

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe З НАДЛИШКОМ ТЕЛУРУ

У температурному інтервалі 77÷420 К досліджено електричні властивості монокристалів CdTe+Te *n*-типу провідності з різним ступенем відхилення від стехіометрії. Виявлено домінування механізмів розсіяння на нейтральних та іонізованих донорах, у ролі яких можуть виступати точкові антиструктурні дефекти, зокрема, заміщення атома Cd атомом Te. У випадку максимального відхилення складу кристалів CdTe+Te від стехіометрії оцінка сумарної концентрації одно- і двохзарядних антиструктурних дефектів збігається з літературними даними відносно величини високотемпературної ($T > 1100$ К) концентрації вакансій кадмію.

In the temperature range 77÷420K electrical properties of CdTe+Te single crystals with *n*-type conductivity and different degree of the non-stoichiometry are investigated. It is revealed the scattering mechanisms domination of the ionized and neutral donors, connected with the antisite defects (*AD*) - atom Te on the Cd site. In the case of the maximum non-stoichiometry of the CdTe+Te crystals estimation of the summery singly and doubly charged *AD* concentration coincides with the literature data concerned of the high-temperature ($T > 1100$ K) cadmium vacancies one.

У монографії [1] розглянута кристало-хімічна модель телуриду кадмію, в якій основним дефектом для всієї області гомогенності є дефект Френкеля в підгратці кадмію, і, отже, міжвузлові атоми Cd (Cd_i) визначають *n*-, а вакансії Cd (V_{Cd}) – *p*-тип провідності сполуки. В останні роки цю модель суттєво доповнено. Наприклад, у [2,3] показано, що на стороні, збагаченій кадмієм, поряд з електрично активними донорами Cd_i існують нейтральні донори-вакансії телуру (V_{Te}), концентрація яких на два порядки вища. Така ж кількісна невідповідність між концентраціями електрично активних акцепторів і V_{Cd} спостерігалась і на стороні, збагаченій телуром [2]. Однак, якщо електричні властивості CdTe при відхиленні стехіометрії в бік надлишку Cd в повній мірі пояснюються на основі моделей точкових дефектів, то в кристалах CdTe+Te передбачається можливість утворення асоціатів [2]. Крім того, залишаються невизначеними не тільки механізми комплексоутворення, але й природа електронної провідності при насиченні CdTe телуром, оскільки найбільш імовірні в цьому випадку дефекти (V_{Cd} , міжвузлові атоми Te (Te_i), асоціати типу $V_{Cd}-D$, де *D* - фонова донорна домішка) є акцепторами.

Як показано в роботах [4-8], функції донорів в *n*-CdTe+Te можуть виконувати антиструктурні

дефекти (АСД) типу Te_{Cd} (атом Te заміщує атом Cd). У залежності від зарядового стану АСД утворюються рівні різної глибини (таблиця 1).

Метою даної роботи є вивчення взаємозв'язку дефектної структури типу АСД та електричних властивостей монокристалів *n*-CdTe+Te. З практичної точки зору таке дослідження також представляє інтерес, враховуючи широке застосування нестехіометричного джерела CdTe+Te при вирощуванні монокристалів *n*-типу провідності для спектрометричних детекторів γ -випромінювання [9].

Таблиця 1. Енергії іонізації донорних станів в кристалах *n*-CdTe+Te.

E_D , eV	Метод визначення	Темпер. інтервал, К	Джерело	Інтер- претація
0,013	по енергії зв'язку екс.	4,5	[7,8]	Te^+_{Cd}
0,005	по енергії зв'язку екс.	4,5	[7,8]	Te^0_{Cd}
0,006	по ефекту Хола	77÷250	дана робота	Te^0_{Cd}
0,014	по ефекту Хола	77÷250	дана робота	Te^+_{Cd}
0,036	по ефекту Хола	250÷420	[7] і дана робота	Te^{2+}_{Cd}

Методика експерименту.

Монокристали CdTe зі складом, близьким до стехіометричного, отримували вертикальним методом Бріджмена при тиску пари телуру, рівному рівноважному тиску над розплавом у конгруентній точці плавлення. Насичення монокристалів телуrom проводили при їх кристалізації з газової фази (ГФ) при надлишковому p_{Te_2} . Використано модифікований динамічний метод Пайпера і Поліша [8] та статичний метод сублімації синтезованого порошку CdTe з гарячої

Таблиця 2. Електрофізичні характеристики зразків n-CdTe+Te при 300 К.

