

Ю.Ю. Обедзинська, П.М. Фочук, О.Е. Панчук

Електричні властивості монокристалів CdTe:P при високих температурах

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

Методом вимірювання ефекту Холла досліджено високотемпературні (470-1170 К) властивості монокристалів CdTe:P, вирощених методом Бріджмена, з початковою концентрацією домішки в розплаві 1×10^{19} ат/см³. Експериментальні результати свідчать про те, що до температури ~700 К зразки володіли р-типом провідності, а вище ~940 К – n-типом. Характер ізотермічних залежностей сталої Холла сильно відрізняється від залежностей для нелегованого матеріалу, що зумовлено впливом домішки. Акцепторна дія Фосфору спостерігається аж до 1170 К, це свідчить про великий вміст акцепторної форми домішки (P_{Te}). Дані низькотемпературних електронних вимірювань підтверджують факт високої розчинності Фосфору в CdTe. Результати ІЧ мікроскопії свідчать про те, що введення Фосфору в кристал CdTe призвело до практично повного усунення включень другої фази розміром ≥ 1 мкм, які звичайно присутні в такому матеріалі.

Ключові слова: кадмій телурид, фосфор, ефект Холла, точкові дефекти, високотемпературні вимірювання.

Стаття поступила до редакції 18.11.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Кристали CdTe мають цікаві оптичні та електричні параметри, які цілеспрямовано можна змінювати у широких межах за допомогою легування різними домішками. Завдяки цьому вони широко використовуються в багатьох мікроелектронних пристроях.

Було встановлено, що впровадження в кадмій телурид такої домішки, як Фосфор, надає кристалу високу провідність р-типу завдяки утворенню мілкового акцепторного рівня [1,2].

Аркадьєва з співавторами [2] дослідили, що Фосфор утворює в CdTe мілкий акцепторний рівень $E_V + 0,05$ еВ. Суттєво, що не дивлячись на значну концентрацію введених акцепторів ($\sim 10^{18}$ см⁻³) концентрація електрично активної домішки виявилась значно меншою ($\sim 10^{16}$ см⁻³), що пояснюється компенсаційними процесами.

У роботі Холла [3] вивчалась дифузія Фосфору в CdTe. Автор вважав, що P є акцептором на місці Te і компенсується донорним дефектом, яким є міжвузловий кадмій Cd_i. Дифузія Фосфору в CdTe була виміряна як функція часу відпалу і температури в температурному інтервалі 870-1100 К. Встановлено, що: в температурному інтервалі 870-1100 К діяв простий дифузійний механізм з енергією активації 2 еВ, поверхнева концентрація Фосфору C_P^0 не залежала від часу дифузійного відпалу і

коливалася в межах $1,5 \times 10^{16}$ см⁻³ при 870 К і 1×10^{18} см⁻³ при 1100 К, а з температурної залежності поверхневої концентрації Фосфору отримана енергія активації розчинення Фосфору становила 1,3 еВ. Але в роботі Холла не вказано значення тиску пари кадмію (P_{Cd}), яке визначає стехіометричні співвідношення при проведенні дифузійних експериментів і електричні властивості кристалу. Холл досліджував також і розчинність P в CdTe. Вона зростала зі збільшенням P_{Cd} відповідно до моделі заміщення в кристалічній ґратці атомів Телуру атомами Фосфору. Розчинність Фосфору є достатньо високою: при 1173 К та P_{Cd} = 8×10^5 Па і вона складає 9×10^{19} ат/см³.

Шляхом вивчення фотолюмінесценції, вимірювання ефекту Холла та оптичного поглинання кристалів CdTe, легуваних Фосфором, Агрінською [4] було оцінено рухливість дірок ($\mu \sim 40-60$ см²/В·с), концентрацію мілкового акцептора $[P_{Te}^-] = 5 \times 10^{17}$ см⁻³, його енергію іонізації – 0,06 еВ та ступінь компенсації Nd/Na = 0,8. Оптична енергія іонізації центрів P_{Te}⁻ становила 0,07 еВ. Відпал при 770 К (час та стехіометричні умови не вказані, мабуть – вакуум) призвів до зменшення $[P_{Te}^-]$ майже на порядок. Також збільшився ступінь компенсації та з'явився глибокий рівень $E_V + 1,2$ еВ, що пояснюється утворенням комплексів P з донорними дефектами як і в [4], а також можливим переходом частини атомів P

з акцепторного стану (P_{Te}^-) в донорний (P_{Cd}^{3+}).

