

САВИЦЬКИЙ А.В., ПЛАЩУК М.І., ПАРФЕНЮК О.А.,
УЛЬЯНИЦЬКИЙ К.С., БУРАЧЕК В.Р., КАДЕЛЬНИК Д.В.

РІВНОВАЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛІВ CdTe, ЛЕГОВАНИХ ЕЛЕМЕНТАМИ ГРУПИ ЗАЛІЗА

Досліджені електрофізичні характеристики монокристалів CdTe:Sc, Ti, V, Mn, Ni, одержаних методом Бріджмена. Концентрація домішки в розплаві була в межах 10^{18} - 10^{20} см⁻³. Домішка Sc приводить до одержання низькоомного матеріалу n-типу ($n \sim 10^{17}$ см⁻³). Атоми марганцю не проявляють електричної активності в CdTe. При легуванні Ti, V, Ni утворюється напівізолюючий матеріал. Пояснено особливості компенсації кристалів при легуванні Ti, V, Ni.

Протягом останніх років збільшується зацікавленість до телуриду кадмію у зв'язку з використанням його в оптоелектронній техніці, оскільки електрооптичний коефіцієнт CdTe більш, ніж у три рази вищий, як у сполук АШВV. Особливо інтенсивно досліджується високоомний телурид кадмію, легований такими домішками перехідних металів як Ti та V, завдяки виявленому в цих кристалах фоторефрактивному ефекту в ближній ІЧ-області спектру [1,2].

Проведені дослідження останніх років дозволили встановити існування ряду універсальних тенденцій у властивостях напівпровідників, легОВАНИХ домішками перехідних металів, у залежності від атомного номера Z домішки. Зокрема виявилось, що розміщення глибоких рівнів визначається "W-подібними" залежностями, єдиними для всіх матриць АШВVI і АШВV [3,4]. У формуванні цих тенденцій відіграє також помітну роль поле лігандів (взаємодія d-електронів домішкових атомів з валентними електронами матриці).

Завдяки власному магнітному моменту домішок, експериментальні дослідження проводились в основному магнітними, магнітооптичними та резонансними методами [1, 5, 6]. Однак, недостатньо вивчені рівноважні характеристики кристалів CdTe, легОВАНИХ домішками з незаповненими 3d-оболонками, в

залежності від технологічних умов отримання матеріалу, а також особливості механізмів компенсації. Частковому висвітленню цих питань і присвячена наша робота.

Методика досліджень і результати. Кристали були вирощені методом Бріджмена при малому тиску пари кадмію ($p_{Cd} \sim 0,02 \text{ атм}$), лише у випадку легування домішкою Mn тиск Cd контролювано змінювався в межах 0,02-2,0 атм. Використовувалися вихідні компоненти (Cd, Te) чистоти 99,9999. Синтезований матеріал додатково очищували методом вакуумної сублімації. Необхідну кількість домішки ($1 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) додавали у розплав матеріалу перед вирощуванням.

Дослідження електрофізичних властивостей кристалів проводили шляхом вимірювання температурних залежностей електропровідності σ та коефіцієнта Холла R_H в інтервалі температур 77-430К. Аналіз одержаних експериментальних результатів проводили на основі відомих формул для компенсованого напівпровідника.

Рівноважні характеристики зразків при 300К зведені в таблиці.

№ зразка	Тип домішки	Концентрація домішки $C_0, \text{ см}^{-3}$	Тип носіїв заряду	Концентрація носіїв, см^{-3}	Рухливість носіїв, $\text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Глибина залягання рівня ΔE , eВ
1	Sc	$8 \cdot 10^{18}$	N	$1,5 \cdot 10^{17}$	818	0,01
2	Sc	$5 \cdot 10^{19}$	N	$1,5 \cdot 10^{17}$	510	0,01
3	Mn	$1 \cdot 10^{18}$	n	$3,7 \cdot 10^7$	536	0,78
4	Mn	$1 \cdot 10^{19}$	p	$1,3 \cdot 10^{14}$	39	0,15
5	Mn	$1 \cdot 10^{19}$	n	$3,3 \cdot 10^{13}$	212	0,22
6	Mn	$1 \cdot 10^{20}$	p	$1,9 \cdot 10^8$	50	0,73
7	Mn	$1 \cdot 10^{20}$	n	$1,8 \cdot 10^{14}$	530	0,06
8	Ti	$1 \cdot 10^{18}$	n	$3,2 \cdot 10^7$	869	0,74
9	Ti	$1 \cdot 10^{19}$	n	$1,9 \cdot 10^9$	990	0,69
10	V	$2 \cdot 10^{18}$	n	$2,5 \cdot 10^8$	780	0,67
11	V	$1 \cdot 10^{19}$	n	$1,0 \cdot 10^7$	820	0,67
12	V	$1 \cdot 10^{19}$	n	$2,8 \cdot 10^8$	830	0,76
13	Ni	$1 \cdot 10^{18}$	p	$3,0 \cdot 10^8$	42	0,64
14	Ni	$5 \cdot 10^{18}$	n	$5,4 \cdot 10^7$	260	0,71
15	Ni	$1 \cdot 10^{19}$	p	$4,6 \cdot 10^7$	45	0,79

