

© 2013 Левчук Є.В., Копач О.В., Канак А.І., Фочук П.М., Панчук О.Е.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

**ВПЛИВ АЛЮМІНІЮ НА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ CdTe**

*Ми виростили три злитки CdTe, легованого алюмінієм ( $[Al_o]=2\cdot10^{17}-2\cdot10^{19}$  ат./см<sup>3</sup>) і дослідили їх властивості методами вимірювання вольт-амперних характеристик, спектрів пропускання та ІЧ-мікроскопії. Встановлено залежності між концентрацією введеної домішки та питомим опором і величиною пропускання світла в ІЧ-області. Найбільшим пропусканням (~63 %) та питомим опором (до  $\sim8\times10^6$  Ом×см) володіли злитки з вмістом алюмінію в розплаві  $[Al_o]=5\times10^{18}$  ат./см<sup>3</sup>.*

**Ключові слова:** кадмій телурид, алюміній, легування, вольт-амперні характеристики, питомий опір.

**Вступ**

Серед напівпровідників, що вже давно знайшли широке застосування, значну роль відіграють сполуки типу  $A^2B^6$ , і CdTe серед них є однією з найбільш перспективних. Цьому сприяє можливість отримання кристалів як n-, так і р-типу з питомим опором в дуже широкому діапазоні – від  $10^{-2}$  до  $10^9$  Ом×см, прозорість в ІЧ-області, рекордні фоторефрактивні властивості, здатність детектувати іонізуючі випромінювання, ефективно перетворювати сонячну енергію в електричну та інше. У багатьох випадках, зокрема для використання CdTe як детекторного або фоторефрактивного матеріалу, питомий опір кристалів повинен бути дуже високий.

Алюміній є аналогом індію, який широко використовується для компенсації власних акцепторних дефектів – вакансій кадмію – при одержанні матеріалу з високим опором, мінімальним коефіцієнтом поглинання та хорошими детектуючими параметрами. Як і In, алюміній є донорною домішкою, а легований ним CdTe володіє n-типом провідності, про що свідчать результати експериментальних досліджень.

Інформації щодо вирощування кристалів CdTe:Al та вивчення їх властивостей у літературі надзвичайно мало. Н.Н. Колесніков вирощував кристали CZT за допомогою високотискового методу Бріджмена (HPVB) [1]. Провідність кристалів була р-типу за рахунок надлишку Te у вихідному складі. Надлишок компоненту усували відпалом під дією тиском пари Cd чи Zn, після чого опір кристалів зростав до  $5\times10^{10}$  Ом×см, однак рухливість електронів та час життя були досить малі. Введення домішки Al в кристал CZT з концентрацією  $2\times10^{18}$  ат./см<sup>3</sup> призвело до того, що отримані злитки на відстані 30 %

його довжини від початку кристалізації мали полікристалічну смугу із «компенсуючими» властивостями. Зменшення концентрації Al до  $7\times10^{17}$  ат./см<sup>3</sup> викликало утворення полікристалічної «компенсуючої» смуги ділянки у верхній частині злитка.

Методом сублімації при температурі 980 °С Д.І. Цюцюрою вирощено зразки CdTe:Al, які володіли питомим опором у діапазоні  $10^8-10^9$  Ом×см, з метою отримати матеріал n-типу провідності для дослідження впливу водню на оптичні та електричні характеристики матеріалу. Як наслідок, відбулося зростання електропровідності в гідрогенізованих зразках CdTe:Al, можливо, за рахунок вивільнення донорів з асоціатив типу А-центрів. Проте в жодній праці не вивчали електричні та оптичні властивості CdTe:Al в залежності від концентрації введеного в розплав алюмінію.

Оскільки легуванням алюмінієм можна отримати CdTe з високим питомим опором, що може бути використано для поліпшення технології отримання детекторного матеріалу, то нашим завданням було виростити кілька злитків CdTe:Al з концентрацією алюмінію в межах від  $2\times10^{17}$  до  $2\times10^{19}$  ат./см<sup>3</sup>, щоб дослідити його оптичні, електричні та структурні властивості і знайти область оптимальних меж легування.

