

УДК: 546.48'47'24:548.4

© Никонюк Є.С.<sup>1</sup>, Фочук П.М.<sup>2</sup>, Захарук З.І.<sup>2</sup>, Ковалець М.О.<sup>1</sup>, Панчук О.Е.<sup>2</sup>, 2014

<sup>1</sup>Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

## АСОЦІАТИВНА ДИФУЗІЯ ДОМІШКИ СРІБЛА В p-CdTe ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*На кристалах p-CdTe методами дифузійного насичення й електропольового легування зразків різного дефектно-домішкового складу встановлено, що при низьких температурах (20-150°C) домішка срібла вводиться в положенні міжвузлових іонів  $Ag_i^+$ ---компенсуючих донорів. При цьому домінують асоціативний механізм. Концентрація цих дефектів контролюється вмістом некомпенсованих акцепторів як у низькоомних, так і у високоомних кристалах. Як дифузійне, так і польове легування супроводжується збільшенням опору зразків на кілька порядків.*

**Ключові слова:** CdTe, дифузія, дрейф іонів, срібло.

### Вступ

Домішкові атоми срібла в кристалах телуриду кадмію є акцепторами в позиції заміщення ( $Ag_{Cd}$ ) і донорами, перебуваючи у міжвузлях ( $Ag_i$ ). Польове і дифузійне легування кристалів p-CdTe цією домішкою в області температур 20-150 °C супроводжується зменшенням концентрації дірок на кілька порядків, тобто при цьому вводяться компенсуючі донори в концентрації, співвимірній з концентрацією вільних носіїв у вихідному зразку [1]. Враховуючи факт сильної донорної компенсації та порівняно низьку енергію активації рухливості цих донорів ( $\epsilon_a=0.40$  еВ), природно було припустити, що маємо справу з міжвузловими іонами  $Ag_i$ .

Процес міжвузлової дифузії, як правило, ускладнюється входженням міжвузлових іонів у вакантні вузли ґратки (дисоціативний механізм) або утворенням стійких комплексів – асоціатив рухомих міжвузлових донорів з нерухомими акцепторами, які присутні у вихідному матеріалі (асоціативна дифузія). У літературі немає однозначності відносно положення енергетичних рівнів акцепторів  $Ag_{Cd}^-$  і  $V_{Cd}^-$ . Та оскільки домішка срібла в позиції заміщення створює достатньо мілкий енергетичний рівень, (розміщений при  $E_v + 0.11$  еВ [2] або при  $E_v + 0.24$  еВ [3]), то, незалежно від положення рівня  $V_{Cd}^-$  (при  $E_v + 0.05$  еВ [4] або при  $E_v + 0.40$  еВ [5]), процес дисоціативної дифузії не забезпечує експериментально спостережуване переміщення рівня Фермі до положення  $E_v + (0.35-0.50)$  еВ після легування [6]. Тобто у випадку реалізації дисоціативного механізму відповідаль-

на за зменшення концентрації вільних носіїв лише міжвузлова складова введеної домішки  $Ag_i$ . Тоді повна концентрація розчиненого срібла буде  $[Ag]_{zar}=[Ag_i^+]+[Ag_{Cd}^-]$  і повинна суттєво перевищувати концентрацію електрично активної міжвузлової компоненти.

Якщо домінуючий асоціативний механізм, то загальна концентрація розчиненої домішки містить  $[Ag_i^+]$  у вільному стані і в комплексах:  $[Ag_i]_{zar} = [Ag_i^+] + [(Ag_i^+ A^-)]$ , причому обидві форми - вільна і зв'язана – електрично активні. Оскільки в літературі немає даних про розчинність срібла в p-CdTe при достатньо низьких ( $\leq 200$  °C) температурах, то остаточну відповідь на питання про домінуючий механізм дифузії може дати тільки пряме визначення концентрації розчиненого срібла у зразках різного дефектно-домішкового складу.

### І. Розчинність срібла при 150 °C.

Експерименти з дифузійного насичення кристалів p-CdTe домішкою срібла проводилися при  $t=150$  °C протягом 65 годин з використанням радіоактивного ізотопу  $Ag^{110m}$ . Виявилось, що однорідний розподіл домішки по товщині зразка має місце після зняття поверхневого шару товщиною 100-150 мкм. Результати вимірювань разом з деякими характеристиками досліджуваних зразків наведені в таблиці 1.

