися для виготовлення фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. CdTe використовується також в високотемпературних гамма-детекторах, спектрометрах, в якості вологостійких оптичних елементів ІЧ-систем. З нього виготовляють різні типи діодів, основним елементом яких є p-n-перехід.

Протягом останніх років зросла зацікавленість до використання напівпровідників у процесах запису оптичної інформації та зображення. Необхідні вимоги до властивостей матеріалу наступні: високі значення величини електрооптичного коефіцієнта, можливість досягти напівізолюючого стану, наявність глибоких рівнів, які роблять можливим захоплення фотоносіїв. Телурид кадмію, легований домішками елементів з незаповненою 3d-оболонкою (V, Ti), володіє всіма вище зазначеними властивостями і тому є багатообіцяючим для фоторефрактивного застосування[1].

Оскільки V належить до елементів з незаповненою 3d-оболонкою і має власний магнітний момент, властивості кристалів CdTe:V вивчалися в основному оптичними, магнітними та магнітооптичними методами [2-5].

Теоретичні розрахунки показали [6], що домішка V створює у CdTe глибокі донорні рівні. Однак, при аналізі експериментально визначених глибин залягання атомів V (V^{+2}, V^{+3}) у гратці CdTe зустрічаємо набір значень: від E_c = 0,67 еВ [7] до E_c = 0,95 еВ [5]. Не цілком зрозуміла природа компенсуючого впливу домішки V у телуриді кадмію, оскільки загальна кількість атомів V значно перевищує її вміст у електрично активному стані. Практично відсутня інформація про вплив термообробки на властивості кристалів CdTe:V.

Дана робота присвячена дослідженню електричних властивостей кристалів CdTe:V і вплив на них термообробки.

I. Експериментальна частина.

Кристали CdTe:V були вирощені вертикальним методом Бріджмена із синтезованого матеріалу стехіометричного складу у ампулах з великим вільним об'ємом в умовах термодинамічної рівноваги між фазами. Концентрація домішки ванадію у розплаві (C_V^0) дорівнювала: C_V^0 = (1·10^{18}-1·10^{20}) $^{-3}$.

Вимірювання електрофізичних параметрів зразків (коефіцієнта Холла R_H і електропровідності σ) проводили на постійному струмі з використанням електрометричного підсилювача з вхідним опором 10^{12} Ом. Омічні контакти на зразки, які виготовляли у формі прямокутних паралелепіпедів, створювали електролітичним осадженням міді з насиченого водного розчину $CuSO_4$. Температурний інтервал вимірювань – 295-430 К.

Таблиця 1

Рівноважні параметри вихідних кристалів CdTe(V) при 300 °C

№	Назва кристала	Конц. домішки, C_V^O ,см$^{-3}$	Тип провідн. n(p)	Коефіцієнт Холла, см^3/Кл	Провідність σ, Ом$^{-1}$· см$^{-1}$	Енергія активації ΔE, еВ		Добуток (R_H×σ), см^2/В·с
						по R_H	по σ	
1	16У-93	$1*10^{18}$	p	$1,69*10^{10}$	$1,11*10^{-9}$	0,76	0,77	19
2	2У-2000(1)	$1*10^{18}$	p	$8,13*10^{9}$	$4,3*10^{-9}$	0,77	0,76	35
3	13У-93	$1*10^{18}$	n	$3,59*10^{10}$	$3,55*10^{-10}$	0,58	0,77	13
4	32У-93(зр1)	$2*10^{18}$	p	$1,05*10^{11}$	$4,19*10^{-10}$	0,91	0,77	44
5	32У-93(зр2)	$2*10^{18}$	n	$1,65*10^{11}$	$2,05*10^{-10}$	0,69	0,80	34
6	32У-93(зр3)	$2*10^{18}$	p	$4,71*10^{10}$	$6,31*10^{-10}$	0,84	0,78	30
7	1У-94(зр1)	$5*10^{18}$	n	$1,58*10^{11}$	$1,95*10^{-10}$	0,62	0,76	31
8	1У-94(зр2)	$5*10^{18}$	n	$6,35*10^{12}$	$1,08*10^{-10}$	0,86	0,86	685
9	CDTE-V	$5*10^{18}$	n	$2,42*10^{12}$	$6,58*10^{-11}$	0,75	0,83	159
10	2У-2000(3)(зр1)	$1*10^{19}$	p	$5,61*10^{10}$	$6,43*10^{-10}$	0,84	0,77	36
11	2У-2000(3)(зр2)	$1*10^{19}$	p	$8,75*10^{10}$	$2,76*10^{-10}$	0,84	0,77	24
12	29У-83	$1*10^{19}$	n	$1,1*10^{12}$	$1,2*10^{-10}$	0,79	0,81	132
13	18У-83	$1*10^{20}$	n	$1,37*10^{12}$	$6,9*10^{-10}$	0,9	0,84	945