**Експериментальна частина**

Монокристали CdTe, леговані алюмінієм, вирощені методом Бріджмена (вертикальний варіант). Для вирощування кристалів вже попередньо синтезований CdTe та алюміній взяті в таких співвідношеннях, щоб забезпечити початкову концентрацію алюмінію в розплаві, що дорівнює  $[Al_o]=2\times10^{17}$ ,  $5\times10^{18}$  і  $2\times10^{19}$  ат./см<sup>3</sup>. Мінімальна концентрація

( $2 \times 10^{17}$  ат./см<sup>3</sup>) вибрана з огляду на те, що саме при таких концентраціях індію можна легко отримати кристали з високим опором. Максимальна концентрація обмежена значенням  $2 \times 10^{19}$  ат./см<sup>3</sup>, оскільки при більшому вмісті домішки якість кристала різко зменшується.

Зразки вирізувалися з окремих шайб струнною різкою і шліфувалися/полірувалися абразивними порошками розміром зерна 10, 3, 1 або 0.3 мкм, а потім травилися дихроматним травником для усунення порушеного шару. Для вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) золоті контакти створювали нанесенням краплі розчину  $\text{HAuCl}_4$  на поверхню зразка і перевірялися за допомогою електронного вимірювача Keithley 617.

Оптичні спектри поглинання зразків знімалися на автоматизованому монохроматорі МДР-4 із дифракційною ґраткою 600 штрихів/мм та кремнієвим фотодетектором, струм з якого підсилювався перетворювачем струм-напруга ППТН-02 і надходив на цифровий вольтметр Keithley 195A.

### Результати та обговорення

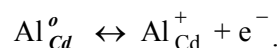
Отримані злитки за допомогою струнної різки розрізали на шайби, товщина яких коливалась в інтервалі від 2.5 до 3.5 мм (рис. 1).

З рис. 1 видно, що шайби верхньої частини злитка СТА1 містять 7 – 8 малих та

великих двійників/блоків, а початкової – 4 – 5, тобто структурна досконалість зменшується від початку до кінця злитка. В злитку СТА2 подібна тенденція також спостерігається, але, на відміну від СТА1, даний злиток більш структурно досконалий, про що свідчить наявність тільки 2 – 5 великих блоків. Кристал СТА3 мав великі та достатні для досліджень монокристалічні ділянки, але в центральній його частині була пора. З кожного злитка вирізано не менше 10 шайб.

Для кожного зразка проведено вимірювання вольт-амперних характеристик, що дозволило оцінити питомий опір зразка, оскільки останній є однією з визначальних його характеристик.

Атом алюмінію, маючи на останньому електронному шарі 3 електрони, поводить себе як донор, заміщуючи атоми кадмію в кристалічній ґратці  $\text{CdTe}$ :



Вимірюваннями ефекту Холла методом термозонду було встановлено, що практично всі зразки володіли n-типом провідності.

На рис. 2 – 4 наведено вольт-амперні залежності зразків  $\text{CdTe:Al}$  із  $[\text{Al}]_0 = 5 \times 10^{18}$  ат./см<sup>3</sup>, вирізаних із трьох різних частин злитка. Всі вимірювання проводилися при кімнатній температурі (23 – 25 °С).

