УДК: 546.48’47’24:548.4

© 2013 Вержак Є., Петращак С., Фочук П., Панчук О.
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ CdTe:Br

*Методом Бріджмена вирощено монокристали CdTe, леговані бромом ([Br]=5*10^{19} ат/см^3). Методами зняття вольт-амперних характеристик при 300 К та вимірюванням ефекту Холла при високих температурах досліджено електричні властивості зразків. Встановлено, що концентрація електронів у зразках значно вища, ніж у нелегованому CdTe. Це свідчить про високий вміст брому в зразках та його добру розчинність. За допомогою інфрачервоної мікроскопії вивчено структурну досконаліть об’єму кристалів. У зразках практично відсутні окремі включення другої фази. Отримані результати пояснено в рамках теорії Крегера квазіхімічних реакцій між точковими дефектами.*

***Ключові слова**: монокристал, CdTe, бром, точкові дефекти, високотемпературні електричні вимірювання, ефект Холла, вольт-амперна характеристика, включення.*

Вступ

Літературних даних щодо досліджень оптичних і електричних властивостей об’ємних кристалів CdTe, легованих бромом, нами не знайдено. Є лише кілька праць, присвячених дифузії брому або спектрам фотолюмінесценції плівок CdTe:Br. Зокрема, Мальцбендером вивчалася дифузія брому в CdTe при 20-600 ^{0}C [1]. Зроблено висновок про складний характер дифузії домішки в CdTe, одначе не згадано про можливу природу точкових дефектів, створюваних Бромом у таких кристалах.

Оскільки поведінка брому в CdTe маловивчена, а при високих температурах властивості кристалів CdTe:Br взагалі не розглядалися, метою даної роботи було вивчення електричних властивостей кристалів CdTe, легованих бромом, в умовах високотемпературної рівноваги точкових дефектів під тиском пари кадмію. Крім того, потрібно було дослідити оптичні та електричні властивості зразків CdTe:Br при кімнатних температурах.

Методика експерименту

Монокристали CdTe:Br вирощували методом Бріджмена з Cd і Te чистотою 6N. Бром додавали до елементарних компонентів у вигляді солі $CdBr_2$. Концентрація брому, що вводилася в розплав, була достатньо високою і становила ~5*10^{19} ат/см^3. Такий значний вміст домішки дозволяв прогнозувати, що, як і у випадку з хлором, ми отримаємо матеріал з високим опором. Зразки виготовлялися за стандартною методикою, а високотемпературні вимірювання проводили під тиском пари кадмію [2]. Розподіл і розміри включень визначали на інфрачервоному мікроскопі з CCD-камерою (λ ~ 1 мкм) [3]. На установці МДР-23 вимірювали коефіцієнт пропускання матеріалу при кімнатних температурах в діапазоні від λ ~ 800 до 1100мкм.

Результати експерименту та їх обговорення

Всього було досліджено сім монокристалічних зразків CdTe, легованого бромом. У статті подано результати вивчення оптичних та електричних властивостей деяких зразків, властивості яких виявилися відтворюваними. Зразки вирізалися з різних частин злитка, щоб отримати зразки з різним вмістом брому. Очікувалось, що коефіцієнт розподілу брому, подібно до хлору, менший за одиницю і вміст брому зростатиме від початку до кінця злитка.

1. Вольт-амперні характеристики

На рис. 1 та 2 показані вольт-амперні характеристики двох зразків CdTe:Br, вирізаних з різних частин злитка. Фактор g показує положення зразка у злитку (g = 0 – початок злитка, g = 1 – прикінцева частина злитка). Обидва зразки високоомні, але опір зразка з більшим вмістом брому нижчий майже на 2 порядки. Можливою причиною є збільшення ступеня компенсації брому.

