

© Канак А.І., Фочук П.М. 2015

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe, ЛЕГОВАНИХ Al

Вертикальним методом Бріджмена вирошено серію з семи злитків CdTe:Al із концентраціями легуючої домішки в діапазоні 3×10^{17} ат/см³– 2×10^{19} ат/см³. Три злитки вирошено із стехіометричного розплаву та чотири із розплаву з додаванням 2 мас. % Te. Оцінено вплив надлишку Te на кристалічну структуру вирошених злитків та виміряно питомий опір вирошених кристалів, значення котрого коливались в діапазоні 10^4 - 10^7 Ом·см в залежності від [Al]₀. Методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-МС) визначено розподіл Al вздовж злитків CdTe та визначено ефективний коефіцієнт його розподілу ($K_{\text{ef. (Al)}}$), що складає 0,24 для злитка вирошеного з стехіометричного розплаву та 0,2 для злитка вирошеного із розплаву з надлишком Te.

Ключові слова: монокристал CdTe, Al, легування, ефективний коефіцієнт розподілу.

Вступ

На сьогодні CdTe продовжує залишатись одним із широко використовуваних напівпровідникових матеріалів для виробництва детекторів іонізуючого X- та γ-випромінювання. Такі детектори знаходять застосування в медицині [1], промисловості та в різноманітних галузях наукових досліджень [2]. Не зважаючи на значний обсяг вже проведеної експериментальної роботи та отриману велику базу інформації про властивості CdTe, на даний момент залишається не до кінця вирішеним питання технології вирощування структурно досконалого високоомного матеріалу ($\sim 10^8$ - 10^9 Ом·см) на основі CdTe, який є придатним для вище перелічених цілей. Одним із методів розв'язання цієї задачі є легування донорними домішками CdTe під час росту кристалів. Це дозволяє завдяки явищу самокомпенсації, при відповідних стехіометричних складах і концентраціях домішки досягти бажаного значення питомого опору. Яскравим прикладом цього є легування CdTe металами IIIA-підгрупи. В їхніх атомів на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться три валентних електрони (ns^2np^1), що спричинює проявлення донорних властивостей. Використання в якості допанта краще вивчені для випадку In та Ga і лише слабо для Tl [3-5]. Водночас дуже мало інформації в літературних джерелах є про використання Al як легуючої домішки та його поведінку в кристалах CdTe. В [6] автори наводять значення мілкового донорного рівня, утвореного заміщенням атомом алюмінію у вузлі кадмію Al_{Cd} на рівні E_c-0.02 eV, що є дуже близьким до рівня, що утворює In (0.01 eV) [7] Це дає підстави розглядати Al поряд з In як важливий допанта n-типу [8]. Перспективність легування

Al підтверджується також даними про отримання матеріалу з питомим опором $1,66 \times 10^8$ Ом·см та 3×10^9 Ом·см [9].

Розглядаючи вплив Al на електричні властивості кристалів CdTe, важливим дискусійним питанням сьогодні залишається розподіл Al як легуючої домішки вздовж злитків CdTe та його коефіцієнт сегрегації. Різні автори наводять дещо відмінні дані. Зокрема в ряді робіт [10-11] наводяться значення коефіцієнта розподілу >1, однак в [12] та недавній праці [13] автори наводять значення 0,5 (<1).

З огляду на великий інтерес до Al, як перспективної легуючої домішки n-типу та малу вивченість цього питання в літературі, метою цієї роботи було вирощення кристалів CdTe:Al з різним ступенем легування, дослідження їх вольт-амперних характеристик (ВАХ) та розподілу Al вздовж злитків CdTe.

Експериментальна частина

Вирощування монокристалів CdTe:Al відбувалось із попередньо синтезованого матеріалу з Cd та Te чистотою 6N. Високочистий алюміній як легуюча домішка (у вигляді дроту діаметром $2,75 \times 10^{-3}$ см) у відповідній кількості вносився разом із іншими матеріалами в ампулу перед синтезом. Синтез та вирощування відбувались в графітованих ампулах з високочистого кварцу із внутрішнім діаметром 18 мм.

Після завантаження матеріалу в ампулу вона вакуумувалась до 10^{-6} атм. та запаювалась. Синтез відбувався методом сплавляння у вертикальній печі. Після його завершення ампула встановлювалась в піч установки для вирощування кристалів вертикальним методом Бріджмена, схема