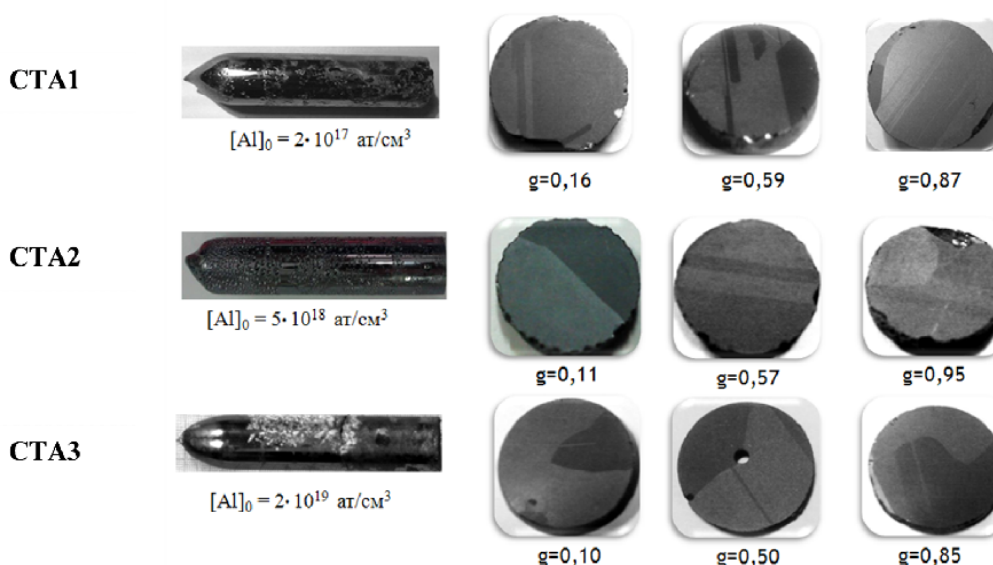
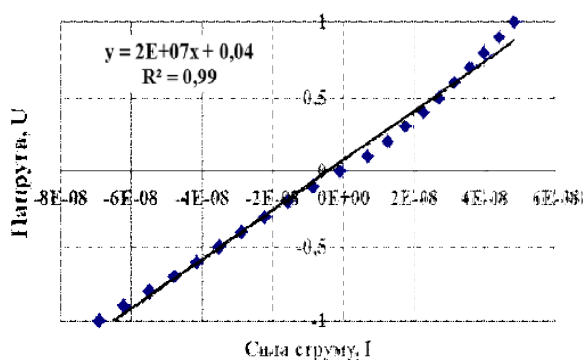
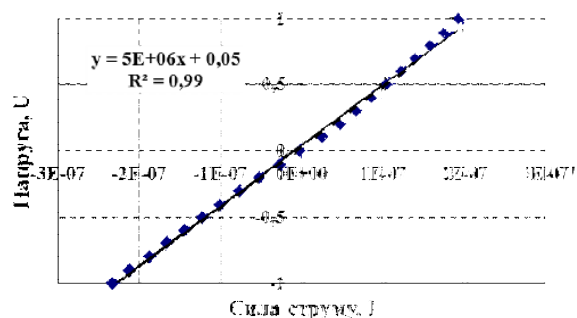
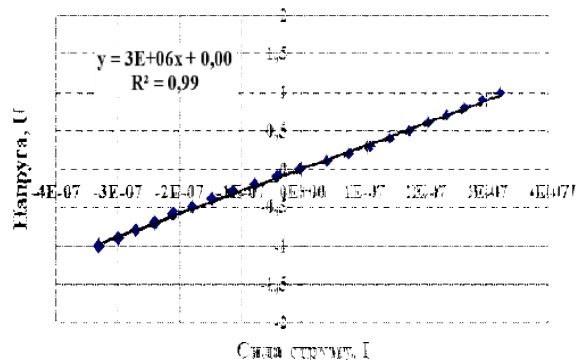


Рис. 1. Фотографії шайб з кристалів  $\text{CdTe:Al}$  з різним вмістом алюмінію в розплаві (СТА1 -  $2 \times 10^{17}$ , СТА2 -  $5 \times 10^{18}$  і СТА3 -  $2 \times 10^{19}$  ат./см<sup>3</sup>), вирізаних з трьох різних частин злитка (початок, середина, кінець); g – положення шайби у злитку (g=0 – початок кристала, g=1 – кінець кристала)

