

УДК 546.48'242.66.046.516

ISSN 1729-4428

Ю.Ю. Обедзинська, П.М. Фочук, З.І. Захарук, І.М. Юрійчук, О.Е. Панчук
**Вплив Бісмуту на високотемпературні електричні властивості
CdTe в умовах насичення Кадмієм**

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

Вперше досліджено структуру точкових дефектів в монокристалах CdTe<Bi> методом високотемпературних вимірювань ефекту Холла під тиском пари Cd в температурному інтервалі 470-1170 К. В результаті проведених досліджень встановлено, що Bi в CdTe виявляє при високих температурах донорну дію, утворюючи, правдоподібно, центри Bi_{Cd} .

Ключові слова: кадмій телурид, Бісмут, ефект Холла, власні та домішкові дефекти, висока температура.

Стаття постуила до редакції 29.07.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Монокристали CdTe застосовуються в техніці для виготовлення детекторів рентгенівського і γ -випромінювання та в області телекомунікацій. Для отримання придатних для цього напівізольюючих і фоточутливих кристалів власні акцепторні дефекти (переважно вакансії кадмію) повинні бути компенсовані шляхом впровадження донорів. Нещодавно в якості такої легуючої домішки був запропонований Бісмут.

Вияснення впливу Bi на електрофізичні властивості CdTe можливе при наявності достовірної інформації про зарядовий стан атомів домішки в кристалі. Отримання таких даних можливе при дослідженні електричних властивостей легованих кристалів в умовах високотемпературної рівноваги точкових дефектів (ВТРД), тобто при температурах вище ~ 670 К.

У літературі даних про легування CdTe Бісмутом досить мало. У роботі [1] представлено результати комплексних досліджень властивостей кристалів CdTe, легованих різними кількостями Bi (в роботі не вказано, чи під вмістом домішки мається на увазі реальна концентрація домішки в зразку, чи лише її початкова концентрація в розплаві перед вирощуванням кристалу). При концентрації домішки вищій чи рівній 1×10^{18} ат/см³ в зразках були присутні преципітати Bi або $Bi_{1.8-2.3}Te$. Електричні дослідження свідчили про те, що провідність матеріалу визначається домішковим точковим дефектом (ТД) Bi_{Cd} . В той же час автори стверджують, що при нижчих концентраціях Bi в спектрах фотолюмінесценції і у провідності

домінують акцепторні дефекти Bi_{Te} , тобто йдеться про можливу амфотерну поведінку Bi в залежності від його концентрації. У роботі [2] різними методами вивчалися енергетичні рівні, які утворюють домішкові дефекти в кристалах CdTe<Bi>. Виявлено два центри, що пов'язані з легуванням кристалів CdTe Бісмутом. Перший – це глибокий донорний рівень, розташований на 0.71 eV вище стелі валентної зони і присутній тільки при низьких концентраціях легуючої домішки. Другий – це акцепторний центр, який розташований на 0.3 eV вище валентної зони і приписується ТД Bi_{Te} . Він присутній тільки при високих концентраціях легуючої домішки. Таким чином, ситуація щодо поведінки Bi в CdTe неоднозначна навіть в роботах одних і тих же авторів.

Метою роботи було, вперше вимірюючи ефект Холла безпосередньо в умовах ВТРД, дослідити електричні властивості CdTe, легованого Bi, і промоделювати отримані результати на основі теорії квазіхімічних реакцій дефектоутворення (КХРД).

I. Методика експерименту

Монокристали, леговані Бісмутом, були вирощені методом Бріджмена. Зі злитку виготовлялися зразки для вимірювань за стандартною методикою. Контакти до них створювали дією електричного розряду, вварюючи тонкий вольфрамовий дріт у зразок.

Вимірювання високотемпературних електричних параметрів проводили за методикою, описаною в [3], в інтервалі температур 473-1173 К та тисків пари Cd від 10 до 3×10^5 Па. Похибка визначення концентрації

носіїв заряду не перевищувала 15-20 %.

Комп'ютерне моделювання структури ТД проводилось на основі розробленої для цього програми з урахуванням термодинамічних констант КХРД [4]. При цьому мінімальна кількість розчиненого Ві була на рівні $\sim 1 \times 10^{16}$ ат/см³.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Зразки CdTe<Ві> для вимірювань вирізалися з одного злитку, в якому початкова кількість домішки в розплаві (C_0) була 2.5×10^{18} ат/см³. Оскільки коефіцієнт сегрегації Ві в CdTe не встановлений, то розрахувати реальну концентрацію Бісмуту за рівнянням Пфанна не було можливим. Загалом вимірювання властивостей декількох зразків показали близькі результати, тому в цій статті наведені дані для зразка Ві1Сd.

