

Є.С. Никонюк¹, П.М. Фочук², С.В. Солодін², М.О. Ковалець¹,
З.І. Захарук², О.Е. Панчук²

Електрична нестабільність кристалів CdTe:Si

¹Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11,
м. Рівне, 33000, Україна

²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012,
Україна, e-mail: serhii.solodin@gmail.com

У роботі наведені результати досліджень температурних залежностей електропровідності та постійної Холла у кристалах CdTe, легованих кремнієм (концентрація домішки у розплаві була 10^{18} - 10^{19} см⁻³). Проведена класифікація досліджуваних зразків і умов, при яких можуть реалізуватися конкретні домішкові стани. Знайдено відмінність між трьома групами кристалів CdTe:Si: (1) - низькоомні кристалу р-типу з мілкими акцепторами, у яких домішка Si локалізована головним чином у великих вкрапленнях; (2) - напівізолюючі кристали з глибокими акцепторами і преципітатами Si субмікронного розміру, які є джерелом міжвузлових мілких донорів Si_i; (3) - низькоомні кристали, у яких n-тип провідності забезпечується мілкими донорами Si_i (і/або) Si_{Cd}. Таким чином, кремній відповідальний за n-тип провідності легованих кристалів, якщо він впроваджений як донор Si_i і забезпечує напівізолюючий стан шляхом формування глибоких акцепторних комплексів (Si_{Cd}V_{Cd}²⁻) з енергетичним рівнем (E_v + 0,65 eV). Субмікронні преципітати кремнію, що мають тенденцію до розчинення при відносно низьких температурах, можуть діяти як електрично активні центри.

Ключові слова: телурид кадмію, силіцій, легування, електричні властивості, домішка, преципітати

Стаття постуила до редакції 13.12.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

У кристалах CdTe, вирощених з розплав у кварцових контейнерах, дуже ймовірно забруднення домішкою кремнію. Її вміст, інколи, досягає 10^{18} - 10^{19} ат/см³, який є достатньо високим у порівнянні з іншими неконтрольованими домішками [1-3]. Проте, однозначні висновки щодо електричної активності цієї домішки в CdTe відсутні. Зокрема, у [4] не спостерігалось суттєвих відмінностей у електричних властивостях кристалів CdTe:Si та кристалів нелегованого CdTe, вирощеного в подібних умовах. У той же час, слід звернути увагу на високий вихід матеріалу з n-типом провідності, який нехарактерний для нелегованих кристалів. Відмітимо, що спектри фотолюмінесценції [4] та катодолюмінісценції [5] для нелегованих і легованих кремнієм кристалів суттєво відрізнялися для зразків взятих з різних частин монокристалу. Деяка інформація про властивості кристалів CdTe:Si опублікована у [6-7], але результати не збігаються з даними попередніх робіт. Така розбіжність в результатах потребує подальших досліджень кристалів CdTe:Si.

I. Експериментальна частина

Кристали CdTe, леговані Si (концентрація домішки у розплаві $C_0=10^{18} \div 10^{19}$ см⁻³), були вирощені у графітованих кварцових ампулах вертикальним методом Бріджмена.

Температурні залежності коефіцієнта Холла R_H, питомої електропровідності σ, концентрації $n = 1/eR_H$ та рухливості μ носіїв заряду досліджувалися у зразках, виготовлених з різних частин злитків CdTe:Si. Положення зразка в злитку визначалося величиною $g = x/L$, де x – аксіальна координата, L – довжина злитку) Низькотемпературні вимірювання (НТВ) виконувалися при температурах $T = 77 \div 420$ К, а високотемпературні (ВТВ) – при $T = 520 \div 1250$ К в умовах насиченого тиску пари Cd у двозонній печі [8]. Фотозбудження зразків забезпечувалось монохроматором ИКС-12.

Дослідження вкрапель сторонньої фази проводили на мікроскопі Leitz, оснащеному ІЧ-камерою Pixelink PL-A741.