Рис. 2. ВАХ зразка, вирізаного із прикінцевої ділянки злитка ( $[Al]_0 = 5 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>,  $g = 0,97$ ).Рис. 3. ВАХ зразка, вирізаного із середини злитка ( $[Al]_0 = 5 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>,  $g = 0,57$ )Рис. 4. ВАХ зразка, вирізаного із початку злитка ( $[Al]_0 = 5 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> ( $g = 0,11$ ))

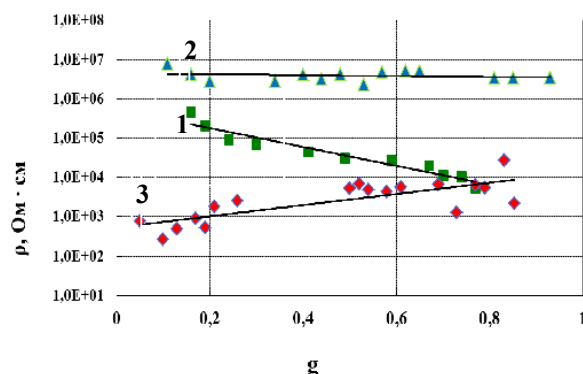
Золоті контакти, які наносилися перед вимірюванням, займали всю площу досліджуваної монокристалічної ділянки, для забезпечення достовірності результату. З нахилу цих залежностей визначали питомий опір зразка, враховуючи товщину зразка та площу перерізу.

Питомий опір зразків, зображених на рис. 2 – 4, становив  $3,5 \times 10^6$ ,  $4,5 \times 10^6$  та  $7,8 \times 10^6$  Ом·см відповідно, що свідчить про порівняно невисокий питомий опір матеріалу.

Для зразків, взятих із двох інших кристалів, питомий опір був дещо нижчий (для CdTe:Al із  $[Al]_0 = 2 \times 10^{17}$  ат/см<sup>3</sup> він знаходився в межах  $10^3$ – $10^5$  Ом·см), а опір

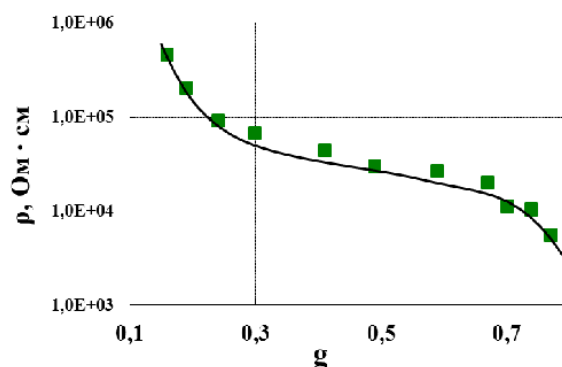
злитка із  $[Al]_0 = 2 \times 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup> був дуже малий –  $10^2$ – $10^3$  Ом·см.

Більш ясну картину дає залежність величини опору зразків кристалів від положення шайби в злитку, тобто від значення  $g$  (рис. 5).

Рис. 5. Залежність питомого опору зразків з усіх 3-х кристалів від їх положення в злитку  $g$ . 1 -  $[Al]_0 = 2 \times 10^{17}$ , 2 -  $5 \times 10^{18}$  і 3 -  $2 \times 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>.

З вищенаведеного графіка видно, що для слабодегованого CdTe ( $[Al]_0 = 2 \times 10^{17}$  ат/см<sup>3</sup>) питомий опір зменшувався від початку до кінця злитка, тобто найбільш високоомна ділянка злитка знаходилася на початку кристала. При збільшенні концентрації домішки до  $5 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> величина питомого опору кристала зростає, але вздовж злитка практично була постійною. Подальше підвищення рівня легування до  $[Al]_0 = 2 \times 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup> призводить до сильного зменшення питомого опору матеріалу, який від початку до кінця злитка зростає на порядок.