Таблиця 2

Параметри кристалів CdTe(V) при 300K, відпалених при 1073K. Значення тиску PCd і тривалості термообробки приведені в таблиці. Стрілки вказують на зростання (↑) чи пониження (↓) температури в процесі вимірювань

	Назва кристала	Умови відпалу	Тип пров. n(p)	Коеф. Холла RH,см3/Кл	Провідн. σ, Ом-1· см-1	Енерг. активац. ΔE, еВ		Добуток (RH×σ), см2/В·с
						по R_H	по σ	
1	13У-93	до відпалу	n	$3,59*10^{10}$	$3,55*10^{-10}$	0,58	0,77	13
2	“ – “	P_{Cd} – мін., 30 хв., гартув.	p		$\leq 10^{-3}$			
3	“ – “	P_{Cd} – мін., 30 хв., пов. охолодж.	p		$\leq 10^{-3}$			
4	“ – “	P_{Cd} –max., 30 хв., пов. охолодж.	n	$8,49*10^{11}$	$2,45*10^{-10}$	0,74	0,82	208
5	“ – “	P_{Cd} – max., 30 хв., гартув.	n		$\leq 10^{-2}$			
6	“ – “	P_{Cd} –max.,12 год., гартув. (T ↑) (T ↓)	n n	2,10*108 2,00*1012	$3,71*10^{-6}$ $1,32*10^{-10}$	0,74 0,82	0,69 0,78	780 266
7	“ – “	P_{Cd} –max., 12 год. пов. охолодж	n	$1,08*10^{12}$	$8,5*10^{-10}$	0,87	0,85	918
8	32У-93(зр1)	до відпалу	p	$1,05*10^{11}$	$4,19*10^{-10}$	0,91	0,77	44
9	“ – “	P_{Cd} – max., 30 хв., гартув. (T ↑) (T ↓)	n n	 $8,0*10^{11}$	$2,75*10^{-10}$ $1,34*10^{-10}$	 0,73	0,74 0,8	 78
10	“ – “	P_{Cd} – мін., 30 хв., гартув. (T ↑) (T ↓)	p p		$1,22*10^{-9}$ $6,67*10^{-10}$		0,71 0,77	
11	1У-94(зр1)	до відпалу	n	$1,58*10^{11}$	$1,95*10^{-10}$	0,62	0,76	31
12	“ – “	P_{Cd} – мін., 30 хв., гартув.	n	$7,5*10^{11}$	$6,73*10^{-10}$	0,77	0,81	505

Відпал зразків проводили у запаяних ампулах, які розміщували на температурному плато печі. Режим P_{Cd} = min відповідав умові конгруентного випаровування, коли встановлювалося найменше

значення тиску пари над кристалом. Умова P_{Cd} = max відповідала тиску насиченої пари Cd при температури відпалу. При повільному охолодженні контейнер із зразком охолоджувався у режимі вимкненої печі. Гартування проводилось шляхом швидкого занурення ампули у воду чи масло. Після відпалу на зразках утворювалася нестехіометрична плівка, яку перед початком вимірювань зішліфовували. Товщина зішліфованої частини була не меншою, ніж 150 мкм.

Вимірювання температурних залежностей R_H і σ відпалених і невідпалених зразків проводили як при зростанні температури, так і при її пониженні. Глибину залягання робочих рівнів ΔE визначали по нахилу залежностей $\lg R_H = f(10^3/T)$ і $\lg\sigma = f(10^3/T)$.

II. Результати і обговорення

В результаті проведених досліджень встановлено, що легування домішкою V приводить до одержання напівізолюючого матеріалу n- і p-типу, провідність якого визначається рівнями, розташованими в області середини забороненої зони (див. таблицю 1).