Група зразків	Метод отримання	P_{Te_2} , Па	Конц. електронів n , $см^{-3}$	Рухл. μ , $см^2/(В\cdot с)$
1	Бріджмена (розплав)	$\sim 4 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{14}$	900-1000
2	Динамічний (ГФ)	$\sim 10^2$	$\sim 10^{14}$	500-700
3	Статичний (ГФ)	$> 10^4$	$\sim 10^{14}$	100-150

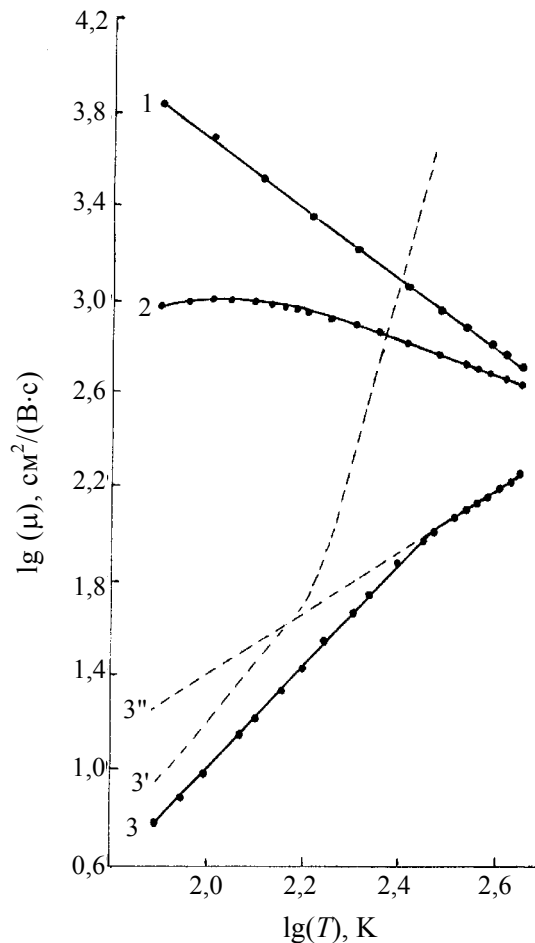


Рис.1. Експериментальні залежності рухливості електронів від температури. Нумерація кривих - згідно з таблицею 2. Для зразків групи 3 внесок розсіяння на нейтральних (3') та іонізованих (3'') дефектах показаний штриховою лінією.

(1200 К) в холодну (1100 К) зону. За технологічними умовами отримання та електричними параметрами досліджувані зразки можна розділити на 3 групи (таблиця 2). Ефективність утворення однозарядних АСД при насиченні кристалів телуrom контролювали за інтенсивністю екситонної лінії низькотемпературної фотолюмінесценції D^+ , X (1,5923 eV) [7,8].

Зразки для вимірювань ефекту Хола в інтервалі температур 77÷420 К представляли собою прямокутні бруски (1×2×8 мм³). Аналіз температурних залежностей рухливості μ проводили з використанням розрахункових формул і результатів роботи [10], де для n-CdTe показана можливість апроксимації

$$1/\mu = 1/\mu_L + 1/\mu_I + 1/\mu_0 + 1/\mu_S \quad (1)$$

Тут μ_L , μ_I , μ_0 , і μ_S - рухливості електронів при незалежному розсіянні на фонах, заряджених та нейтральних домішках, а також на неоднорідностях за Вайсбергом відповідно.

Результати та їх обговорення.

Зразки групи 1. Електричні властивості кристалів CdTe зі складом, близьким до стехіометричного, досліджені нами раніше в інтервалі температур 8÷420 К [3]. Для порівняння з іншим типом зразків на рис.1 показана частина залежності $\mu \sim T^\alpha$ ($\alpha = -1,6$). Дане значення α задовільно узгоджується з класичним механізмом розсіяння на коливаннях ґратки, при якому $\alpha = -1,5$.

Згідно з холівськими вимірюваннями [3], в таких кристалах в діапазоні температур 8÷50 К проявляється донорний рівень $E_D = 0,013$ eV, який може бути зв'язаний з міжвузловими атомами кадмію. Це значення близьке до енергії іонізації ізольованого водневоподібного донора в CdTe і збігається з величиною енергії іонізації дефекту Te_{Cd}^+ (таблиця 1). Проте досліджувані кристали CdTe+Te відрізняються від CdTe: по-перше, температурний діапазон спостереження рівня однозарядного АСД розширюється до ~ 160 К, і, подруге, в спектрах фотолюмінесценції обов'язково присутня лінія з максимумом 1,5923 eV при 4,5 К.