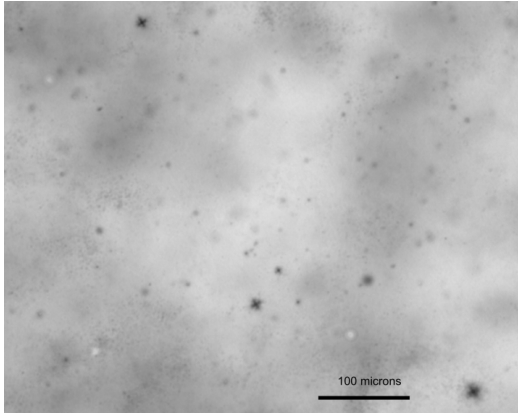


Рис. 1. ІЧ-фотографія вкраплень сторонньої фази у кристалах CdTe:Si,

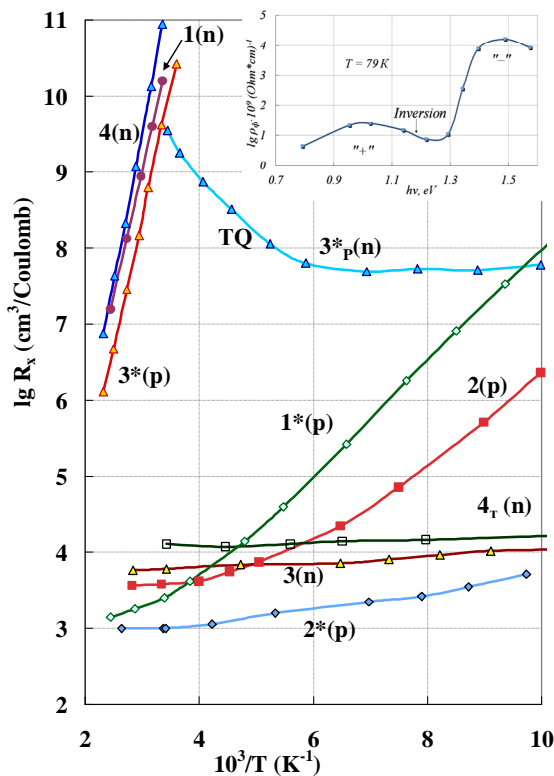


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнта Холла зразків CdTe:Si з різною концентрацією домішки Si в розплаві (C_0), виготовлених з різних частин злитку ($g = x/L$, де x – аксіальна координата, L – довжина злитку): 1 - $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $g = 0,11$; 1* - $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $g = 0,93$; 2 - $C_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $g = 0,13$; 2* - $C_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $g = 0,5$; 3 - $C_0 = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $g = 0,2$; 3* - $C_0 = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $g = 0,6$; 3*_r - з власним фотозбудженням; 4 - $C_0 = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; $g = 0,3$; 4_T – цей зразок після КТО. На вставці: спектральна залежність фотопровідності зразка 3* при 79 K. Поряд з номером зразків зазначений їх тип провідності.

II. Результати та обговорення

За результатами НТВ (рис. 2) всі досліджувані

зразки можна розділити на три групи:

1 – низькоомні зразки р-типу провідності (криві 1*, 2, 2* на рис. 2), у яких провідність визначається акцепторами A1 ($E_V + 0,05 \text{ eV}$) або A2 ($E_V + 0,12 \pm 0,14 \text{ eV}$);

2 – високоомні зразки р- чи n-типу провідності (криві 1, 3*, 4), провідність яких визначається акцепторами A ($E_V + 0,65 \text{ eV}$) чи донорами D ($E_C - 0,6 \pm 0,7 \text{ eV}$);

3 – низькоомні зразки n-типу провідності (криві 3, 4*_r) з донорами D1 ($E_C - 0,01 \text{ eV}$).

Рухливість носіїв (рис. 3) у зразках першої і третьої груп контролюється традиційними механізмами розсіювання: на оптичних коливання ґратки та на іонізованих домішках. У той же час у зразках групи 2 (криві 1, 3*, 4) залежність рухливості від температури має експоненційний характер, що характерно для кристалів з дрейфовими бар'єрами [9]:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp(-\epsilon_b/kT),$$

де ϵ_b – висота дрейфових бар'єрів, k – постійна Больцмана.