Як видно з залежності рухливості носіїв заряду від температури (рис. 1), провідність зразка спочатку була зумовлена дірками ($\mu \approx 5-10$ см²/В·с) і майже не змінювалася до температури ~ 830 К. Ці значення близькі до рухливості дірок в нелегованому CdTe, яка зображена пунктирною лінією "h⁺" [4]. Вище температури ~ 830 К рухливість носіїв заряду почала зростати, правдоподібно, за рахунок біполярної провідності і при 970 К прийняла значення, що відповідають типовій електронній провідності. При охолодженні від високих температур в інтервалі 740-570 К провідність залишалася n-типу, але очікувано зростала з пониженням температури. При цьому

видно, що значення рухливості електронів є нижчими за відповідні величини для електронів в нелегованому матеріалі (лінія "e⁻" [5]).

Як видно із ізотерм концентрації електронів від тиску пари кадмію (P_{Cd}) на рис. 2, зміни як P_{Cd} , так і температури істотно впливають на $[e^-]$. Лінії залежностей при 870-1170 К лежать вище відповідних ізотерм для нелегованого кадмій телуриду, що свідчить про донорну поведінку Ві за цих умов: атоми домішки генерують додаткові електрони, збільшуючи концентрацію останніх. При 770 К залежності $[e^-]$ від P_{Cd} практично немає, спостерігається "поличка", яка зумовлена контрольованою провідністю матеріалу донором на рівні $\sim 1 \times 10^{16}$ ат/см³. Можна припустити, що така концентрація електронів відповідає реальній концентрації донорів в дослідженому зразку CdTe при цій температурі і тому не спостерігається залежності $[e^-]$ від P_{Cd} : за цих умов вміст електронів, генерованих іонізацією власних донорних дефектів нижче рівня $\sim 10^{16}$ см⁻³ (пунктирна лінія). При вищих значеннях P_{Cd} спостерігається зростання $[e^-]$ – тепер концентрація електронів визначається переважно власним, а не домішковим донором. Зі зростанням температури нахил залежності $[e^-]$ від P_{Cd} поступово зростає (дедалі більшу роль відіграє власний донор, але відчутній і вплив домішкового донора Ві). Тому при 870-1170 К нахил ізотерм становить 0.2-0.3 (для нелегованого матеріалу – 0.33). Таким чином, наведені дані свідчать, що основним точковим дефектом, який утворює Бісмут в досліджених зразках за цих умов, є Ві_{Cd}. Донорну дію Ві можна описати квазіхімічними рівняннями дефектоутворення (1-2) з урахуванням розчинення