Для кристала CdTe:Al з  $[Al]_0 = 2 \times 10^{17}$  ат/см<sup>3</sup> проведено порівняння розподілу питомого опору вздовж злитка (рис. 6) із розподілом алюмінію в CdTe, поданих у статті [3] (рис. 7).

Рис. 6. Залежність питомого опору зразів від їх положення в кристалі CdTe:Al ( $[Al]_0 = 2 \times 10^{17}$  ат/см<sup>3</sup>)

Як видно з наведених нижче рисунків, вигляд кривих на обох графіках фактично

однаковий. Оскільки питомий опір при невеликому вмісті донорної домішки, як правило, прямо пропорційно залежить від її концентрації, то можна вважати, що результати, наведені в даній праці, практично збігаються з даними Л. Кучара [3].

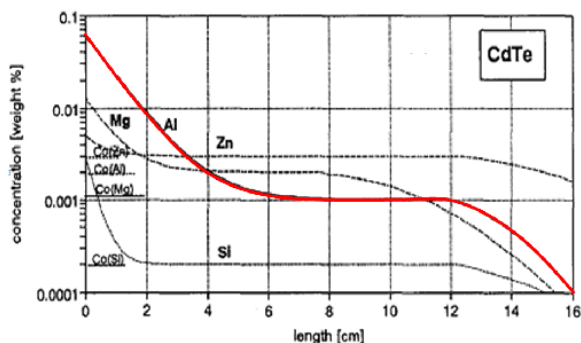


Рис. 7. Концентраційний профіль для різних легуючих домішок у CdTe [3].

Для частини вирізаних шайб на монокристалічній ділянці шайби було проведено вимірювання оптичних спектрів пропускання. Результати вимірювань зразків CdTe:Al із  $[Al]_0 = 5 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>, взятих із трьох різних частин злитка, наведені на рис. 8 – 10.

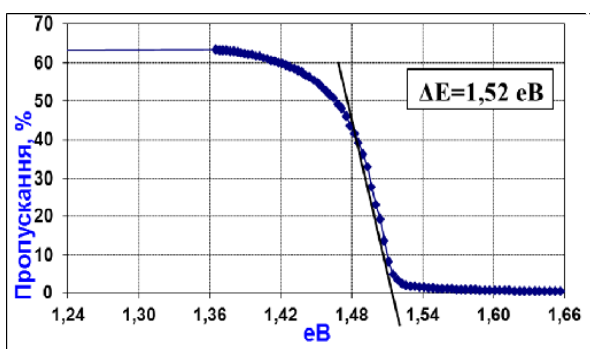


Рис. 8. Спектр пропускання зразка, вирізаного з початку злитка ( $[Al]_0 = 5 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>,  $g = 0,10$ )

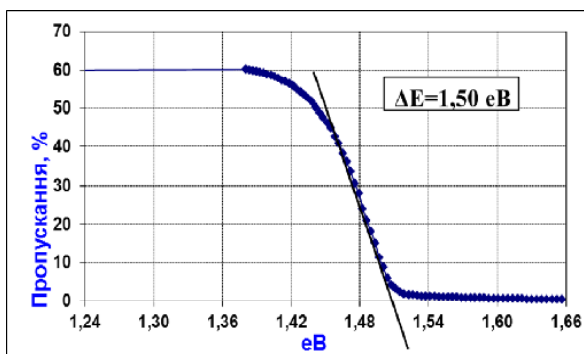


Рис. 9. Спектр пропускання зразка, вирізаного із середини злитка ( $[Al]_0 = 5 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>,  $g = 0,56$ )