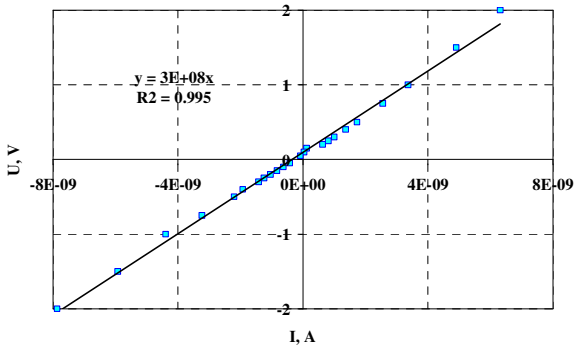

Рис. 1. Вольт-амперні характеристики зразка Br1 (20 ^{0}C, g = 0.6)

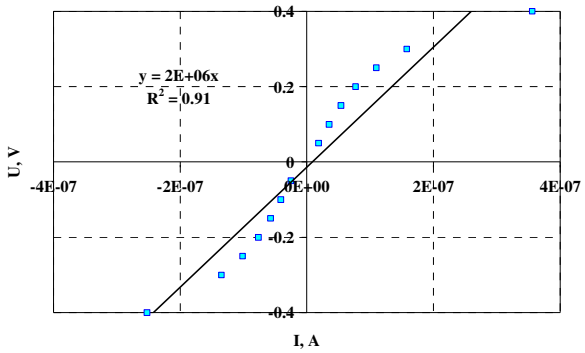

Рис. 2. Вольт-амперні характеристики зразка Br2 (20^0C, g = 0.8)

Запишемо квазіхімічні рівняння основних процесів утворення домінуючих точкових власних та домішкових дефектів, які відбуваються в наших кристалах, беручи до уваги той факт, що бром заміщує у підратці CdTe атоми телуру:

$$Cd^{o}_{Cd} + 2e^{-} \leftrightarrow Cd(v) + V^{2-}_{Cd} \quad (1)$$

$$Cd(v) \leftrightarrow Cd^{2+}_{i} + 2e^{-} \quad (2)$$

$$Cd(v) \leftrightarrow Cd^{o}_{Cd} + V^{2+}_{Te} + 2e^{-} \quad (3)$$

$$Br^{o}_{Te} \leftrightarrow Br^{+}_{Te} + e^{-} \quad (4)$$

$$Br^{+}_{Te} + V^{2-}_{Cd} \leftrightarrow (Br^{+}_{Te} V^{2-}_{Cd})^{-} \quad (5)$$

$$2Br^{+}_{Te} + V^{2-}_{Cd} \leftrightarrow (2Br^{+}_{Te} V^{2-}_{Cd})^{o} \quad (6)$$

Враховуючи дуже високу концентрацію брому в кристалі, слід зважати тільки на домішкові точкові дефекти (ТД): Br^{+}_{Te} і $(Br^{+}_{Te} V^{2-}_{Cd})^{-}$, оскільки їх вміст за кімнатних температур, для яких знімалися вольт-амперні характеристики, на кілька порядків перевищує вміст власних ТД – Cd^{2+}_{i}, V^{2+}_{Te}, V^{2-}_{Cd}.

Отримані з ВАХ значення опору зразків свідчать, що наші зразки високоомні, тому причиною низької концентрації електронів слід вважати явище домішкової самокомпенсації. У цьому випадку домішкові донорні ТД Br^{+}_{Te} компенсуються домішковими акцепторними ТД і апроксимоване рівняння електронейтральності набуває вигляду:

$$[Br^{+}_{Te}] = [(Br^{+}_{Te} V^{2-}_{Cd})^{-}]. \quad (7)$$

Оскільки концентрація електронів досить низька, це свідчить про високий ступінь самокомпенсації, що перевищує 99.999 %.

2. Інфрачервона мікроскопія

На рис. 3-4 показані фотографії кристалів CdTe:Br, зроблені на інфрачервоному (ІЧ) мікроскопі (на довжині хвилі – 1 мкм). Такий метод дослідження дозволяє вивчати структурну досконалість кристалів не тільки на поверхні, а й в об'ємі, оскільки CdTe прозорий для ІЧ-випромінювання. Насамперед, за допомогою ІЧ-зображень досліджують форму, розмір та розподіл вкраплень другої фази, які, на відміну від CdTe, непрозорий в цьому діапазоні випромінювання.