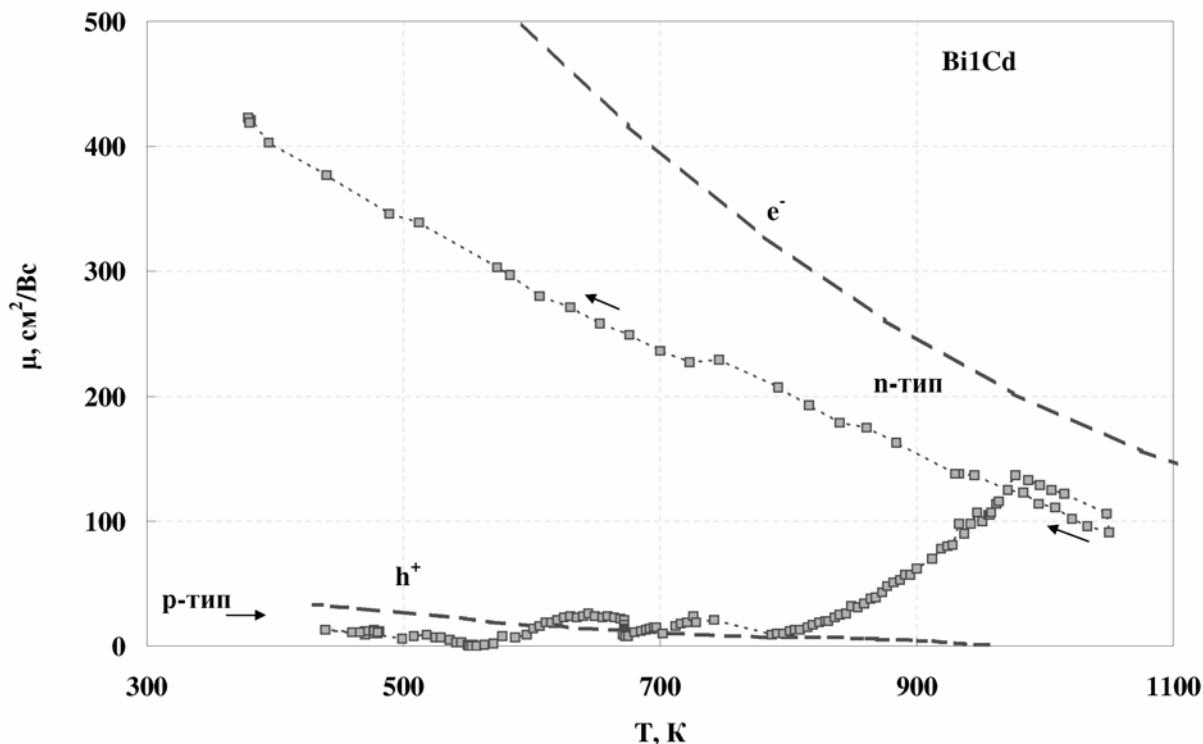


Рис. 1. Залежність рухливості носіїв заряду від температури для зразка Ві1Сd при $P_{Cd,max}$ для кожної температури (пунктирні лінії – рухливість електронів та дірок в нелегованому CdTe).

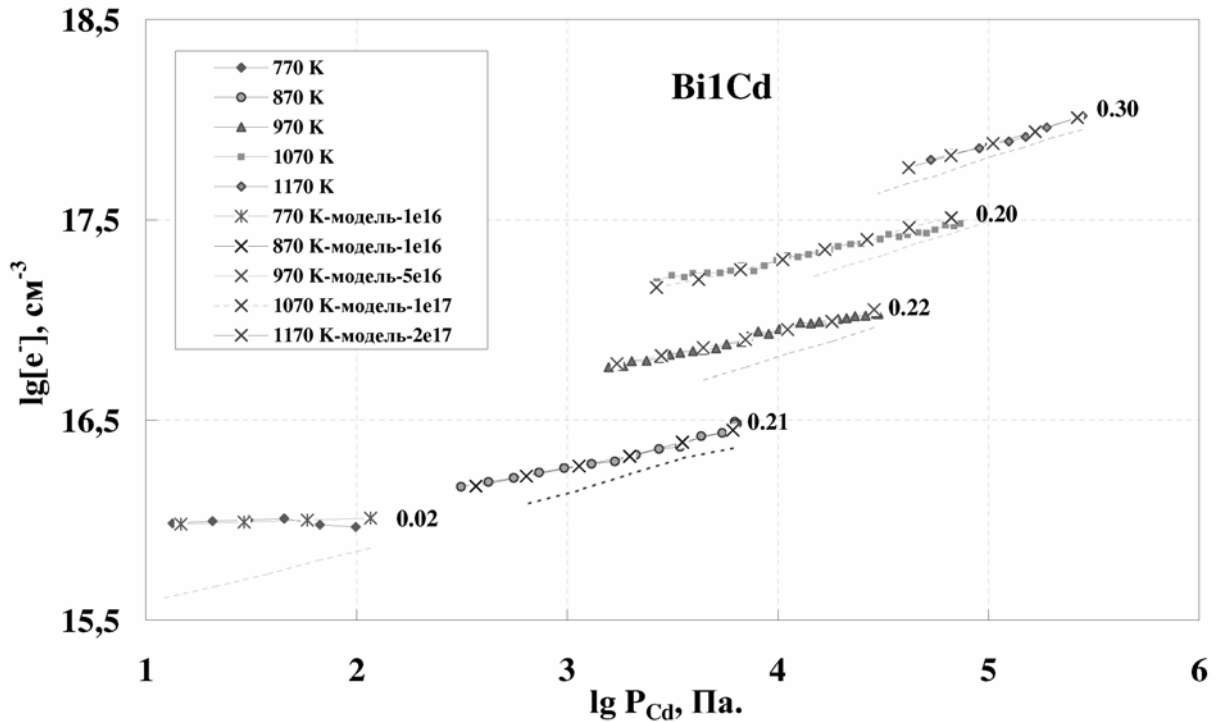
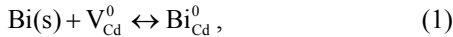


Рис. 2. Залежність концентрації електронів від тиску пари кадмію для зразка Bi1Cd при 770-1170 К (пунктирні лінії – $[e^-]$ у нелегованому CdTe при відповідних температурах; числа – нахил експериментальних ліній, „x” – моделювання з врахуванням зростання концентрації електрично активних центрів Bi_{Cd}^+ в кристалі).