Селім і Крегер [5] шляхом відпалів зразків CdTe:P при високих температурах (970-1100 К) під PCd з подальшим їх гартуванням та вимірюванням ефекту Холла ($T = 341-469$ К) встановили, що Фосфор утворює мілкий акцепторний рівень $E_v + 0,035$ еВ, за який відповідає центр P_{Te} або P_i . Фосфор діє як акцептор (P_{Te} і/або P_i) при високих тисках пари Cd і як донор (P_{Cd}) при низьких P_{Cd} , формуючи нейтральні асоціати $(P_{Cd}P_i)^0$ чи $(P_{Cd}2P_i)^0$ тим в більшій мірі, чим більша концентрація Фосфору. При високих значеннях P_{Cd} в процесі самокомпенсації задіяні власні дефекти (Cd_i^{2+}), при низьких PCd –

домішкові P_{Cd}^{3+} . Хоча цими авторами і запропонована модель дефектної структури CdTe:P, проте фактично надійних доказів її адекватності досі немає.

Чу і Б'юб [6] за аналогічних до [5] умов обробки і вимірювань отримали подібні експериментальні результати, з яких зроблено висновок, що в зразках CdTe:P при високих тисках пари Cd мілкі акцептори (P_{Te}) компенсуються власними донорами Cd_i^{2+} , тоді як при нижчих P_{Cd} – домішковими P_{Cd}^{3+} . В зразках CdTe:P спостерігався лише один механізм швидкої дифузії, зумовлений атомами Фосфору, які локалізовані у вузлах Cd чи міжвузлах.

За допомогою методу фотолюмінесценції Молва і Самінадаяр [7] вивчали високочисті кристали CdTe р-типу, в які імплантувалися іони P^+ . Було встановлено, що P заміщує атоми Te в підгратці CdTe. Утворений ним енергетичний рівень знаходиться в забороненій зоні на 68,2 меВ вище стелі валентної зони.

В роботі [8] досліджувалася дифузія P (джерело – H_3PO_4) з газової фази в CdTe. В шарі до 20 мкм знайдено преципітати, що містять Фосфор. Було оцінено коефіцієнт дифузії Фосфору – $DP = 5 \times 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 813 К.

З вищесказаного можна зробити висновок, що надійної моделі впровадження Фосфору в CdTe до

цього часу немає. Всі попередні вимірювання здійснювалися при кімнатних температурах, що не дає повної картини поведінки домішки в CdTe. Тому метою нашої роботи було вперше в умовах високотемпературної рівноваги дефектів в широкому температурному інтервалі під тиском пари кадмію дослідити вплив Фосфору на електричні властивості монокристалів CdTe і пояснити отримані результати на основі теорії квазіхімічних реакцій дефектоутворення Крегера.

I. Методика експерименту

Монокристалічний злиток CdTe, легований Фосфором, був вирощений методом Бріджмена. Кадмій та телур брали в стехіометричних відношеннях, додаючи розраховану кількість домішки. Початкова кількість Фосфору в розплаві була $1 \times 10^{19} \text{ ат/см}^3$. Зразки для вимірювань виготовлялися у формі паралелепіпеда розмірами приблизно $2,5 \times 2,5 \times 12 \text{ мм}^3$ за стандартною методикою. Всі вони були відшліфовані і відполіровані хіміко-механічним шляхом. Для високотемпературних вимірювань контакти (вольфрамові дроти) до зразків вварювалися під дією електричного розряду. Вимірювання електропровідності (σ) та ефекту Холла здійснювали за методикою, описаною в [9], в температурному інтервалі 470-1170 К в атмосфері пари кадмію. Для низькотемпературних вимірювань, які проводилися за методикою, описаною в [9], омичні контакти на зразках створювали осадженням золота з розчину $HAuCl_4$. Морфологія зразків була досліджена методом ІЧ мікроскопії.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Для вимірювань приготували декілька зразків CdTe:P, які були вирізані з різних частин злитку, щоб