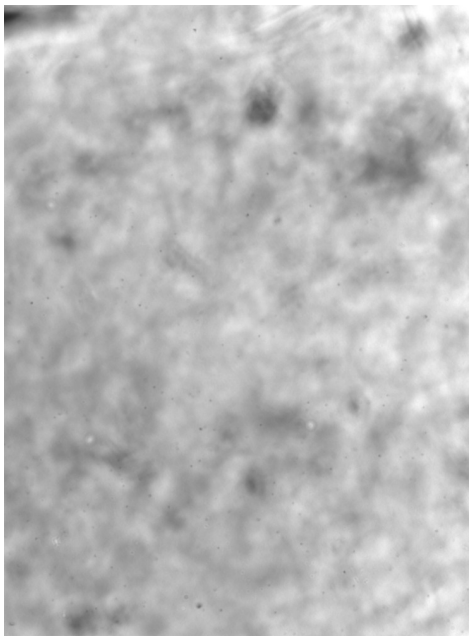

Рис. 3. ІЧ-зображення зразка Br2 (g = 0.08; збільшення – 10х)

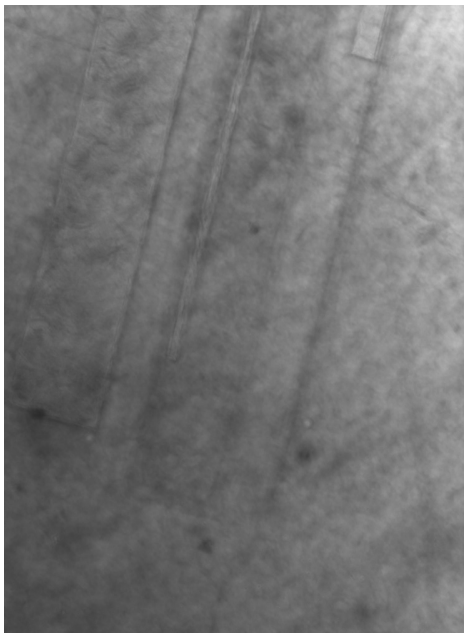

Рис. 4. ІЧ-зображення зразка Br3 (g = 0.37; збільшення – 4х)

Не зважаючи на високу концентрацію брому, яка вводилася в розплав ($5*10^{19}$ ат/см^3), на жодній з фотографій практично не видно окремих великих (> 1-2 мкм) вкраплень 2-ї фази. Однією з причин цього треба вважати високу розчинність брому в CdTe, що дещо несподівано, оскільки розчинність більшості домішок за кімнатної температури значно менша, ніж за високих температур.

3. Пропускання

Спектральна залежність коефіцієнта пропускання досліджуваних зразків має типовий для кадмій телуриду вигляд: майже повне поглинання випромінювання до λ<860-870 нм, далі різке зростання пропускання до λ < 940 – 950 нм з подальшим виходом практично на постійні значення. Самі значення коефіцієнта пропускання в області прозорості достатньо високі (> 60 %), що свідчить про високу структурну досконалість зразків. Це опосередковано також може вказувати на високу розчинність брому. В протилежному випадку значення коефіцієнта пропускання були б значно меншими.

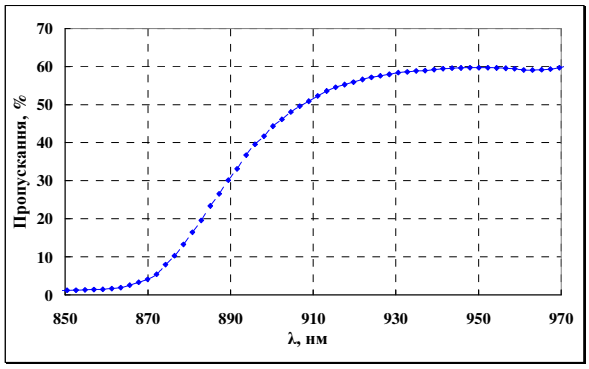

Рис. 5. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання зразка Br1 (20 ^{0}C, g = 0.6)