преципітатів Bi(s):



Отримані експериментальні дані задовільно узгоджуються з модельованими значеннями для концентрації електронів для різних концентраціях домішки. Встановлено, що для вищих температур при моделюванні прийнятні такі значення концентрації домішки: при 870 К – 1×10^{16} , 970 К – 5×10^{16} , 1070 К – 1×10^{17} і 1170 К – 2×10^{17} ат/см³. Це означає, що зі зростанням температури розчинність домішки очікувано зростає, що приводить до посилення генерації електронів і збільшення концентрації останніх у порівнянні з нелегованим матеріалом. Однак слід відмітити, що перевищення $[e^-]$ в нелегованому матеріалі залежить від значення P_{Cd} : чим останнє нижче, тим перше більше, в результаті при максимальному P_{Cd} лінії для нелегованого та легованого матеріалу майже сходяться.

На рис. 3 зображена температурна залежність концентрації носіїв заряду. На початку вимірювань концентрація дірок була на рівні $\sim 10^{14}$ см³, при нагріванні вона поступово зростала і плавно перейшла (рис. 1) в електронний тип провідності. Збільшення концентрації електрично активних центрів Bi_{Cd}^+ в ґратці CdTe, а, отже, і посилення генерації електронів пояснюється розчиненням преципітатів Bi. Поступово концентрація Bi_{Cd}^+ стабілізується. При нагріванні вище ~ 750 К починає

відчуватися генерація власних донорів, внесок яких у загальну $[e^-]$ весь час зростає з температурою, а при $T \geq 830$ К стає домінуючим. Тому при вищих температурах концентрація електронів практично така ж, як і в нелегованому кадмій телуриді, а нахил залежності $lg[e^-] - 1000/T$ складає 0.8 eВ [5]. Можливе пояснення цьому було дано в коментарях до рис. 2. При охолодженні від високих температур $[e^-]$ спочатку спадає, а при $T < 640$ К залишається сталою на рівні $\sim 10^{16}$ ат/см³, що може відповідати реальній розчинності $[Bi_{Cd}^+]$ за цих умов. При цьому подальшого пониження вмісту електронів при охолодженні не відбувається, оскільки рухливість атомів Bi в ґратці заморожується приблизно при температурі ~ 640 К. Отримані експериментальні результати підтверджуються моделюванням. Видно, що нижче 770 К модельовані значення концентрації носіїв заряду вищі за експериментальні. Це могло б означати, що нижче цієї температури ще продовжується частковий розпад твердого розчину.

Висновки

1. Бісмут в досліджених зразках CdTe при високих температурах виявляє донорну дію, утворюючи, правдоподібно, центри Bi_{Cd}^+ , які в умовах високотемпературної рівноваги дефектів визначають концентрацію носіїв заряду в кристалі.
2. Аналіз ізотерм концентрації електронів як