Зразки 1-4 виготовлені з нелегованих кристалів p-CdTe, в яких р-тип провідності забезпечувався відносно мілкими акцепторами з енергіями іонізації 0,05 та 0,13 еВ. І тому в області 20-150 °C концентрація дірок практично не залежала від температури

Таблиця 1  
Розчинність срібла в різних зразках p-CdTe при t = 150 °C

№ зразка	$p_0, \text{см}^{-3}$ при 150 °C, до легування	$[\text{Ag}], \text{см}^{-3}$	$[\text{A}], \text{см}^{-3}$	$p, \text{см}^{-3}$ при 20 °C, після легування
1	$3.7 \times 10^{15}$	$4.6 \times 10^{15}$	$2 \times 10^{16}$	$5.1 \times 10^{13}$
2	$4.0 \times 10^{16}$	$8.3 \times 10^{16}$	$5 \times 10^{16}$	$7.4 \times 10^{12}$
3	$2.0 \times 10^{16}$	$1.9 \times 10^{16}$	$8 \times 10^{16}$	$3.2 \times 10^{13}$
4	$2.7 \times 10^{15}$	$2.7 \times 10^{15}$	$5 \times 10^{17}$	$1.2 \times 10^{13}$
5(CdTe-Ge)	$2 \times 10^{12}$	$8.5 \times 10^{15}$	$10^{17}$	$\sim 10^8$

і складала  $p_0=[A]-[D]$ , де  $[A]$  - концентрація акцепторів, що контролюють p-провідність,  $[D]$  - концентрація компенсуючих донорів. Наведені в Табл. 1 значення  $[A]$  встановлені з аналізу температурних залежностей концентрації дірок при низьких температурах ( $T=80-300 \text{ K}$ ).

З Табл. 1 видно, що зменшення концентрації дірок  $\Delta p=p_0-p=p_0$ , яке зумовлене дифузійним входженням домішки срібла, у зразках 3 і 4 збігається з  $[\text{Ag}]$ , а у зразках 1 та 2 дещо нижче від  $[\text{Ag}]$ . Це дозволяє віддати перевагу асоціативній дифузії та стверджувати, що  $[\text{Ag}]_{\text{зар}}=p_0=[A]-[D]$ . Про зразок 5, де p-провідність контролюється глибокими акцепторами ( $E_v+0,60\text{eV}$ ) і де  $[\text{Ag}] \gg p_0$ , мова піде пізніше.

## 2. Дрейфова рухливість іонів $\text{Ag}_i^+$ у зразках p-CdTe різного дефектно-домішкового складу.

При реалізації асоціативного механізму міграції домішки срібла можна очікувати наявності зв'язку між швидкістю міграції іонів  $\text{Ag}_i^+$  і концентрацією акцепторів  $\text{A}^-$ , які здатні утворювати асоціати з  $\text{Ag}_i^+$ . З використанням методики електропольового легування (ЕПЛ) [7] визначено ефективну рухливість іонів  $\text{Ag}_i^+$  і її температурну залежність (в області 20-150 °C) у зразках p-CdTe з різних технологічних партій.

Для реалізації цієї методики на один зі струмових контактів зразка висаджувався шар срібла з водного розчину  $\text{AgNO}_3$  (рис. 1). До зразка прикладалася постійна напруга (15 В), при цьому контакт з шаром  $\text{Ag}$  служив

анодом. Під дією електричного поля позитивні іони срібла  $\text{Ag}_i^+$  дрейфують від анода до катода. Оскільки іони  $\text{Ag}_i^+$  в p-CdTe є компенсуючими донорами, то на аноді формується високоомна область, яка переміщується до катода. Проходження переднього фронту цієї області через різні перерізи зразка фіксується потенціальними контактами 1, 2, 3 як початок наростання напруги. Знаючи розміри областей та тривалість переміщення фронту вздовж них, знаходимо спочатку дрейфову швидкість іонів  $\text{Ag}_i^+$ , а потім їх ефективну рухливість  $\mu_{\text{еф}}$ .