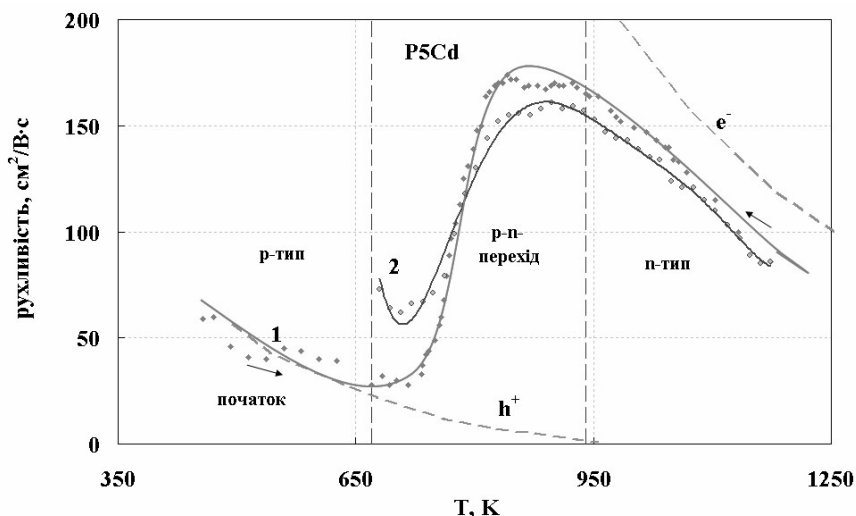


Рис. 1. Залежність рухливості носіїв заряду від температури для зразка P5Cd при $P_{Cd,max}$ (1 – початковий нагрів, 2 – охолодження; штрихові лінії – рухливість електронів та дірок в нелегованому CdTe [10]).

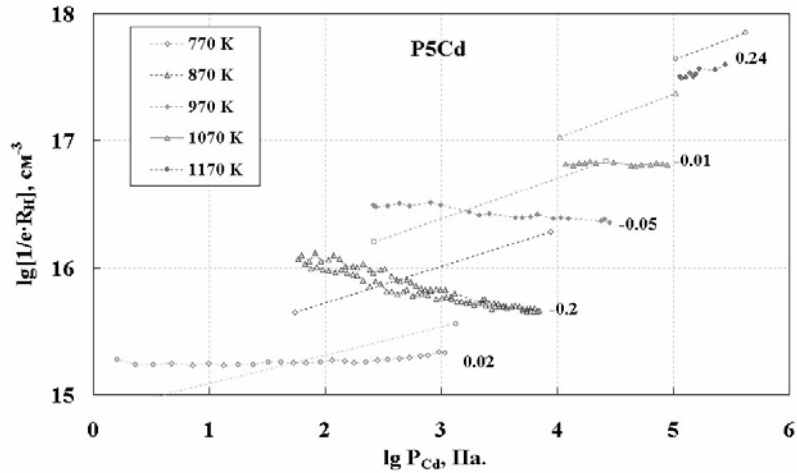


Рис. 2. Залежність постійної Холла від тиску пари кадмію для зразка P5Cd (пунктирні лінії – [e] у нелегованому CdTe при відповідних температурах, числа – нахил ліній для легованого кристалу).

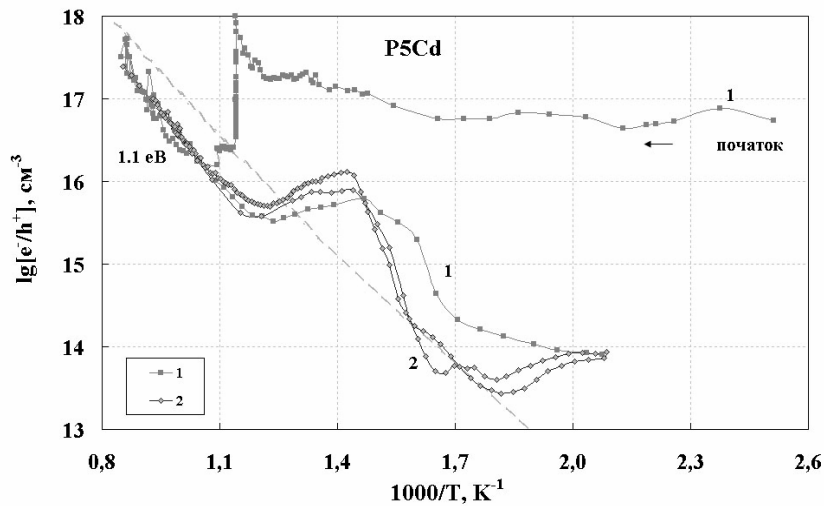


Рис. 3. Температурна залежність концентрації носіїв заряду для зразка P5Cd при $P_{Cd,max}$ (числами позначена послідовність вимірювань, штрихова лінія – [e] у нелегованому CdTe, 1 – початковий нагрів і охолодження, 2 – другий нагрів і охолодження).