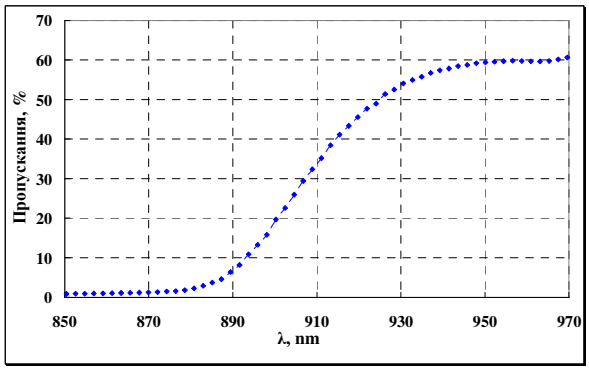

Рис. 6. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання зразка Br2 (20 ºC, g = 0.8)

4. Високотемпературні вимірювання ефекту Холла

Метод високотемпературних вимірювань ефекту Холла був використаний для вимірювання електричних параметрів зразків CdTe:Br як під тиском пари кадмію, так і під тиском пари телуру. Концентрацію брому в кристалі визначити не було змоги. Але, виходячи з кількості введеної в розплав домішки, а також результатів вимірів ВАХ, спектрів пропускання, ІЧ-мікроскопії та високотемпературних вимірювань ефекту Холла, це значення можна оцінити як ~10^{19} ат/см^3 (із поправкою на положення зразка в злитку).

Усі досліджені зразки спочатку проміряні під тиском пари кадмію. Оскільки експериментальна установка повністю комп'ютеризована, ми мали можливість вивчати часові залежності концентрації носіїв заряду, рухливості, питомої електропровідності дуже детально (як правило, вимірювання робилися через кожні 3 або 5 хвилин). Це дозволило зафіксувати практично кожну невелику зміну в електричній поведінці зразка.

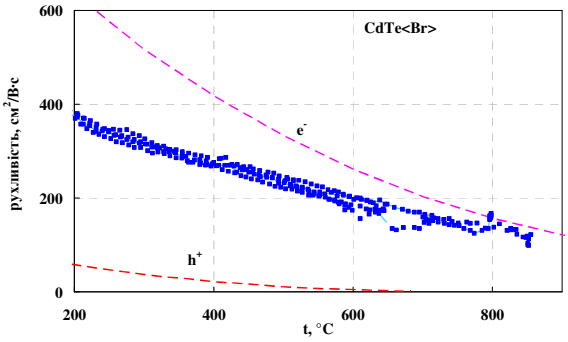

Рис. 7. Температурна залежність рухливості електронів у зразку Br6Cd під максимальним тиском пари кадмію; штрихові лінії – рухливість електронів (верхня лінія) та дірок (нижня лінія) в нелегованому CdTe (теоретичні розрахунки)

На рис. 7 показано зміну рухливості електронів в зразку Br6Cd під тиском пари кадмію. Особливістю цієї залежності є дещо нижчі значення рухливості електронів порівняно з нелегованим CdTe. Це може бути пов'язано з високим вмістом домішки і посиленням розсіювання на іонізованих домішкових ТД.

Вимірюваннями вольт-амперних характеристик встановлено, що досліджувані зразки CdTe:Br мали досить високий опір, тому на температурній залежності питомої електропровідності при відносно низьких темпе-

ратурах (~100 ºС) ми спостерігаємо (рис. 8) достатньо низькі значення, які при нагріванні зростають на кілька порядків.