Порівнюючи значення енергій активації рівнів, визначених по нахилу R_H і по нахилу σ, видно, що у першому випадку розкид значень ΔE (різниця між найбільшим і найменшим) значно більший, ніж у другому (рис. 1,2 і табл.1). Так, при визначенні з холлівських залежностей, отримаємо для зразків n-типу: 0,58 еВ ≤ ΔE ≤ 0,90 еВ і для кристалів діркового типу провідності – 0,76 еВ ≤ ΔE ≤ 0,91 еВ. Відповідно, з температурних залежностей електропровідності для тих же зразків отримаємо: 0,76 еВ ≤ ΔE ≤ 0,86 еВ (n- тип) і 0,76 еВ ≤ ΔE ≤ 0,78 еВ (p- тип). З таблиці 1 теж видно, що для найбільш низькоомних кристалів (зразки 1 і 2) енергії активації, визначені з температурних залежностей R_H і σ, практично співпадають.

Іншою особливістю досліджуваного матеріалу було те, що більшість кристалів n- типу провідності мала низькі значення холлівської рухливості при 300К, які при зростанні температури кристалу збільшувалася. (рис. 3, криві 3, 7, 12). Такий хід залежності $\mu_H(T)$ може бути пояснений або наявністю в кристалі широкомасштабного потенціального рельєфу, або змішаним характером провідності.

Для перевірки правильності першого припущення було проведено вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) зразків. Відомо, що при наявності рельєфу, який створює бар'єри для протікання струму, повинно спостерігатися відхилення від лінійності ВАХ у достатньо слабких полях [8]. У досліджуваних зразках CdTe:V ВАХ лінійна до полів $E \geq 1,2 \cdot 10^3$ В/см. Таким чином, особливістю напівізолюючих кристалів CdTe:V є змішаний характер рівноважної провідності.

Останньою обставиною можна пояснити "звуження" інтервалу розміщення енергій ΔE, визначених з вимірювань σ(T), порівняно з одержаними при аналізі залежностей $R_H(T)$. При змішаній провідності питома електропровідність рівна: $\sigma = e\mu_n n + e\mu_p p$, де всі позначення загальноприйняті і не враховується знак заряду носіїв. Оскільки у температурному інтервалі досліджень зміни рухливості носіїв незначні , можна записати: : $\sigma \sim A\exp(E_D/kT) + B\exp(E_A/kT)$, де A і B - - величини, які слабо змінюються з температурою, а E_D і E_A – енергії переходу електрона з глибокого рівня у c-зону і, відповідно, з v-зони на цей же центр. Якщо E_D і E_A близькі між собою, тобто при розміщенні глибокого центра біля середини забороненої зони, вклади електронної і діркової складової провідності будуть однаковим чином змінюватися з температурою і в координатах $\lg\sigma = f(10^3/T)$ одержимо пряму лінію, нахил якої буде дійсно

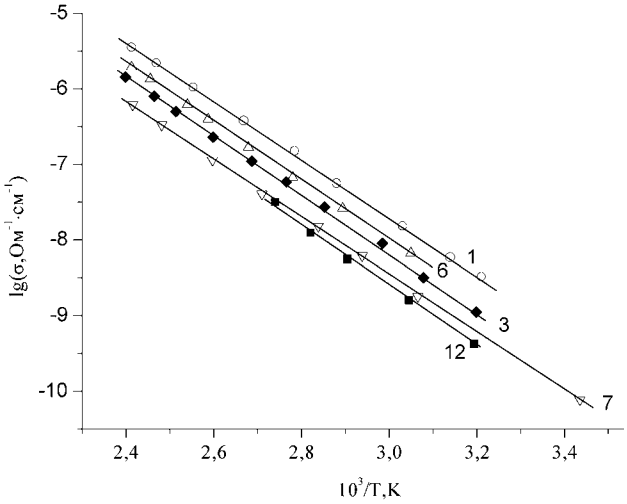

Рис. 1. Температурні залежності питомої провідності кристалів CdTe:V. Нумерація ліній на цьому рисунку і на рис. 2 і рис. 3 відповідає номерам зразків у таблиці 1