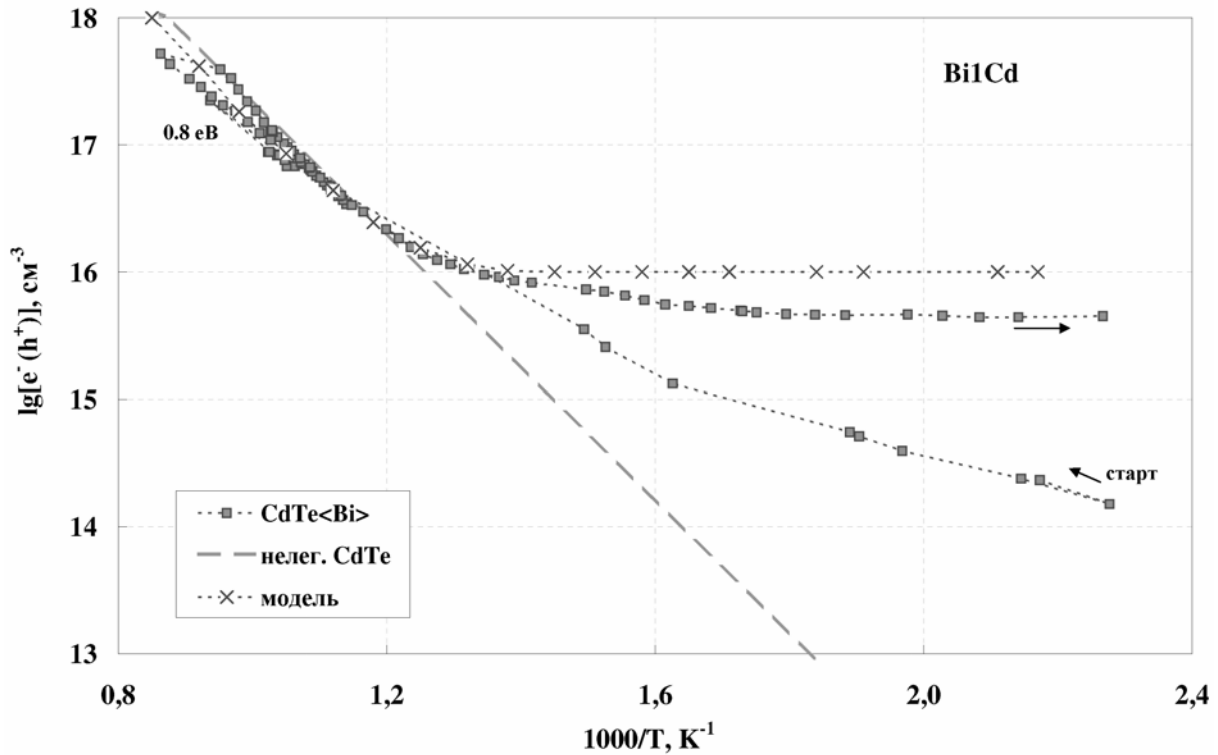


Рис. 3. Температурна залежність концентрації електронів в зразку Bi1Cd при $P_{Cd,max}$ для кожної окремої температури (пунктирна лінія – $[e^-]$ у нелегованому CdTe).

функцій тиску пари кадмію та ізобар як функцій температури пояснено зростанням розчинності Ві з підвищенням температури. При її пониженні вміст розчиненої в матриці домішки поступово зменшується, але не нижче рівня $\sim 1 \times 10^{16}$ ат/см³, при якому процеси розпаду твердого розчину Ві в CdTe заморожуються.

- Комп'ютерне моделювання спектру точкових дефектів дає значення концентрації електронів, які задовільно узгоджуються з експериментальними результатами, що підтверджує прийнятність розробленої моделі

поведінки Ві в CdTe.

Обедзинська Ю.Ю. – аспірант кафедри неорганічної хімії;
Фочук П.М. – д.х.н., професор, завідувач кафедри неорганічної хімії;
Захарук З.І. – ст. наук. співробітник кафедри фізики напівпровідників та наноструктур;
Юрійчук І.М. – ст. наук. співробітник кафедри фізики напівпровідників та наноструктур;
Панчук О.Е. – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії.

- [1] E. Saucedo, O. Martinez, C. M. Ruiz, O. Vigil-Galan, I. Benito, L. Fornaro, N. V. Sochinskii, E. Dieguez. Growth and properties of CdTe:Bi-doped crystals // *J. Cryst. Growth*, **291**, pp. 416-423 (2006).
- [2] E. Saucedo, C. M. Ruiz, V. Bermudez, E. Dieguez, E. Gombia, A. Zappettini, A. Baraldi, N. V. Sochinskii. Photoluminescence and photoconductivity in CdTe crystals doped with Bi // *J. Appl. Phys.*, **100**(10), pp. 104901-104906 (2006).
- [3] 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).
- [4] P. Fochuk, R. Grill, O. Panchuk. The nature of point defects in CdTe // *J. Electron. Mater.*, **35**(6), pp.1354-1359 (2006).
- [5] 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, Z. I. Zacharuk, I. M. Yuriychuk, O. E. Panchuk

Influence of Bi on the Electrical Properties of CdTe Under Cd Vapor Pressure

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

At first the experimental results of detailed Hall effect measurements at high-temperature defect equilibrium under Cd vapour pressure in CdTe<Bi> single crystals were performed. They indicate that at these conditions Bi forms in CdTe crystals Bi_{Cd} donor centres. The analysis of the free electron density temperature dependencies allows to conclude that an essential quantity of Bi-containing precipitates in the CdTe lattice exists. The study of high-temperature electrical properties in Bi-doped CdTe samples shows that the real electrical active Bi content in the investigated crystals is at some 700 K $\sim 1 \times 10^{16}$ at/cm³, whereas at higher temperatures point defect structure modelling indicates the possibility of the rise of electrical active Bi centers content due to partial dissolution of Bi precipitates in the crystal.