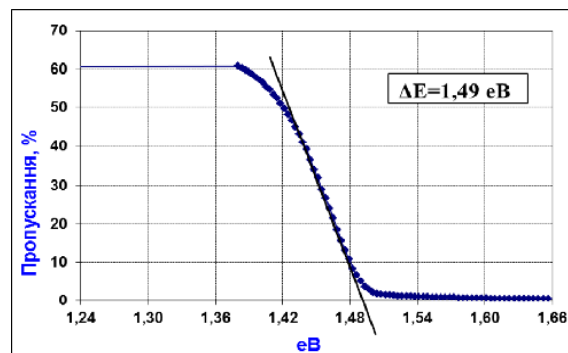


Рис. 10. Спектр пропускання зразка, вирізаного із середини злитка ( $[Al]_0 = 5 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>,  $g = 0,84$ )

Спектри пропускання дозволили визначити ширину забороненої зони, яка становила в середньому 1.5 еВ, що характерно для нелегованого CdTe при кімнатних температурах.

Коефіцієнт пропускання для всіх 3-х зразків даного злитка (63, 60, 60 %, початок, середина і кінець злитка відповідно) був досить високим і достатньо близьким до максимального. Аналогічна ситуація і в злитку CdTe із  $[Al]_0 = 2 \times 10^{17}$  ат/см<sup>3</sup> для шайб, взятих із трьох різних частин кристала, – 59, 55, 52 % відповідно, але тут зміна величини пропускання була виражена дещо більше.

З отриманих результатів можна припустити, що найбільш структурно досконала початкова частина злитка, на що вказує її вищий питомий опір та краще пропускання. Погіршення якості прикінцевої частини злитків могло бути зумовлене тим, що в процесі росту кристала відбувається концентрування неконтрольованих домішок, як правило, в кінці кристала.

Натомість прозорість злитка CdTe із  $[Al]_0 = 2 \times 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup> в ІЧ-діапазоні була низькою і коефіцієнт пропускання складав 36, 34, 31 % для зразків зі значенням  $g = 0.19, 0.49$  та  $0.95$ , відповідно. Причиною цього міг бути високий вміст легуючої домішки в об'ємі кристала, а також велика концентрація електронів, які були центрами розсіювання випромінювання.

Для всіх трьох кристалів було побудовано залежність коефіцієнта пропускання від фактора положення зразків у кристалі  $g$  (рис. 11). Отримані залежності підтверджують тенденцію до зменшення коефіцієнта пропускання зразків уздовж злитка від початку до його кінця для злитків із  $[Al]_0 = 2 \times 10^{17}$  та  $[Al]_0 = 5 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>. Для злитка із  $[Al]_0 = 2 \times 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>, на відміну від двох попередніх, значення

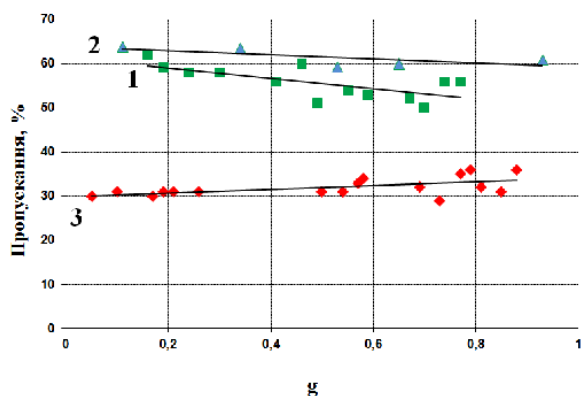


Рис.11. Залежність коефіцієнта пропускання зразків кристалів від фактора розміщення зразка в кристалі  $g$ .  
1 -  $[Al]_0 = 2 \times 10^{17}$ , 2 -  $5 \times 10^{18}$  і 3 -  $2 \times 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>

пропускання дещо зростає до кінця злитка, хоч і не так істотно. Результати досліджень кристалів CdTe:Al зведені в таблиці 1:

Таблиця 1  
Властивості шайб злитків CdTe:Al  
в залежності від  $g$

Зразок	$g$	$\rho$ , Ом×см	$\Delta E$ , еВ	Тип провідності
CdTe:Al $[Al]_0 = 2 \times 10^{17}$ ат/см <sup>3</sup>	0,87	$1 \times 10^4$	1,5	п-тип
	0,59	$3 \times 10^4$		
	0,16	$4 \times 10^4$		
CdTe:Al $[Al]_0 = 5 \times 10^{18}$ ат/см <sup>3</sup>	0,95	$3 \times 10^6$		
	0,57	$4 \times 10^6$		
	0,11	$8 \times 10^6$		
CdTe:Al $[Al]_0 = 2 \times 10^{19}$ ат/см <sup>3</sup>	0,85	$2 \times 10^3$		
	0,50	$5 \times 10^3$		
	0,10	$3 \times 10^2$		

### Висновки

- Електричні вимірювання зразків CdTe:Al показали, що всі зразки, виготовлені з трьох кристалів, володіють п-типом провідності. Причиною цього є донорна поведінка атомів алюмінію, які заміщують атоми кадмію в його підгратці.
- На основі досліджень електричних властивостей зразків CdTe:Al встановлено, що в залежності від ступеня легування, питомий опір знаходиться в межах від

$2 \times 10^2$  до  $8 \times 10^6$  Ом×см і по різному змінюється від початку до кінця злитка. Можливою причиною росту/падіння питомого опору можуть бути утворення асоціатив типу  $(Al_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-$  та явища самокомпенсації.

- Величина оптичного пропускання слаболегованих зразків становила 50-60 % та спадала від початку до кінця кристала, що свідчить про пониження структурної досконалості матеріалу. Водночас, пропускання найбільш сильно легованого кристала складало лише 30-35 %, що зумовлено наявністю великої кількості домішкових атомів та вільних електронів, що були центрами розсіювання випромінювання.
- Вимірюваннями спектрів пропускання зразків CdTe:Al визначено оптичну ширину забороненої зони отриманого матеріалу, яка становила  $\sim 1.51$  еВ і практично не змінювалася по довжині злитка.

### Список літератури

- Kolesnikov N.N. Crystal growth and characterization of doped CZT crystals / Kolesnikov N.N., Vesnovskii S.P., James R.B. et. al. // arXiv:cond-mat.j – 2001. – P. 9.
- Цюцюра Д.І. Вплив водню на оптичні та електричні властивості CdTe:Al і CdTe:Cl / Цюцюра Д.І., Пелешак Р.М., Пігур-Пастернак О.М. та ін. // Актуальні проблеми фізики, математики та інформатики. – 2009. – № 1. – С. 23 – 27.
- Kuchař L. Purification methods of Cd, Te and CdTe periodicity of segregation coefficients of admixtures / Kuchař L., Drápala J., Luňáček J. // J. Cryst. Growth. – 1996. – Vol. 161. – P. 94 – 103.
- Gangqiang Zha. Effect of surface treatments on the electrical and optical properties of CdZnTe single crystal / Gangqiang Zha, Wanqi Jie, Tingting Tan, Xiaoqin Wang // Nucl. Instr. Methods A. – 2006. – Vol. 566. – P. 495 – 499.

### Summary

**Levchuk E., Kopach O., Kanak A., Fochuk P., Panchuk O.**

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

### **THE INFLUENCE OF ALUMINUM ON THE PROPERTIES OF THE CRYSTAL OF CdTe**

We obtained 3 CdTe ingots, doped by aluminum ( $[Al_0] = 2 \times 10^{17} - 2 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$ ) and investigated them using current-voltage characteristics, IR transmittance spectroscopy and microscopy. The dependence between the introduced dopant concentration, resistivity and the magnitude of the IR transmission was established. The most transparent ( $\sim 63\%$ ) and high-resistivity (up to  $\sim 8 \times 10^6 \text{ Ohm} \times \text{cm}$ ) was the ingot with the aluminum concentration in the melt of  $5 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$ .

**Key words:** cadmium telluride, single crystal, Bridgman technique, aluminum doped, current-voltage characteristics, resistivity.