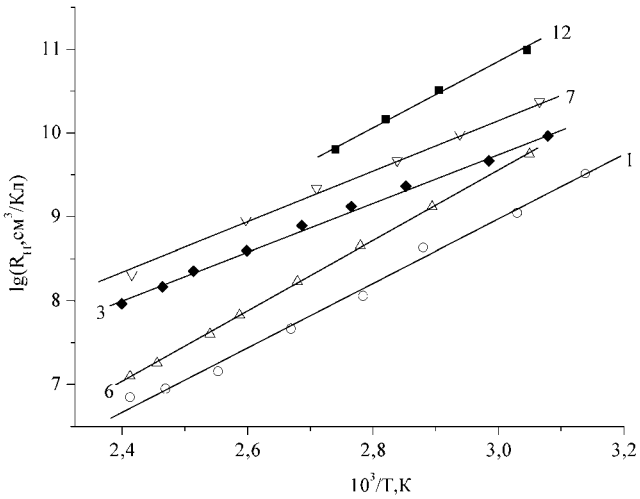

Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта Холла кристалів CdTe:V

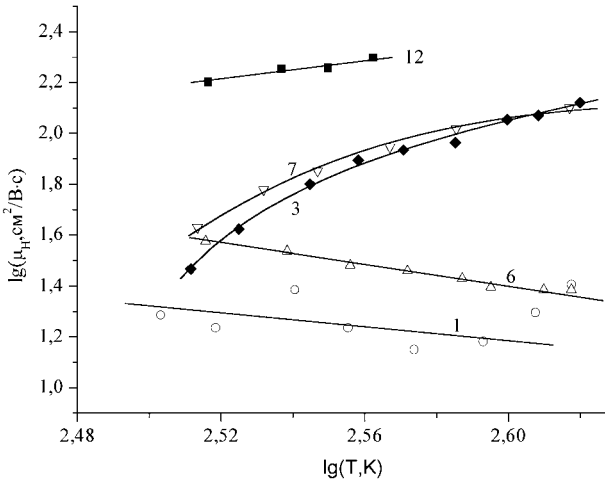

Рис. 3. Температурні залежності холлівської рухливості у зразках CdTe:V

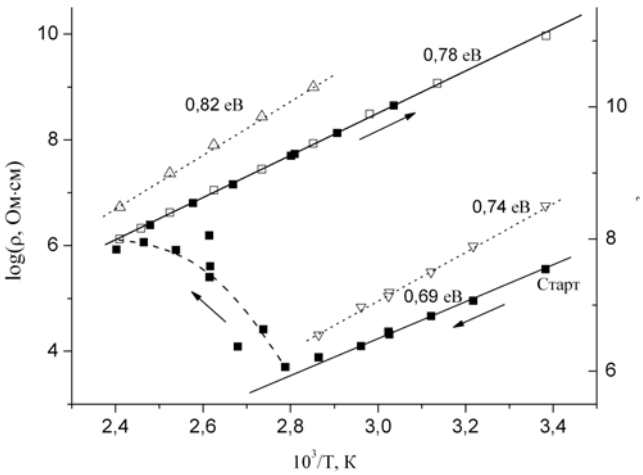

Рис. 4. Температурні залежності питомого опору (суцільні лінії) і коефіцієнта Холла (пунктирні лінії) зразка CdTe:V (зразок 6, табл. 2) після відпалу і наступного гартування. Умови відпалу приведені у табл.2. Стрілки вказують на послідовність вимірювань. Незатоновані квадрати відповідають експериментальним значенням, які отримані при повторному вимірюванні. Цифри біля ліній – відповідні енергії активації.

відповідати розміщенню глибокого рівня у забороненій зоні.

Змішаний характер провідності може спостерігатися і у випадку, коли одночасно відбуваються переходи з глибокого сильно компенсованого рівня і міжзонні переходи. Порівняння виміряних значень R_H на досліджуваних кристалах з розрахованими для випадку власної провідності показують, що майже у всіх зразках CdTe:V власна провідність не досягається.

Розрахунок значення коефіцієнта R_H у CdTe, легованому глибокою донорною домішкою (Ge,Sn,Pb), показав [9], що можливий прояв чисто електронної чи діркової провідності при врахуванні лише названого дефекта в залежності від загальної концентрації легуючого елемента, ступеня компенсації відповідного рівня і глибини його залягання. Аналогічно можна пояснити утворення матеріалу різного типу провідності і у випадку напівізолюючих кристалів CdTe:V.

З врахуванням вищесказаного, ми вважаємо, що рівноважна провідність у CdTe:V визначається робочим рівнем, розміщеним при $E_V + (0.77\pm0.01)$eB.