отримати в зразках різну концентрацію Фосфору. Результати, отримані на різних зразках, були подібними, тому в цій статті наведені дані для одного з них, вирізаного з першої половини злитку.

Температурна залежність рухливості носіїв заряду для зразка P5Cd показана на рис. 1. Зразок володів дірковою провідністю аж до ~ 700 K і значення рухливості носіїв заряду близькі до рухливості дірок в нелегованому CdTe, яка зображена пунктирною лінією “h⁺” [10]. При нагріванні до ~ 820 K відбувся p-n-перехід і тип провідності змінився на електронний. При подальшому зростанні температури (вище 920 K) рухливість почала зменшуватися внаслідок розсіювання електронів на коливаннях ґратки. Для зразка P5Cd рухливість носіїв заряду при високих температурах дещо нижча, ніж для нелегованого CdTe (лінія “e⁻” [10]), що пояснюється наявністю великої кількості домішкових атомів.

Ізотерми концентрації носіїв заряду для зразка P5Cd для $T < 1170$ K знаходяться нижче ізотерм для нелегованого CdTe (рис. 2). Це зумовлено

акцепторною поведінкою Фосфору. Атоми домішки зв’язують вільні електрони, понижуючи їх загальну концентрацію. Ці процеси можна описати наступними квазіхімічними процесами.

При розчиненні домішка займає в ґратці положення атомів Телуру:



а потім вона іонізується



Загалом в ізотермах на рис. 2 концентрація носіїв заряду з ростом P_{Cd} майже не зростає і в більшості випадків залишається нижчою, ніж [e] в нелегованому матеріалі. Слід відмітити, що в умовах високотемпературної рівноваги дефектів знак сталої Холла (тобто визначення знаку носіїв заряду) є неоднозначним за умов близькості вмісту електронів та дірок. Для розрахунку концентрації носіїв заряду

нами використовувалась формула $n = \frac{1}{R_H \cdot e}$ (де n –

концентрація носіїв заряду, R_H – постійна Холла, e – заряд електрона), яка має зміст в умовах переважання

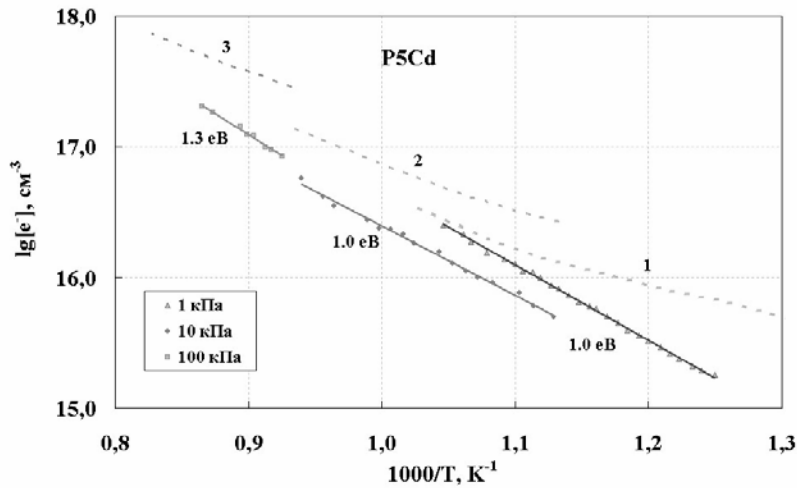


Рис. 4. Температурна залежність концентрації електронів в зразку P5Cd при різних $P_{Cd} = \text{Const}$ (пунктирні лінії – $[e^-]$ у нелегованому CdTe при відповідних тисках пари кадмію: 1 – 1 кПа, 2 – 10 кПа, 3 – 100 кПа).