Нагрівання таких зразків в процесі вимірювань (при $T > 373 \text{ K}$) супроводжується ізотермічним зростанням рухливості носіїв і пониженням висоти дрейфових бар'єрів. Крім того, короточасна термічна обробка (КТО) при $T = 1073 \text{ K}$ тривалістю 1 хв і ВТВ супроводжуються настільки радикальними змінами домішково-дефектної системи (ДДС), що зразки переходять до групи 3 з концентрацією електронів $n \sim 10^{15} \div 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. При зберіганні таких зразків при кімнатній температурі

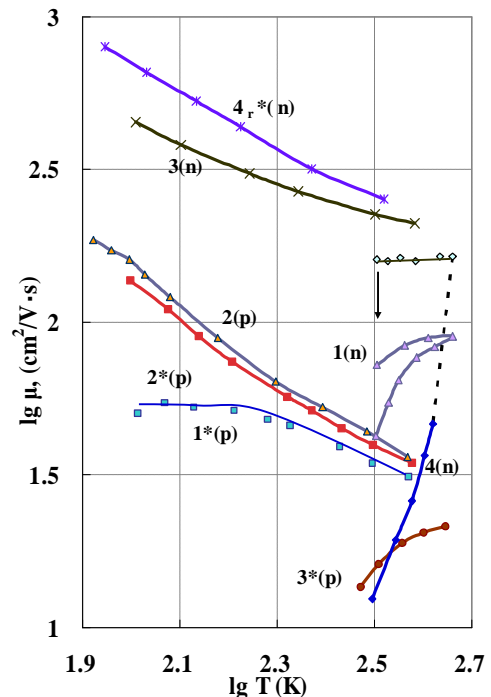


Рис. 3. Температурна залежність рухливості електронів і дірок у зразках CdTe:Si (нумерація кривих відповідає рис. 2). Стрілки на кривих 1 і 4 вказують на напрям зміни температури в процесі вимірювань.

спостерігається повільна релаксація концентрації носіїв заряду і рухливості до величин характерних для зразків групи 2.

При власному фотозбудженні ($h\nu \sim E_g$) при $T < 300$ К зразки групи 2 демонструють електронну фотопровідність з ділянкою температурного гасіння (крива 3*_p на рис. 2). У той же час, на спектральній залежності фотопровідності при $T = 79$ К (вставка в рис. 2) і $h\nu < 1,2$ еВ електронна фотопровідність змінюється на діркову.

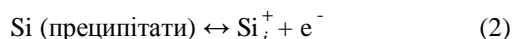
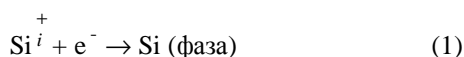
Відомо, що електричні параметри кристалів CdTe, вирощених методом Бріджмена і легованих домішками Ge, Sn, прогнозовані та відтворені і зміна концентрації носіїв заряду в них може бути в межах 2-3 порядків [10]. При цьому, провідність контролюється глибокими центрами, рівні яких розміщені поблизу середини забороненої зони. У той же час кристали CdTe:Si, вирощені в аналогічних умовах демонструють широкий діапазон електрофізичних параметрів, як за типом провідності, величиною концентрації та рухливості носіїв заряду, так і за характером їх температурної залежності.

Причину таких відмінностей можна пояснити, якщо взяти до уваги різний характер впровадження Si та Ge і Sn в матрицю кристала CdTe. По-перше, коефіцієнти сегрегації Ge і Sn у CdTe суттєво менші одиниці. Тому ці домішки (при достатньому температурному градієнті на фронті кристалізації) відтісняються у верхню частину злитків, що призводить до виділення домішкової фази, оскільки розчинність цих домішок обмежена. У той же час, коефіцієнт сегрегації домішки Si у CdTe близький до одиниці (можливо, дещо більший одиниці). Це означає, що під час вирощування кристалів CdTe:Si, домішка повинна рівномірно розподілитися уздовж злитка або незначно зменшитись до початку злитка.

Зрозуміло, що при використанні значення $C_0 \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ вся кількість домішки Si не може розчинитися у твердій фазі і тому на фронті кристалізації формуються домішкові вкраплення з широким інтервалом розмірів [9].

По-друге, вважається, що домішки Ge(Sn) впроваджуються у ґратку, займаючи лише вузлові позиції, наприклад, Ge_{Te} . У той же час, з огляду на невеликі розміри атомів Si, для цієї домішки слід припустити, крім вузлових, (Si_{Cd} і Si_{Te}) також і міжвузлові позиції Si_i . Саме останній дефект забезпечує мобільність ДДС за рахунок швидкої міжвузлової чи диссоціативної дифузії.