Дослідження властивостей кристалів, відпалених

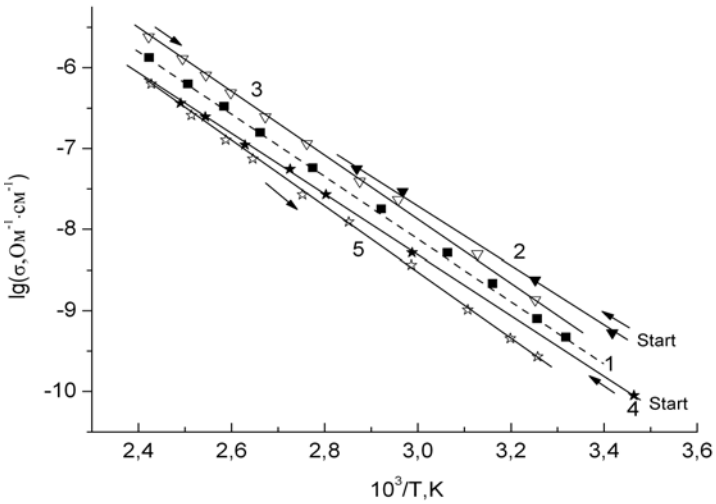

Рис. 5. Температурні залежності питомої провідності відпаленого зразка CdTe:V (зр. 4 таблиця 1). Умови відпалу приведені у таблиці 2. Стрілки вказують на послідовність вимірювань. Нумерація ліній наступна: 1- до відпалу; 2, 3 - PCd = min; 4, 5 - PCd = max.

в різних умовах, показали, що термообробка суттєво впливає на рівноважні характеристики зразків. Умови відпалу і електричні параметри кристалів приведені в таблиці 2. В процесі вимірювань спостерігалися незворотні зміни, в результаті яких проходило зростання опору матеріалу і параметри зразків наближувалися до таких, які властиві невідпаленому матеріалу. Характер змін добре видно на рис.4, де приведено результати вимірів на гартованому зразку. Після відпалу опір кристалу зменшився приблизно на 4 порядки (табл. 2). При підвищені температури спочатку спостерігається активаційний характер провідності з енергією активації 0,69 еВ. При температурі ≈ 80°С починається поступове зростання питомого опору на кілька порядків і при наступному охолоджені виміряні точки добре лягають на пряму лінію, кут нахилу якої відповідає більшій енергії – 0,78 еВ. Повторні виміри показали, що система дефектів у зразку перебуває у стані термічної рівноваги.

При повільному охолоджені такі зміни не спостерігалося, що підтверджувалося співпаданням експериментальних залежностей $\lg\sigma = f(10^3/T)$ при послідовних вимірюваннях у всьому температурному інтервалі.

При відпалі кристалу протягом меншого часу з наступним гартуванням спочатку теж не досягався рівноважний стан, але амплітуда змін була значно менша (рис. 5). З таблиці 2 і рисунка 5 видно, що, в залежності від величини тиску P_{Cd}, утворюється матеріал p чи n- типу провідності. В обох випадках при повторних вимірюваннях зразки ставали більш високоомними.

Таким чином, при відпалі у вказаних умовах проходить суттєва зміна системи домішкових і власних дефектів у кристалах CdTe:V.

Як ми зазначали, нетипове зростання опору відпаленого кристалу CdTe:V (рис. 4) починається при температурі ≈ 80°С. Приблизно при такій же температурі починається відпал напівізолюючих кристалів CdTe:Cl [10]. В цитованій роботі встановлено, що ці процеси є зворотні і їх причиною є зміна зарядового стану атомів залишкової міді:

$$Cu_{Cd}^{-} \leftrightarrow Cu_{i}^{+} + V_{Cd}^{-} + e^{-} \qquad (1)$$

Реакцією 1 не може пояснити спостережуваних змін на відпалених і гартованих зразках CdTe:V, тому що в результаті її протікання утворюються додаткові донори, що у нашому випадку призвело би до зменшення опору матеріалу (вихідний і відпалений зразки n- типу). Можна лише допустити, що однаковий температурний інтервал початку характерних змін на відповідних залежностях для кристалів CdTe:Cl і наших свідчить про те, що в обох випадках у змінах приймають участь дефекти, які саме при цій температурі стають рухливими.

Порівнюючи одержані результати з наявними в літературі даними по дослідженню термообробки на властивості CdTe:Ge,Sn [11], бачимо, що зміни у системі дефектів легованого ванадієм телуриду кадмію проходять значно сильніше, ніж у легованому елементами IV групи.

Висновки

При легуванні CdTe домішкою ванадію з концентрацією у рідкій фазі $(1\cdot10^{18}\text{-}1\cdot10^{20})$см$^{-3}$ утворюється напівізолюючий матеріал n і p- типу провідності, рівноважні властивості якого визначаються глибокими рівнями, розміщеними в області середини забороненої зони.

Особливістю досліджуваних кристалів є біполярний характер провідності, що є причиною малих значень холлівської рухливості у зразках n-типу і активаційного характеру її зростання при підвищенні температури, а також великого набору значень енергій активації робочих рівнів, визначених по нахилу залежностей $\lg R_H = f(10^3/T)$.