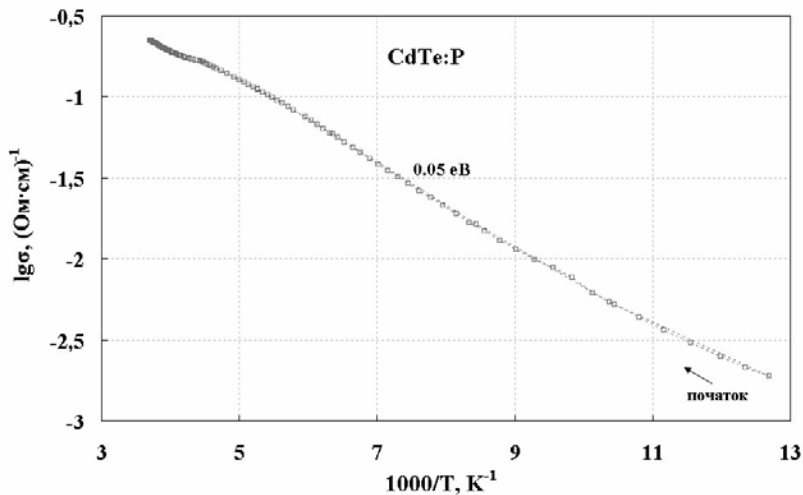


Рис. 5. Температурна залежність питомої електропровідності в зразку CdTe:P, $g = 0,55$.

носіїв одного знаку. Можливо, при нижчих тисках пари кадмію, коли починають домінувати дірки, потрібно користуватися формулою, яка враховує обидва типи носіїв заряду. Але для цього потрібно мати надійні значення рухливості дірок і електронів в досліджуваному зразку, які, на жаль, відсутні. При 770-1070 К (рис. 2) ізотерми для CdTe:P суттєво відрізняються від аналогічних залежностей для нелегованого матеріалу. Експериментальні значення концентрації носіїв заряду – це різниця між концентрацією власних донорів та домішкових акцепторів. Лише при 1170 К лінія для легovanого матеріалу має позитивний нахил ($\gamma = 0,24$) і не перетинає ізотерму нелегованого CdTe. Це означає, що в даному випадку йдеться вже про переважання електронної провідності, яка забезпечується значним зростанням вмісту власних донорів (Cd_i^{2+}) при збільшенні як температури, так і P_{Cd} . Так, при $lgP_{Cd} = 5,1$ Па різниця значень концентрацій електронів у нелегованому та легovanому матеріалах складає $\sim 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Це відповідає приблизному вмісту акцепторів Фосфору в кристалі (при нижчих температурах цей вміст менший). З цього випливає

висновок про зростання $[P_{Te}^-]$ при нагріванні, що можна пояснити лише збільшенням розчинності домішки, яка при нижчих температурах присутня в кристалі частково у вигляді електрично неактивної другої фази, див. рівняння (1-2).

На рис. 3 показана залежність концентрації носіїв заряду від температури. На початку вимірювань концентрація дірок була $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Високе значення $[h^+]$ вказує на те, що при відносно швидкому охолодженні злитку після його вирощування загартувався високий вміст розчинених в матриці кристалу акцепторних точкових дефектів Фосфору (це відповідає їх оціночній концентрації при 1173 К, див. коментар до рис. 2). Така концентрація дірок зберігалася на рівні $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ аж до 770 К. При нагріванні до 870 К і витримці при цій температурі провідність зразка з р-типу протягом декількох годин перейшла в біполярну і при цьому концентрація носіїв заряду зменшилася на порядок (до $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Подальше зростання температури вище ~ 900 К призводить до збільшення концентрації носіїв заряду, відчувається генерація власних донорів, внесок яких у загальну $[e^-]$ весь час збільшується з температурою.

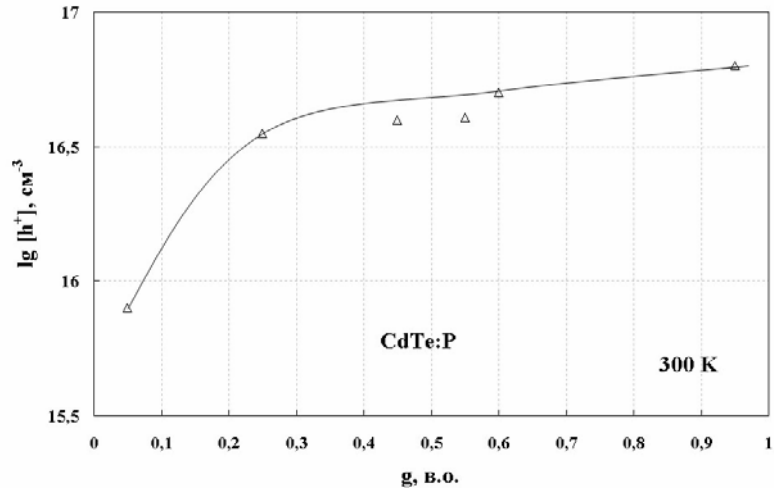


Рис. 6. Залежність концентрації дірок від положення зразка у злитку (g) при 300 К.