котрої зображена на рис.1. Далі здійснювався нагрів печі до температури 1120 °С, при якій проводилась ізотермічна витримка протягом 24 годин з метою гомогенізації розплаву та розподілу в ньому легуючої домішки. Після витримки ампула опускалась зі швидкістю 3 мм/год. Проходячи через точку в печі, де температура була меншою за температуру топлення CdTe, відбувалась напрямлена кристалізація злитка в ампулі. Після закінчення кристалізації і досягнення температури ампули близько 1000°С вмикалось програмне охолодження печі до температури приблизно 500 °С, а потім охолодження продовжувалось в режимі вимкненої печі. Після закінчення охолодження ампула виймалась з печі, з неї виймався злиток, різався на шайби, з яких вирізались монокристалічні ділянки прямокутної форми. Зразки піддавались шліфуванню та поліруванню на абразивному порошку послідовно із розміром зерна 10, 3, 1 та 0,5 мкм і протравлювались в дихроматному травнику, щоб усунути порушений шар. Підготовлені таким чином зразки використовувались для проведення ІЧ-просвічуючої мікроскопії та для вимірювання вольт-ампер-

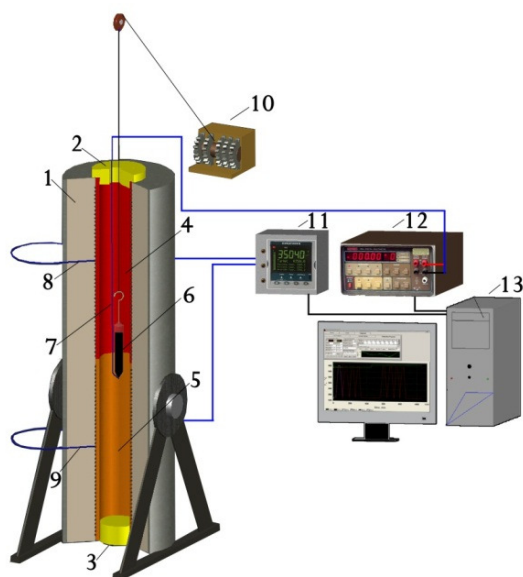


Рис. 1. Схема установки для вирощування монокристалів CdTe:Al вертикальним методом Бріджмена:
 1 – пічний блок; 2,3 – термоізолюючі корки;
 4 – верхня «гаряча» зона печі; 5 – нижня «холодна» зона печі; 6 – ампула із матеріалом;
 7 – термопара, контролююча температуру кінця ампули; 8,9 – регулюючі термодари зон печі;
 10 – механізм опускання ампули; 11 – прецизійний терморегулятор Eurotherm 3504; 12 – вольтметр універсальний цифровий Keithley 195A;
 13 – комп'ютер.

них характеристик (ВАХ). Для цього на паралельні сторони зразка наносились золоті контакти шляхом осадження золота із розчину $H[AuCl_4]$ і після цього проводились вимірювання.

Сегрегація Al досліджувалась шляхом визначення концентрації алюмінію ($[Al]_s$) методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-МС) в зразках вирізаних із різних частин злитка. Положення шайби в злитку описувалось її значенням «g» (весь злиток «g» =1). Отримавши концентрації домішки $[Al]_s$ експериментальним шляхом, ми здійснювали їх порівняння з введеною в розплав концентрацією алюмінію ($[Al]_0$) та будували графік в координатах $\lg([Al]_s/[Al]_0 - \lg(1-g))$ і беручи нахил лінії (а) визначали ефективний коефіцієнт розподілу Al (K_{ef}) як $K_{ef} = 10^a$. Знайшовши K_{ef} , за рівнянням Пфанна [14] (1) проводився розрахунок теоретичного розподілу атомів Al вздовж злитка CdTe.

$$[Al]_{теор.} = [Al]_0 \times K_{ef} \times (1-g)^{K_{ef}-1} \quad (1)$$

Результати й обговорення

В рамках виконання роботи було вирощено вертикальним методом Бріджмена 7 злитків CdTe:Al з різним ступенем легування (табл. 1). Три злитки було вирощено із матеріалу стехіометричного складу 1:1 та чотири злитки було вирощено з матеріалу, що був синтезований із додаванням надлишкових 2 мас.% Te. Надлишок телуру додавався з метою розчинення та «ізоляції» в ньому забруднюючих домішок, що могли бути внесені в розплав в процесі підготовки ампул та завантаження Cd і Te в ампулу перед синтезом матеріалу. Концентрація легуючої

Таблиця 1.
 Концентрації алюмінію ($[Al]_0$) внесеного в розплав та питомий опір вирощених злитків CdTe:Al.

Злиток	$[Al]_0$, ат/см ³	ρ , Ом·см
Al1	3×10^{17}	$5,1 \times 10^6$
Al2	5×10^{17}	$1,1 \times 10^4$
Al3 (+2% Te)	3×10^{17}	$7,1 \times 10^7$
Al4 (+2% Te)	5×10^{17}	$2,8 \times 10^5$
Al5 (+2% Te)	1×10^{18}	$7,1 \times 10^7$
Al6 (+2% Te)	2×10^{18}	$3,5 \times 10^6$
Al7	2×10^{19}	1×10^4

домішки бралась в межах 3×10^{17} - 2×10^{19} ат/см³. Приблизно в такому діапазоні концентрацій в роботах [3-4] проводились дослідження для поведінки In та Ga.