Зразки групи 2. Насичення CdTe телуrom з використанням динамічного методу зумовлює суттєве зменшення величини μ (таблиця 2), а також зміну її температурного ходу (рис.1, крива 2). В даному випадку немає необхідності в теоретичній обробці $\mu(T)$ згідно з виразом (1) і можна обмежитись якісним аналізом, якого дос-

татньо для визначення домінуючих механізмів розсіяння та кореляції між $\mu(T)$ і $R_H(T)$.

В інтервалі 77÷110 К μ слабо залежить від T , тобто спостерігається домінування механізму розсіяння на нейтральних дефектах N_0 . Оцінка концентрації за формулою Ерджінсоє дає значення $N_0 \sim 1,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис.2, крива 2''). При $T > 110$ К рухливість змінюється за законом $T^{(0,5-0,6)}$. Такі значення α характерні для механізму розсіяння, зв'язаного з наявністю потенціального рельєфу в зоні провідності (неоднорідності кристала за Вайсбергом, розміри яких менші від довжини вільного пробігу електрона). Аналіз залежності $R_H \sim T$ (рис.2, крива 2') показує наявність лише мілких донорних рівнів Te_{Cd}^0 з $E_D = 0,006$ eV (таблиця 1), процес активації яких по мірі підвищення температури закінчується при $T \sim 260$ К (для $T > 260$ К не спостерігається залежності $n \sim T$).

Отже, отримано матеріал з неоднорідностями, електричні властивості якого визначаються нейтральними дефектами Te_{Cd}^0 .

Зразки групи 3. Згідно з таблицею 2, сильно насичений телуrom CdTe характеризується аномально низькими значеннями рухливості. Температурний хід μ при $T > 300$ К (рис.1, крива 3) відповідає закону $T^{1,5}$, що засвідчує домінуючий вплив механізму розсіяння на заряджених центрах. Дійсно, залежність $R_H \sim T$ (рис.2, крива 3') характеризується двома лінійними ділянками, зумовленими процесом іонізації дефектів Te_{Cd}^+ та $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ з відповідними енергіями активації (див.табл.1). Необхідно зазначити, що в результаті суттєвої відмінності радіусів екранування електронами центрів Te_{Cd}^+ і $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ розрахунок за формулою Брукса-Херінга дає при 320 К число тільки однозарядних центрів розсіяння $N_F = 3,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При $T < 300$ К температурний хід рухливості крутіший, ніж за законом $T^{1,5}$, що можна пояснити впливом конкуруючого механізму розсіяння, природу якого необхідно визначити.

Врахування механізму розсіяння на фонах [10] показало, що внесок цього механізму незначний. За характером зміни кривої 3 (рис.1) видно, що при $T < 300$ К внесок розсіяння на неоднорідностях за Вайсбергом також незначний. Можна вважати, що в сильно насичених телуrom кристалах телуриду кадмію більш імовірно крупні утворення неоднорідностей (включень Te), віддалі між якими значно більша довжини вільного

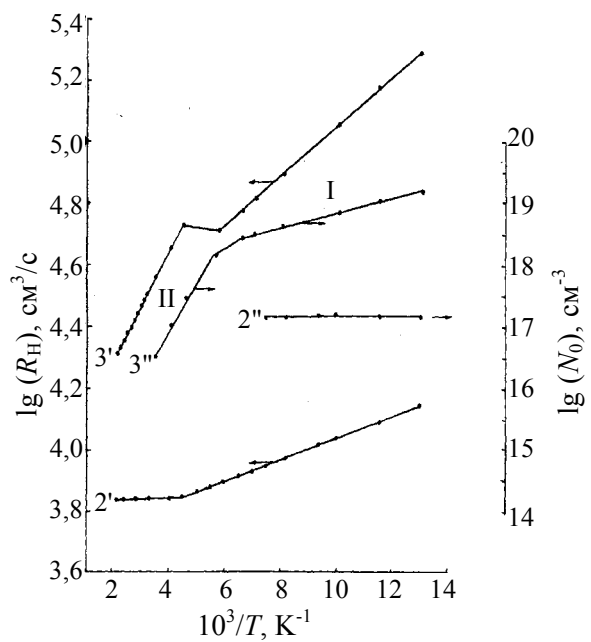


Рис.2. Температурні залежності постійної Хола (2', 3') та концентрації нейтральних дефектів (2'', 3'') для зразків груп 2 і 3.

пробігу електрона. Однак на значних віддальях між неоднорідностями розсіяння на них не суттєво.