Ми вважаємо, що у кристалах CdTe, легованих Si присутні, окрім неконтрольованих домішок, недосконалості типу Si_{Cd} , Si_i , вакансії кадмію V_{Cd} , асоціації ($\text{Si}_{\text{Cd}}\text{V}_{\text{Cd}}$), а також масивні мікроскопічні вкраплення домішки (друга фаза, преципітати). При цьому реакції взаємодії останніх з домішковими ізолюваними атомами мають вигляд:



тобто фази можуть розростатися за рахунок

міжвузлових атомів, а преципітати можуть як «розчинятися», так і «конденсуватися». Розміри преципітатів визначають температурний інтервал, де інтенсивно проходить реакція (2): чим менші преципітати, тим при більш низьких температурах відбуваються процеси «розчинення» при нагріві кристала, або «конденсації» при його охолодженні.

Отже, у зразках групи 1 домішка Si практично не впливає на електричні характеристики із-за домінування домішкових фаз. Такі зразки демонструють температурні залежності електричних характеристик аналогічні для нелегованих кристалів, в яких зміни відбуваються за рахунок неконтрольованих домішок і власних дефектів.

Зрозуміло, що при температурах $T \sim 373 \div 423$ К «випаровуються» чи «конденсуються» дрібні преципітати. Але в таких зразках присутні і великі преципітати (рис. 1), які розпадаються при КТО або ВТВ з генерацією термічних донорів Si_i . Поведінку цього донора (n-тип провідності) у зразках CdTe:Si можна побачити на рис. 4 у всьому інтервалі досліджуваних температур. Якщо припустити, що при ВТВ відбувається повний розпад преципітатів, тоді «фінішну» концентрацію електронів (рис. 5)

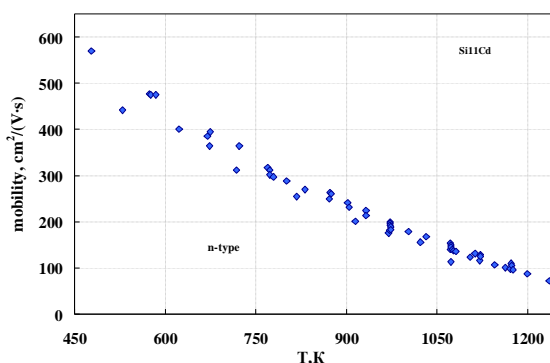


Рис. 4. Температурна залежність рухливості електронів у зразках з другої групи (високотемпературні вимірювання в атмосфері пари Cd).

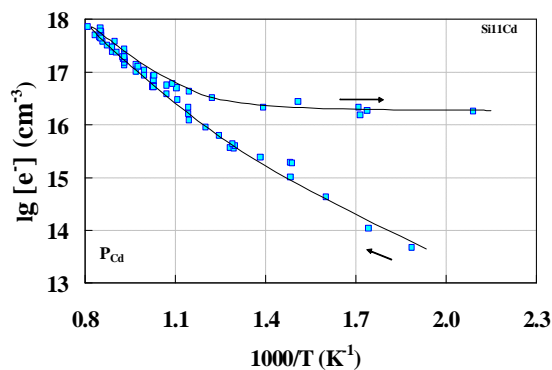


Рис. 5. Температурна залежність концентрації електронів одного з зразків групи 2 (високотемпературні вимірювання в атмосфері пари Cd).

можна вважати як межу розчинності домішки Si при високих температурах і тому концентрація $[Si] \sim 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При низьких температурах у зразках, які піддавались термообробці з розпадом преципітатів, відбуваються процеси повторного формування преципітатів, що супроводжуються зменшенням концентрації електронів і формуванням дрейфових бар'єрів.

Роль преципітатів вирішальна у третій групі зразків і, особливо, у другій. Зокрема, дрейфові бар'єри формуються на областях просторового заряду, які виникають завдяки збідненню електронами областей навколо преципітатів, коли реакція (2) проходить у зворотному напрямку. З іншого боку, перебіг цієї реакції у прямому напрямку забезпечує ослаблення або навіть зникнення бар'єрної структури.

Домішкові фази і преципітати розподіляються по кристалу нерівномірно. Тому, ні положення зразка у злитку (величина g), ні концентрація домішки у розплаві (C_0) не визначають приналежність зразка до тієї чи іншої групи. Зразки групи 2 демонструють електричні характеристики (енергія активації рівноважної провідності, власна електронна і дірково-домішкова фотопровідність, температурне гасіння фотопровідності) подібні до кристалів CdTe-Ge [11].