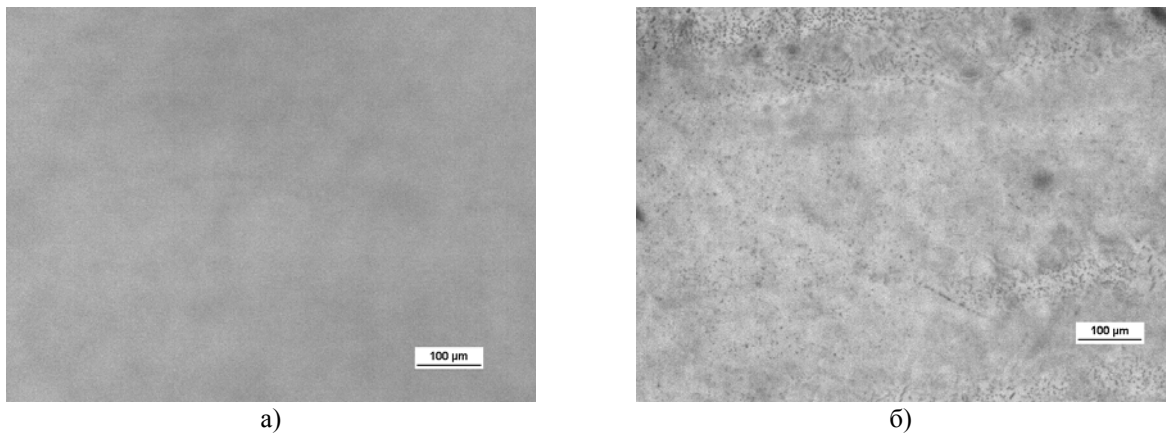


Рис. 7. Мікрофотографії CdTe:P в ІЧ області спектру (а – на початку і в середині злитку, б – в кінці злитку).

Для вищих температур концентрація електронів нижча, ніж в нелегованому CdTe (штрихова лінія). При повільному охолодженні від цієї температури встановлюється високотемпературна рівновага дефектів, вміст розчиненої домішки стає рівноважним, концентрація носіїв заряду закономірно спадає до значень, показаних на рис. 2. Охолодження від 800 до 680 К зумовило незначний підйом концентрації носіїв заряду (такі результати є типовими при вимірюванні концентрації носіїв заряду в області p-n переходу), а подальше зниження температури приводить до зменшення концентрації носіїв заряду до $\sim 5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Ізобаричні залежності концентрації електронів показані на рис. 4. Ізобари є прямими лініями, всі вони лежать нижче відповідних залежностей для нелегованого CdTe, що підтверджує акцепторну поведінку домішки в інтервалі температур 700-1100 К. Результати рис. 4 узгоджуються з даними рис. 2 для різних концентрацій носіїв заряду при різних температурах і тисках пари кадмію.

Також проведено низькотемпературні ($T = 80-330 \text{ К}$) вимірювання ефекту Холла для CdTe, легovanого Фосфором (рис. 5). Нахил температурної залежності питомої електропровідності складає $\sim 0,05 \text{ eV}$ – це не протирічить значенню рівня

Фосфору згідно літературних даних [2,4,5,7].

Результати вимірювань концентрації дірок при 300 К для зразків з різним значенням g представлені на рис. 6. Видно, що їх концентрація зростає від початку злитку до $g = 0,3$, а далі вже майже не змінюється до кінця злитку. Це пояснює, чому електричні властивості зразків з $g = 0,55-0,85$ є подібними, як це відмічено вище. Щодо значення $[h^+]$, то воно відповідає вихідній величині на початку вимірювань температурної залежності концентрації носіїв заряду (рис. 3) і визначається вмістом акцепторних точкових дефектів Фосфору в кристалі CdTe.