Отже, в інтервалі 77÷300 К необхідно враховувати два основних механізми розсіяння: на іонізованих домішкових центрах і на нейтральних дефектах. Тоді вираз (1) спрощується:

$$1/\mu = 1/\mu_I + 1/\mu_0 \quad (2)$$

Експериментальні значення рухливості μ_0 для фіксованих значень T можна знайти шляхом її виділення з (2), визначаючи при цьому залежність $\mu_I(T)$ в інтервалі 77÷300 К екстраполяцією ділянки при $T > 300$ К (рис.1, крива 3''). Екстраполяційним значенням μ_I та μ_0 при 77 К відповідають концентрації $N_F = 2,76 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і $N_0 = 1,54 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Визначена в такий спосіб залежність $\mu_0 \sim T$ представлена на рис.1 (крива 3'), а залежність $N_0 \sim 10^3/T$ - на рис.2 (крива 3''). Температурна залежність N_0 має дві прямолінійні ділянки - низькотемпературну (I) та високотемпературну (II), за якими визначено відповідні значення (0,02 і 0,15 eV) енергії активації процесу зменшення N_0 по мірі підвищення T . Ділянка I найімовірніше зумовлена ефективним розморозуванням електронів на рівнях Te_{Cd}^+ , оскільки в даному температурному інтервалі концентрація однозарядних АСД практично не змінюється. Порівняно велике значення енергії активації на ділянці II можна було б пояснити дисоціацією

нейтральних комплексів, утворених з участю донорів і вакансій кадмію, але в цьому випадку необхідне обґрунтування можливості використання формули Ерджінся (для розрахунку N_0 при фіксованих значеннях T) відповідно до моделі розсіяння електронів на атомі водню.

Для оцінки сумарної концентрації $N_{\text{АСД}}$ приймаємо до уваги величину утворених при 77 К нейтральних точкових дефектів. Вона на порядок більша значення N_0 в точці переходу при $T \sim 170$ К. Якщо для визначеності вважати, що при 77 К виморожується 50% двозарядних АСД, то $N_{\text{АСД}} \sim (N_T + 2N_0)_{77\text{К}} = 5,84 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Це значення практично збігається з величиною генерованих V_{Cd} ($5,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), визначеною в [2] для кристалів CdTe+Te з максимальним відхиленням від стехіометрії. У зв'язку з цим справедливий висновок, що вказана в літературі невідповідність результатів електричних та фізико-хімічних досліджень кристалів CdTe+Te може бути зумовлена відмінністю температурних інтервалів вимірювань. Охолодження зразків від температури пікнометричних досліджень (вимірювань тиску пари Te₂ над кристалами при $\sim 800^\circ\text{C}$) до значно нижчих температур (при вимірюваннях ефекту Хола) може привести до утворення АСД, і, навпаки, високотемпературне прогрівання зразків - до їх зникнення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Nobel D. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride // Phil.Res.Repts. - 1959. - **14**, №4. - P.361-392.
2. Медведев С.А., Максимовский С.Н., Киселева К.В. и др. О природе точечных дефектов в нелегированном CdTe // Изв.АН СССР. Неорг. матер. - 1973. - **9**, №3. - С.356-360.
3. Савицкий А.В., Ткачук В.И., Ткачук П.Н. Электрические свойства экстрагированного теллурида кадмия // ФТП. - 1992. - **26**, вып.5. - С.952-955.
4. Мартынов В.Н., Кобелева С.П. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия // Кристаллография. - 1983. - **28**, №2. - С.394.
5. Матвеев О.А., Терентьев А.И. Самокомпенсация в CdTe(Cl) в условиях фазового равновесия кристалл-пар кадмия (теллура) // ФТП. - 1998. - **32**, №2. - С.159-163.
6. Brebric R.F., Fang Rei. CdTe.II. Defect chemistry // J.Phys.Chem.Sol. - 1996. - **57**, №4. - P.451-460.
7. Савицкий А.В., Ткачук П.Н., Чоботар В.И. и др. О механизме электронной проводимости низкотемпературных монокристаллов CdTe+Te // УФЖ. - 1990. - **35**, №8. - С.1251-1254.
8. Савицкий А.В., Ткачук П.Н., Чоботар В.И. и др. Экситонная фотолюминесценция и проводимость кристаллов теллурида кадмия с избытком теллура // Изв.АН СССР. Неорг.матер. - 1990. - **26**, вып.12. - С.2661-2663.
9. Zanio K. Semiconductors and Semimetals. - New York: Academic press, 1978.
10. Алексеенко М.В., Аркадьева Е.Н., Матвеев О.А. О влиянии неоднородностей на подвижность электронов в CdTe // ФТП. - 1970. - **4**, №2. - С.414-416.