Отже, за певних умов, введення домішки Si у кристали CdTe забезпечує утворення глибоких акцепторів, ймовірно, асоціатів $(Si_{Cd}V_{Cd}^{2-})$, які є центрами повільної рекомбінації. Однак, присутність у кристалах CdTe:Si міжвузлових донорів Si_i і, як наслідок, тенденції до преципітації призводять до нестабільності ДДС, на відміну від стабільних

кристалів CdTe-Ge.

Висновки

Твердження про електричну неактивність домішки Si в кристалах CdTe – помилкове. Ця домішка забезпечує n-тип провідності легованих кристалів, виступаючи як донор Si_i і напівізолюючий стан - шляхом утворення глибоких акцепторних комплексів $(Si_{Cd}V_{Cd}^{2-})$. Преципітати кремнію субмікронного розміру, що мають тенденцію до «випаровування» при відносно низьких температурах можна розглядати як електрично активні центри. Отже, присутність домішки Si суттєво змінює властивості кристалів CdTe.

Никонюк Є.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри хімії та фізики;

Фочук П.М. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів, проректор з наукової роботи і міжнародних зв'язків;

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

Ковалець М.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри хімії та фізики;

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

Панчук О.Е. - доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів.

- [1] L. Chibani, M. Hage-Ali, J. Stoguert et. al., Mater. Sci. Eng. B 16, 202 (1993).
- [2] A. Martinaitis, O. Panchuk, Sakalas A. et. al., Lithuanian Phys. Coll. (rus.) 2, 178 (1989).
- [3] F.A. Selim, V. Swaminathan, F.A. Kroger, Phys. Stat. Sol.(a). 29, 473 (1975).
- [4] O. Parfenyuk, M. Ilashchuk, K. Ulyanitsky et. al., Semiconductors 40(2), 143 (2006).
- [5] I.N. Odin, M.V. Chukichev, V.A. Ivanov, M.E. Rubina, Inorgan. Mater. 37, 445 (2001).
- [6] R. Jasinskaite, A. Martinaitis, A. Sakalas, O. Panchuk, Solid State Commun 58, 681 (1986).
- [7] R. Zelinska-Purgal, W. Nazarewicz, Phys. Stat. Sol. (b), 180, 297 (1993).
- [8] P. Fochuk, R. Grill, I. Nakonechnyi, O. Kopach, O. Panchuk, Ye. Verzhak, E. Belas, A.E. Bolotnikov, G. Yang and R. James, B.IEEE. Trans. Nucl. Sci. 58(5), 2346 (2011).
- [9] M. Sheinkman, A. Schick, Semiconductors 10(2), 209 (1976).
- [10] O. Panchuk, A. Savitskiy, P. Fochuk et. al., J. Cryst. Growth 197, 607 (1999).
- [11] Z. Zakharuk, S. Dremlyuzhenko, Kovalchuk M. et. al., Phys. Chem. Solid State 8(4), 703(2007).

Ye.S. Nykoniuk¹, P.M. Fochuk², S.V. Solodin², M.O. Kovalets¹,
Z.I. Zakharuk², O.E. Panchuk²

Electrical Instability of CdTe:Si Crystals

¹National University of Water Management and Nature Resources Use, 11, Soborna Str., Rivne, 33000, Ukraine

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

Results of Hall effect measurements of cadmium telluride crystals, doped by silicon (dopant concentration in the melt was $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), allowed to classify the studied samples and the conditions under which probably the definite crystal and impurity states are realized. We have found the distinction between 3 type of CdTe:Si crystals: (1) low-resistance p-type crystals with shallow acceptors, in which Si impurity is localized mainly in the large inclusions; (2) semi-insulating crystal with deep acceptors and submicron size dopant precipitates that are source/drain for interstitials Si_i - shallow donors; and (3) low-resistance crystals in which the n-type conductivity is provided by shallow donors: Si_i (and/or Si_{Cd}). Therefore the silicon is responsible for n-type conductivity of doped samples, introducing as a donor Si_i and provides semi-insulating state by forming deep acceptor complexes $(\text{Si}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$ with $(E_v+0.65 \text{ eV})$. Besides, the submicron silica precipitates, that have a tend to "dissolution" at relatively low temperatures, can act as electrically active centers.

Keywords: cadmium telluride, silicon, doping, electrical properties, impurity, precipitates.