Аналіз ходу кривих (рис. 8) дозволяє запропонувати таке: після старту експерименту (справа внизу на рисунку) з температури приблизно 80 ºС провідність зразка визначається внутрішньою рівновагою дефектів, коли між кристалом та оточуючою атмосферою рівноваги не існує (надто малі швидкості дифузії окремих точкових дефектів при масообміні тверда фаза – пара, яким можна знехтувати. Отже, провідність складає величини, які вже спостерігались на кривих ВАХ (рис. 2). На рис. 8 подальше нагрівання призводить лише до слабкого зростання питомої електропровідності за рахунок додаткової іонізації окремих власних точкових дефектів чи незначного руйнування внаслідок нагріву асоціатів типу A^-. І лише при наближенні до температури зразка в ~230 ºС починає «оживати» масообмін тверде – пара. Цей процес супроводжується масивним проникненням атомів кадмію в кристал з парової фази, що зумовлює процеси типу рівнянь КХРД (2, 3), відтак спостерігається заповнення атомами кадмію вакансій кадмію, в тому числі в асоціаті A^-. Останнє спричинює звільнення донорів Br^+_{Te} і провідність контролюється саме ними, тому не залежить від температури (горизонтальні ділянки на кривих рис. 8 вгорі). Оці лінії і характеризують досить точно концентрації донорів Br^+_{Te}, а саме (0.5 – 2) х 10^{19} ат/см^3, що цілком узгоджується зі введеною концентрацією введеної домішки.

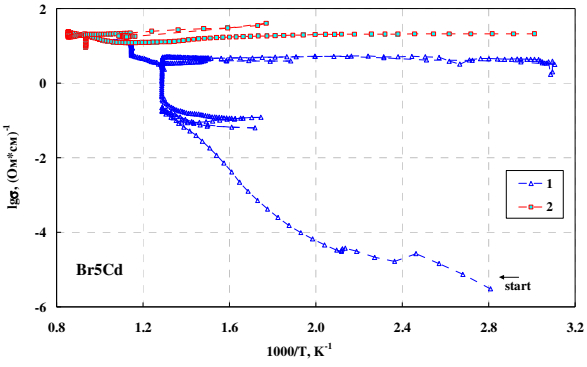

Рис. 8. Температурна залежність провідності в зразку Br5Cd під при постійному максимальному для кожної окремої температури значенні P_{Cd}. (1,2 – серії вимірів)

Важливу інформацію також можна взяти з ізотермічних залежностей концентрації носіїв заряду (рис. 9). На ньому чітко простежується донорна поведінка брому, оскільки концентрація електронів значно вища за відповідні значення для нелегованого CdTe (пунктирними лініями зображені залежності для нелегованого матеріалу).

При температурі 600 – 700 ºС ізотермічні залежності концентрації електронів описуються горизонтальною лінією, що відповідає контрольованій провідності матеріалу. Концентрація електронів, як правило, визначається концентрацією брому у зразку, якщо концентрація вакансій кадмію в матеріалі низька, а при високому вмісті домішки (особливо у випадку достатньо високого опору) – явищами самокомпенсації, тобто співвідношенням домішкових донорних ТД (Br^+_{Te}) та асоціатів $(Br^+_{Te}V^{2-}_{Cd})^-$ або $(2Br^+_{Te}V^{2-}_{Cd})^o$. Утворення даних дефектів зображено рівняннями 4 – 6.

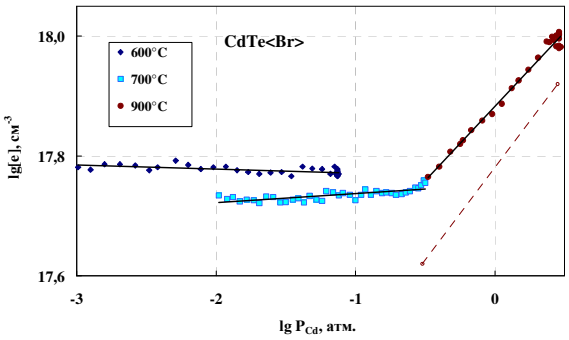

Рис. 9. Залежність концентрації електронів у зразку Br4 від тиску пари кадмію (пунктирна лінія – теоретичні розрахунки)