Скандій. Зразки CdTe:Sc були низькоомними ($\rho=5 \cdot 10^{-2}$ Ом·см) n-типу провідності. Концентрація носіїв складала $1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. В інтервалі температур 77-300К коефіцієнт Холла не залежав від температури. Це означає, що виснаження домішкових центрів, які відповідають за провідність, настає до азотних температур, що можливе при $\Delta E \leq 0,01$ eV.

Марганець. Кристали CdTe:Mn були вирощені методом Бріджмена в умовах різного тиску пари кадмію. Як видно з таблиці, телурид кадмію, легований марганцем, може бути як p- так і n-типу провідності і характеризуватися різним питомим опором.

Титан, ванадій, нікель. Легування телуриду кадмію цими домішками приводило до утворення напівізолюючого матеріалу як n- так і p-типу провідності. Повторне вимірювання електрофізичних параметрів при охолодженні від 420К до кімнатної температури показало, на відміну від нелегованого CdTe, значну термостабільність досліджуваних кристалів. Істотною особливістю досліджуваного матеріалу є те, що зміна концентрації домішки в досить широкому інтервалі не впливала на його електрофізичні характеристики. Глибина залягання робочих рівнів, що відповідають за рівноважну провідність, знаходилася в межах $E_v+(0,64-0,79)$ eV та $E_c-(0,67-0,74)$ eV.

Обговорення результатів. У вільному стані конфігурація зовнішніх електронних оболонок атомів перехідних металів, як правило, має вигляд $d^n s^2$. Замінюючи у ґратці CdTe катіон Cd (s^2), нейтральна домішка перехідного металу набуває конфігурації $Me^{2+}(d^n)$. Отже, вплив домішок елементів групи заліза на властивості кристалів CdTe визначається ступенем заповнення d-оболонки і специфікою взаємодії d-електронів з полем лігандів.

Властивості кристалів CdTe:Sc визначалися мілкими водневоподібними рівнями донорного типу. Оскільки при вирощуванні нелегованого CdTe у таких же технологічних умовах завжди одержується низькоомний матеріал p-типу провідності, можна вважати, що даний рівень зумовлений введеною домішкою Sc

(3d¹-електронами, оскільки електронна конфігурація зовнішніх оболонок для вільного атома Sc має вигляд 3d¹4s²). Підтвердженням цього є відсутність парамагнетизму домішкової системи CdTe:Sc, зв'язаного з незаповненою 3d-оболонкою [7].

З таблиці видно, що властивості кристалів CdTe:Mn залежать лише від технологічних умов одержання. В атомі Mn d-оболонка заповнена наполовину (конфігурація 3d⁵4s²), тому вклад обмінної взаємодії в енергію зв'язку електрона в цій оболонці буде досить значним, а енергія відриву перевищуватиме ширину забороненої зони. Через це енергетичний рівень Mn в CdTe знаходиться глибоко у валентній зоні, чим і викликана електрична неактивність іонів Mn [8].

При легуванні CdTe ванадієм, титаном і нікелем не помічено прямого зв'язку між концентрацією домішки і властивостями зразків, а також між типом домішки і відповідною енергією іонізації.

Питання, пов'язані з вивченням явищ компенсації у кристалах CdTe, легуваних елементами групи заліза, практично не розглядалися. Згідно з теоретичними розрахунками [3] та даними, одержаними при дослідженнях ЕПР [1,6,9], іони домішок можуть перебувати у зарядових станах Ti⁺², Ti⁺³; V⁺², V⁺³; Ni⁺², Ni⁺¹, утворюючи глибокі рівні в області середини забороненої зони. На думку деяких авторів, саме присутність у кристалах CdTe глибоких рівнів зумовлює їх високі опір. Однак, тоді мала б спостерігатись індивідуальність прояву домішки, що відсутнє. Причиною останнього може бути те, що певна частина дефектів Me_{Cd} може входити до складу асоціатів типу (D-A).