Результати досліджень зразків CdTe, легovanого Фосфором, ІЧ мікроскопією (рис. 7) показали, що на початку і в середині вирощеного злитку не видно преципітатів, зате в самому кінці злитку вони присутні у значній кількості. Преципітати не мали чітко вираженої форми, а їх розміри знаходилися в межах від 5 до 30 μm . Відсутність включень у більшій частині злитку підтверджує високу розчинність Фосфору у CdTe [3], а їх наявність лише у верхній частині злитку можна пояснити витісненням домішки в кінець злитку. Це дозволяє припустити, що коефіцієнт розподілу Фосфору в CdTe $k_{\text{segr}} < 1$.

Висновки

За допомогою високо- та низькотемпературних вимірювань ефекту Холла монокристалів CdTe:P, вирощених методом Бріджмена, встановлено, що акцепторна дія Фосфору спостерігається в широкому температурному інтервалі від 77 до 1170 К. Це свідчить про високий вміст акцепторного точкового дефекту P_{Te} , який розташований на $\sim 0,05$ еВ вище стелі валентної зони. В атмосфері пари кадмію зразки володіють р-типом провідності до температури ~ 700 К, вище 940 К провідність стає n-типу завдяки збільшенню концентрації власних донорів (Cd_i^{2+}). Ізотермічні залежності сталої Холла для CdTe:P і нелегованого CdTe суттєво відрізняються, що

зумовлено впливом домішки. Низькотемпературні вимірювання ефекту Холла підтвердили факт високої розчинності Фосфору у CdTe. За допомогою ІЧ мікроскопії досліджено, що введення Фосфору в кристал призводить до практично повного усунення звичайно присутніх в такому матеріалі включень другої фази розміром ≥ 1 мкм.

Обедзинська Ю.Ю. – аспірант кафедри неорганічної хімії;

Фочук П.М. – д.х.н., професор, завідувач кафедри неорганічної хімії;

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

- [1] F.F. Morehead, G. Mandel. Shallow P acceptor levels in CdTe and ZnTe // *Phys. Lett.*, **10**(1), pp. 5-6 (1964).
- [2] Е.Н. Аркадьєва, Ю.В. Рудь, О.А. Матвеев. Поведение Фосфора в CdTe // *ФТТ*, **8**(9), сс. 2821-2822 (1966).
- [3] R.B. Hall, H.H. Woodbury. Diffusion and solubility of phosphorus in CdTe and CdSe // *J. Appl. Phys.*, **39**(12), pp. 5361-5366 (1968).
- [4] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. Неэквивалентные состояния примеси Фосфора в кристаллах CdTe // *ФТП*, **23**(3), сс. 439-443 (1973).
- [5] F.A. Selim, F.A. Kröger. The defect structure of phosphorus-doped CdTe // *J. Electrochem. Soc.*, **A124**, pp. 401-408 (1977).
- [6] M. Chu, R.H. Bube. Electronic properties of As- and P-implanted cadmium telluride // *J. Electrochem. Soc.*, **127**(2), pp. 483-491 (1980).
- [7] 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).
- [8] Y.Y. Loginov, P.D. Brown, K. Durose, N. Thompson, A.A. Alnajjar, A. W. Brinkman, J. Woods. Transmission electron microscopic studies of n- and p-type doped CdTe // *J. Cryst. Growth.*, **117**, pp. 259-265 (1992).
- [9] 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).
- [10] 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).

Yu.Yu. Obedzynska, P.M. Fochuk, O.E. Panchuk

Electrical properties of CdTe:P single crystals at high temperatures

Chernivtsi National University,

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

High- and low-temperature Hall effect measurements on CdTe:P single crystals indicate acceptor influence of phosphorus atoms on electrical properties of CdTe in temperature region 77-1170 K. It witnesses of the presence of great number of P_{Te} acceptor point defects which are located at $\sim E_V + 0.05$ eV. Under Cd vapour pressure the sample's conductivity was of p-type up to 700 K, at $T > 940$ K it becomes into n-type. Above 770 K the electron density was lower than in undoped CdTe. Low-temperature electrical measurements confirmed high phosphorus solubility in CdTe. IR microscopy showed that phosphorus causes the elimination of precipitates which usually are present in undoped material as the second phase.