Ізотерми 600 та 700 °С (рис. 9) мають нульовий нахил, для них $[e^-]$ становить ~(5 – 6)*10^{17} ат/см^3 і постійна в достатньо широкому діапазоні тисків пари кадмію – від 0,001 до 0,1 атм. Збільшення тиску пари кадмію призводить до зростання концентрації міжвузлового кадмію, концентрація якого, одначе, відповідає значенням, які лежать під горизонтальною експериментальною лінією. Проте при дальшому зростанні тиску пари кадмію його значення стає співмірним з концентрацією електронів домішкового походження і на кривій для 700 °С спостерігаємо зростання загальної концентрації вільних електронів. Різниця в положенні горизон-

тальних ділянок ізотерм 600 та 700 °С спречинена різню стабільністю асоціатів $(Br^{+}_{Te}V^{2-}_{Cd})^{-}$ та $(2Br^{+}_{Te}V^{2-}_{Cd})^{o}$ в різних температурних інтервалах, що змінює умови самокомпенсації домішки.

У зразку Br5 концентрація електронів при високій температурі, як видно з рис. 10, вища, порівняно зі зразком Br4, тому вигляд і розташування ізотерм став іншим. Дещо нижчі значення вмісту e^{-} при 500 та 600 °С, порівняно зі зразком Br4, зумовлені меншим ступенем компенсації домішкових ТД при більшому вмісті домішки в кристалі. В цьому випадку апроксимоване рівняння електронейтральності має вигляд рівняння 7.

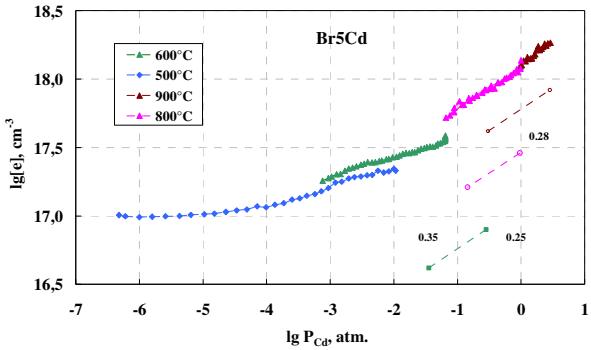

Рис. 10. Залежність концентрації електронів у зразку Br5 від тиску пари кадмію (пунктирні лінії – ізотерми концентрації електронів в нелегованому CdTe)

Концентрація електронів у таких випадках визначається наступним чином:

$$[e^{-}] = [Br^{+}_{Te}] - [(Br^{+}_{Te}V^{2-}_{Cd})^{-}]. \qquad (10)$$

Нахили ізотерм (γ) на рис. 10 не збігаються з теоретичним передбаченням ні для випадку повної самокомпенсації (рівн. 10), де γ повинно становити ½, ні для апроксимованого рівняння електронейтраьності, зображеного нижче рівнянням (γ = 0):

$$[e^{-}] = [Br^{+}_{Te}]. \qquad (11)$$

Очевидно, при такому високому вмісті домішки потрібно брати також до уваги рівняння 6 і розраховувати нахили з врахуванням одночасного існування в кристалі поряд з $(Br^{+}_{Te}V^{2-}_{Cd})^{-}$ значної кількості потрійних асоціатів $(2Br^{+}_{Te}V^{2-}_{Cd})^{o}$. Такий розрахунок достатньо складний і вимагає як знаходження нових констант рівноваги дефектів квазіхімічних рівнянь дефектоутворення, так і створення відповідних програм.

Щодо ізобаричних залежностей, то слід відмітити їх незалежність від температури, зумовлену високим вмістом домішки-брому (рис. 11).