Телурид кадмію, як і інші сполуки АІІВІ, характеризується високим ступенем комплексоутворення. Досліджені кристали були вирощені при малому r_{Cd}, тому основними дефектами в них є власні дефекти (V_{Cd}) та іони домішки, які проявляють донорну дію (Ti, V). Імовірно припустити, що між цими дефектами відбувається взаємодія, яка приводить до утворення стійких комплексів типу (V_{Cd}-Me_{Cd}). Так як атоми нікелю у CdTe проявляють акцепторну

дію, вони можуть утворювати асоціати з неконтрольованими домішками донорного типу. Утворення комплексів у кристалах CdTe:Ni підтверджують дослідження, проведені методом ЕПР [9]. Утворенням нейтральних комплексів типу $(Ti^{+2}V^{-2})^*$ пояснюють напівізолюючий стан кристалів CdTe:Ti автори [10].

Висновки. Показано, що рівноважні характеристики кристалів CdTe, легованих домішками групи заліза, залежать від ступеня заповнення d-оболонки. Домішки V, Ti, Ni проявляють у ґратці CdTe компенсуючу і стабілізуючу дію. В процесах компенсації можуть брати участь як ізольовані атоми домішка, так і асоціати з їх участю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Schulz H.I., Kreissl J. Optical and EPR properties of Ti and V ions in CdTe // Optical Materials.-1995.-**4**.-P.202-209.
2. Behavior of hole and electron dominated photorefractive CdTe:V crystals under external continuous or periodic electric field/ Moison J, Gravey P., Martel G., Wolffer N., Aoudia A., Marfaing V. // Optical Materials.-1995.-**4**.-P.219-223.
3. Кикоин К.А. Электронные свойства примесей переходных металлов в полупроводниках.-М.: Энергоатомиздат,1991.-302с.
4. Кикоин К.А., Курик И.Г., Мельничук С.В. Химические тенденции для глубоких уровней в полупроводниковых соединениях A^{II}B^{VI} // ФТП.-1990.-**24**,вып.3.-С.587-588.
5. A comparative electron paramagnetic resonance study of vanadium in p-type, semi-insulating and p-type CdTe / Bardeleben H.J., V.Mazoyer, X.Launay, Launay J.C. // Semicond. Sci. Techn.-1995.-**10**, N 2.-P.163-166.
6. Vanadium in CdTe: an electron-paramagnetic-resonance study / Christmann P., Meyer B.K., Kreissl J., Schwarz R., Benz K.W. //

- Phys.Rev.B (Condensed Matter).-1996.-**53**, N7.-P.3634-3637.
7. Бабий П.И., Гавалешко Н.П., Гнатенко Ю.П., Иванчук Р.Д., Савицкий А.В., Слынько В.В., Слынько Е.И. Состояние примесей 3d-элементов в теллуриде кадмия // Киев, 1983.- (Препр. / АН УССР, ИФ; №13).
 8. Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями / Под ред. В.И.Фистуля.-М.: Металлургия, 1987.-231с.
 9. Kaufmann U., Windscheif J., Brunthaler G. Identification of the isolated deep Ni acceptor in CdTe and ZnTe: comparison with isomorphous system // J. Phys. C: Solid State Phys.-1984.-**17**.-P.6169-6176.
 10. Изозлектронные примеси замещения Sc и Ti в CdTe / Бабий П.И., Слынько В.В., Гнатенко Ю.П., Букивский П.М., Илащук М.И., Парфенюк О.А. // ФТП.-1990.-**24**, вып.8.-С.1444-1448.

SUMMARY

SAVITSKY A.V., ILASHCHUK M.S., PARFENYUK O.A.,
ULYANITSKY K.S., BURACHEK V.R., KADEL'NYK D.V.

EQUILIBRIUM CHARACTERISTICS OF CdTe CRYSTALS ALLOYED WITH ELEMENTS FROM THE GROUP OF IRON

In the given paper the authors present the results of electrophysical characteristics of CdTe: Sc, Ti, V, Mn, Ni obtained using Bridgeman method. The impurity concentration in the melt was in the range of $1 \cdot 10^{18}$ - $1 \cdot 10^{20}$ cm⁻³. The Sc impurity leads to obtaining of lowresistant material of n-type ($n \sim 10^{17}$ cm⁻³). The atoms of Mn don't show the electric activity in CdTe. If we alloy the CdTe crystals with Ti, V, Ni we would obtain semiinsulating material. The peculiarities of crystal compensation while alloying with V, Ti and Ni were also investigated.