Виявилось, що значення  $\mu_{\text{еф}}$  добре відтворюються для зразків з однієї партії, але у зразках різного дефектно-домішкового складу - різні. На таких же зразках досліджувалася температурна залежність рухливості дірок, при цьому вибиралися лише зразки, в яких ця залежність добре описується розсіюванням на оптичних фонах та іонізованих домішках. Це дозволяло, з використанням співвідношення Матіссена:

$$(\mu_p)^{-1} = (\mu_p^I)^{-1} + (\mu_p^O)^{-1},$$

де  $\mu_p^O = 57[\exp(252/T) - 1]$  - рухливість дірок, лімітована розсіюванням на оптичних коливаннях ґратки [8], розрахувати рухливість дірок, лімітовану розсіюванням на іонізованих домішках ( $\mu_p^I$ ), при  $T=80 \text{ K}$ . Оскільки при цих температурах концентрація іонізованих центрів  $N_I=2[A]$ , то очевидно:  $\mu_p^I \sim [A]^{-1}$ . З іншого боку, в [6] для ефективної рухливості іонів  $\text{Ag}_i^+$ , у моделі асоціативної міграції, отримано:  $\mu_{\text{еф}} \sim [A]^{-1}$ . Отже, можна очікувати лінійної залежності між  $\mu_{\text{еф}}$  та  $\mu_p^I$ .

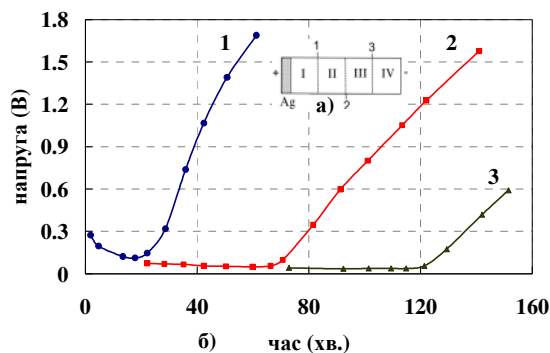


Рис. 1. Польове легування зразка p-CdTe домішкою срібла  $\text{Ag}_i$  при 80 °C:  
а) геометрія зразка і контактів; б) часові залежності напруг на різних ділянках зразка: 1 - ділянка I; 2 - ділянка II; 3 - ділянка III.

На рис. 2 нанесені експериментальні значення цих величин для різних зразків, в т.ч. і зразків Табл. 1. Видно, що при  $\mu_p^i < (6-8) \times 10^2 \text{ см}^2/(\text{Вс})$ , що відповідає  $[A^-] > 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , експериментальні точки близькі до розрахункових значень. Водночас для таких зразків (зокрема, зразків 3 і 4) концентрація розчиненого срібла добре збігається з концентрацією дірок у вихідному матеріалі. У зразках з відносно низькою концентрацією мілких акцепторів (у тому числі, у зразках 1 і 2) експериментальні значення  $\mu_{\text{эф}}$  суттєво відрізняються від розрахункових.

Відзначимо деякі причини таких відхилень. Зокрема, можливий прояв дисоціативної міграції у зразках з помітною концентрацією ізолюваних  $V_{\text{Cd}}$ . Але правдоподібніша ситуація, коли присутні глибокі акцептори з енергією іонізації, більшою за 0,15 еВ. У вихідних зразках такі центри слабо впливають на рухливість носіїв, оскільки перебувають у нейтральному стані. Але, переходячи в іонізований стан у процесі легування кристала компенсуючими донорами (рівень Фермі піднімається до  $E_v + 0,50 \text{ еВ}$ ), такі центри можуть суттєво збільшувати значення  $[A^-]$  і тим зменшувати  $\mu_{\text{эф}}$ .

Тепер проаналізуємо дані про розчинність Ag у зразку 5, єдиному, де  $[Ag] \gg p_0$ . Діркова провідність у цьому матеріалі (CdTe:Ge) контролюється глибокими акцепторами, рівні яких лежать при  $E_v + 0,60 \text{ еВ}$ . Концентрація таких акцепторів, визначена за вмістом домішки Ge у зразку [9], складає  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а ступінь компенсації -  $\sim 0,9$ , що дає:  $([A^-] - [D]) \cong 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Це значення добре узгоджується з  $[Ag]$  (Табл. 1).