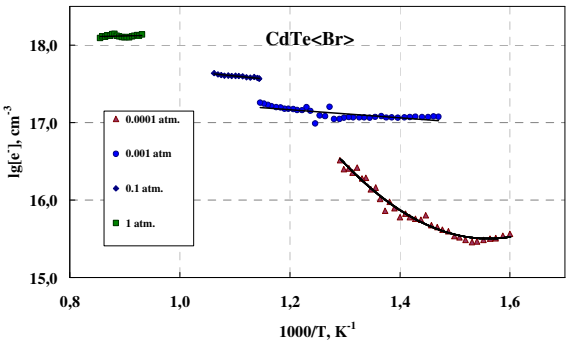

Рис. 11. Залежність концентрації електронів у зразку CdTe Br5 від температури при сталому тиску пари кадмію:
1 - 0.0001 атм., 2 - 0.001 атм., 3 - 0.1 атм., 4 - 1 атм.

Висновки

Для зразків CdTe, сильно легованих домішкою брому (концентрація у розплаві – $5*10^{19}$ ат/см^3), проведені за кімнатної температури дослідження електричних, оптичних та структурних властивостей. Як випливає з результатів високотемпературних вимірювань ефекту Холла, після вирощування з розплаву в кристал потрапила велика кількість брому, яка в умовах ВТРД спричинила значно вищі концентрації електронів порівняно з нелегованим CdTe. Крім того, у вирощеному матеріалі практично не було видно включень другої фази. Обидва ці факти свідчать про достатньо високу розчинність брому в кадмій телуриді. Низька початкова концентрація електронів зумовлена явищами самокомпенсації, які викликані практично рівним вмістом домішкових донорних та акцепторних точкових дефектів – $[Br^{+}_{Te}] = [(Br^{+}_{Te}V^{2-}_{Cd})^{-}]$. Водночас вимірювання в умовах високих температур (вище ~730ºС) свідчать (особливо при значеннях P_{Cd}, близьких до максимальних) про звільнення з асоціатів вільних донорів домішки, що дає можливість оцінити вміст останніх. Враховуючи наведені факти, можна прогнозувати, що CdTe, легований бромом, при встановленні оптимальної концентрації легуючої домішки може бути перспективним матеріалам для створення детекторів іонізуючого випромінювання,

оскільки (за відповідної стехіометрії) володіє високим опором та непоганою структурною досконалістю.

Подяка

Автори висловлюють свою вдячність за часткову фінансову підтримку УНТЦ у рамках гранту № 406.

Список літератури

1. Malzbender J., Jones E.D., Shaw N., Mullin J.B. The diffusion of bromine into CdTe // Mater. Sci. Forum - 1995. - Vol.182-184. - P.57-62.
2. Fochuk P., Grill R., Nakonechnyi I., Kopach O., Panchuk O., Verzhak Ye., Belas E., Bolotnikov A. E., Yang G. and James R. B. Point Defects in $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$:In Single Crystals // IEEE. Trans. Nucl. Sci. -2011. - Vol. 58, Issue 5. – P. 2346-2351.
3. Fochuk P., Grill R., Kopach O., Bolotnikov A. E., Belas E., Bugar M., Camarda G., Chan W., Cui Y., Hossain A., Kim K. H., Nakonechnyi I., Panchuk O., Yang G., James R. B. Elimination of Te Inclusions in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Crystals by Short-term Thermal Annealing // IEEE. Trans. Nucl. Sci. -2012. - Vol. 59, Issue 2. – P. 256 – 263.

Summary

CdTe:Br CRYSTAL PROPERTIES

Verzhak Ye., Petrashchak S., Fochuk P., Panchuk O.

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National Universityy

The CdTe:Br single crystals were grown by the Bridgman method. The bromine content in the melt was ~$5*10^{19}$ at/cm^3. Electrical properties of the samples by current-voltage characteristics at 300 K and Hall effect measurements at high temperatures were studied. The electron density in the samples was essentially higher than in undoped CdTe. This indicates on the high bromine content in the samples and its good solubility. Using infrared microscopy the structural perfection of the crystal volume was studied. The inclusions of the second phase were present in very few quantities. The results were discussed in the framework of the Krögers' quasichemical point defects theory.

Keywords: single crystal, CdTe, bromine, point defects, high-temperature electrical measurements, Hall effect, current-voltage characteristics, inclusions.