Після термообробки при 1073 К кристали залишаються високоомними, але для гартованих зразків для досягнення рівноважного стану необхідне додаткове нагрівання..

[1] Y. Marfaing. State of the art and prospects of photorefractive CdTe // *J. of Cryst. Growth*, **197,** pp. 707-717 (1999).

[2] H. Bardeleben, V. Mazoyer, X. Launay, J.C. Launay. A comparative electron paramagnetic resonance study of vanadium in n-type semi-insulating and p-type CdTe // *J. Semicond. Sci. Technol*., **10,** pp. 163-166 (1995).

[3] B. Briat, F. Ramaz, A. Hamri, H. Bardeleben, J.C. Launay, V. Mazoyer. Monitoring of V^{2-} and V^{3+}in vanadium – doped CdTe: a combined magnetic circular dichroism and electron paramagnetic resonance approach // *J. Semicond. Sci. Technol.*, **10,** pp. 1629-1633 (1995).

[4] K. Jarasiunas, L. Bastiene, J.C. Launay, P. Delaye, G. Rooisen. Role of the charge state of deep vanadium impurities and associtions of defects in photoelectric and optical properties of semi-insulating CdTe crystals // *Semicond. Sci. Technol*., **14**, pp. 48 -57 (1999).

[5] E. Rzepka, A. Aoudia, M. Cuniot et al. Optical and thermal spectroscopy of vanadium-doped CdTe and related photorefractive effect // *J. Cryst.* Growth, **138**, pp. 244-248 (1994).

[6] Кикоин К.А. *Электронные свойства переходных металлов в полупроводниках.* Энергоатомиздат, М. 303с (1991).

[7] W. Joerger. M. Laasch, T. Kunz, M. Fiederle., Meinhardt I.J., Benc K.W., Scholz K., Wendl W., Müller-Vogt. Compensation mechanism in vanadium and cadmium doped CdTe and (CdZn)Te // *Cryst. Res. Technol*., **32**(8), pp. 1103-1113 (1997).

[8] М.И. Илащук, В.В. Матлак, О.А. Парфенюк, О.А. Савицький, А.И. Скицько. Влияние микронеоднородностей на электрофизические свойства CdTe : Ge // *УФЖ*, **31**(1), сс. 126-128 (1986).
[9] П.М. Горлей, О.А. Парфенюк, М.И. Илащук, И.В. Николаевич. Легирование теллурида кадмия германием, оловом и свинцом // *Неорганические материалы*, **41**(12), сс. 1-5 (2005).
[10] О.А. Парфенюк, М.И. Илащук, А.В. Савицкий, К.С. Ульяницький. Релаксационные процессы в полуизолирующем CdTe:Cl // *Неорганические материалы*, **31**(10), сс. 1325-1327 (1995).
[11] A.V. Savitsky, M.I. Ilashchuk, O.A. Parfenyuk, K.S. Ulyanitsky, V.R. Burachek, R. Ciach, Z. Swiatek, Z. Kuznizki. Thermostability of physical properties of cadmium telluride crystals // *Thin Solid.*Films, **361-362**, pp. 203-207 (2000).

O.A. Parfenjuk, M.I. Ilashchuk, K.S. Ulyanyckyj, I.V. Nikolajevych

Equilibrium Properties of Semi-insulating CdTe:V Crystals

'Yuriy Fed'kovych' Chernivtsi National University, Kotsyubynsky Str.,2, Chernivtsi, 58012, Ukraine; tel: 380(3722) 4-68-77; E-mail: p_ebox@mail.ru

Equilibrium characteristics of semi-insulation. with a conductivity $\sigma=(4{,}3\cdot10^{-9}\text{-}1{,}1\cdot10^{-10})\,\mathrm{Om}^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$. CdTe:V crystals grown by the vertical Bridgman method are investigated. The concentration of the impurity C_V^0 in the melt was equal to $(1\cdot10^{18}\text{-}1\cdot10^{20})\ \mathrm{cm}^{-3}$. The conductivity of a majority of the grown crystals had a mixed type. The activation energies of the operating levels were in the ranges E_V=+(0,76-0,78) eV and E_V=+(0,76-0,78) eV for the n- and p-type samples, respectively After annealing at 1073 K and different Cd vapour pressures the crystals remain high-resistive but the rate of moving to equilibrium depends on cooling conditions of the crystals after annealing.