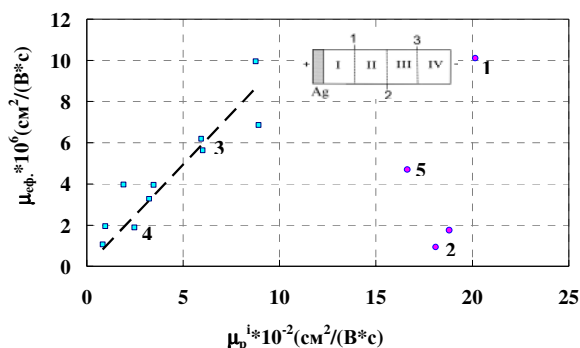


Рис. 2. Кореляція між ефективною рухливістю донорів  $\text{Ag}^+$  ( $\mu_{\text{эф}}$ ) при  $t=80 \text{ }^\circ\text{C}$  і рухливістю дірок, що лімітується розсіюванням на іонізованих центрах ( $\mu_p^i$ ), при  $T=80 \text{ К}$  (штрихова лінія – розрахунок).

## Висновки

1. Низькоконцентраційна високорухлива складова дифузійного потоку домішки Ag вводиться у кристали p-CdTe при низьких ( $t \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) температурах у вигляді іонізованих міжвузлових донорів, зменшуючи на кілька порядків концентрацію вільних носіїв.
2. Внесок асоціативного механізму в дифузії і дрейф міжвузлових донорів  $\text{Ag}_i^+$  при  $t \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$  визначальний. У «найчистіших» зразках потрібно враховувати й інші механізми, які обмежують рухливість домішкових іонів.
3. Розчинність низькоконцентраційної міжвузлової компоненти домішки Ag у кристалах p-CdTe при  $t \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$  контролюється вмістом некомпенсованих акцепторів у вихідному матеріалі.

## Література

1. Заячковский В.П., Ковалец М.А., Кучма Н.И., Никонюк Е.С., Троцюк Н.И. Донорное легирование кристаллов теллурида кадмия примесью серебра при низких температурах. Изв. вузов, Физика, 1986, №6, с. 113-115.
2. Molva E., Chamonal J.P., Pautrat T.J. Shallow acceptors in cadmium telluride. – Phys. Stat. Sol. (b), 1982, V 109, №2, p. 635-644.
3. Ризаханов М.А., Абрамов И.Я. Акцепторы +0.24 эВ в CdTe как центры равновесной и неравновесной примесной фотопроводимости // ФТП, 1981, Т.15, №5, с.1042-1044.
4. Lorenz M.R., Segall B. Shallow and deep acceptor states in CdTe. – Phys. Lett., 1963, V7, №1, p. 18-20.
5. Takebe T., Saraie T., Matsunami M. Detailed characterization of deep centers in CdTe photoionization and thermal ionization properties. – J. Appl. Phys., 1982, V53, №1, p. 457-469.
6. М.А. Ковалец, Е.С. Никонюк, Н.И. Кучма и др. Механизм миграции междоузельных ионов серебра в кристаллах p-CdTe. Деп. В УкрНИИИТИ № 2050 – Ук. 86. Деп.
7. В.П. Заячковский, М.А. Ковалец, Н.И. Кучма и др. Обоснование методики определения дрейфовой подвижности компенсирующих доноров в кристаллах p-CdTe. Деп. в УкрНИИИТИ № 1866 – Ук. 85. Деп.
8. Jamada S. On the electrical and optical

properties of p-type cadmium telluride crystals. – J. Phys. Soc. Japan, 1960, V.15, №2, p.1940-1944.

9. Е.С. Никонюк, О.Э. Панчук, А.В. Савицкий. Исследование поведения Ge в CdTe. Неорган. матер., 1977, т.13, №3, с.415-419.

### Summary

**Nykonyuk E.S.<sup>1</sup>, Fochuk P.M.<sup>2</sup>, Zacharuk Z.I.<sup>2</sup>, Kovalets M.O.<sup>1</sup>, Panchuk O.E.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>National University of Water Management and Nature Resources, Rivne, Ukraine

<sup>2</sup>Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine

### **ASSOCIATIVE DIFFUSION OF SILVER IMPURITIIY IN p-CdTe AT LOW TEMPERATURES**

p-CdTe crystal by the methods of diffusion saturation and electrical-field doping at 20-150 °C were investigated. It was established that in the sample of different defect-impurity composition the silver dopant introduce into the position of interstitial ions  $Ag_i^+$  -compensating donors. In this case the dominant mechanism is associative. The concentration of these defects is controlled by the content of uncompensated acceptors in both low- and high-resistivity crystals. Both diffusion and field doping is accompanied by an increase in the sample resistance by several orders.

**Keywords:** CdTe, diffusion, ion drift, silver.