На рис. 2. а-б показано зовнішній вигляд двох вирощених злитків CdTe:Al (Al2 та Al4) з однаковою $[Al]_0 = 5 \times 10^{17}$ ат/см³. Вони є представниками двох серій вирощених кристалів, зі стехіометричного розплаву CdTe та із розплаву з 2 %-ним надлишком Te відповідно.

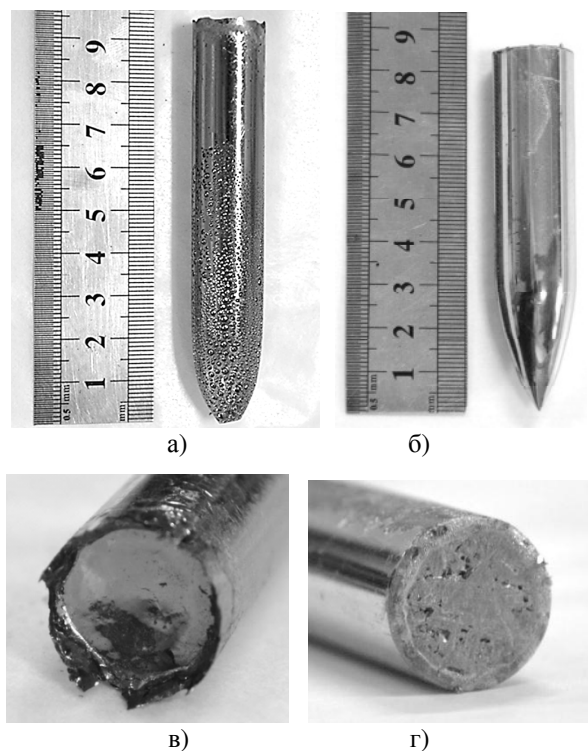


Рис. 2. Зовнішній вигляд вирощених вертикальним методом Бріджмена злитків CdTe:Al:

- а) зовнішній вигляд злитка Al2 із заданою концентрацією алюмінію в розплаві $[Al]_0 = 5 \times 10^{17}$ ат/см³;
- б) зовнішній вигляд злитка Al4 з 2 мас. % надлишком Te та із заданою концентрацією алюмінію в розплаві $[Al]_0 = 5 \times 10^{17}$ ат/см³;
- в) зовнішній вигляд торця злитка Al2;
- г) зовнішній вигляд торця злитка Al4.

Бачимо різницю в зовнішньому вигляді між злитками. Вирощений із збагаченого Te розплаву Al4 зовні має дзеркальну поверхню сріблястого кольору, що пояснюється витисненням з кристалічної ґратки під час росту фронтом кристалізації «зайвого» телуру, що фактично огорнув злиток. Стехіометричний же злиток Al2 має характерний для CdTe чорний колір з металічним блиском.

Привертає увагу також зовнішній вигляд верхньої частини кристалів. Торці злитків вирощених зі стехіометричних розплавів мали гладку, практично дзеркальну поверхню увігнуту до середини (рис. 2в), що свідчить про змочування стінок ампули розплавом CdTe. Це може вказувати на високу однорідність та чистоту розплаву і добре підібрані рівноважні умови при вирощуванні злитка. Цілком інший вигляд мали торці злитків вирощених із розплаву CdTe з надлишком Te (рис. 2г). Їх поверхня була шершавою з виразними ямками, що заглиблюються в «тіло» злитка приблизно на 5 мм та ознаками неупорядкованої кристалізації під час росту. Це свідчить про суттєвий вплив надлишку Te в розплаві на процес його кристалізації. Очевидно, що надлишкова кількість телуру, котра накопичується у верхній зоні злитка, негативно впливає на процес формування кристалічної ґратки із розплаву в кінці процесу вирощування. Це можна пояснити тим, що збагачений телуром розплав згідно діаграми стану системи Cd-Te [15] кристалізується в дуже широкому температурному інтервалі фактично аж до температури евтектичної реакції між CdTe та Te при 445.35 °С. Відбувається утворення великої кількості центрів кристалізації, що й призводять до виникнення полікристалічних областей між якими локалізується Te у вигляді окремої фази.

Недосконалості у структурі верхньої частини не позначаються на загальній картині кристалографічної якості цілого злитка. На рис.3. зображено повздовжній зріз злитка Al4. Його конічна частина (зона 1), що кристалізувалась першою із розплаву, характеризується своєю полікристалічністю, що пояснюється утворенням великої кількості центрів кристалізації внаслідок можливого виникнення переохолодження та спонтанної кристалізації перегрітого (~1120 °С) розплаву CdTe. Вище цієї зони бачимо дві великі за площею монокристалічні ділянки (2, 3) з декількома двійниками, що утворюються внаслідок переважання над іншими певного напрямку кристалізації одного або двох зародків кристалічної фази. Така картина кристалічної структури злитка вирощеного вертикальним методом Бріджмена схожа до описаної Рудольфом в [16] для стехіометричного CdTe з перегрівом розплаву перед вирощуванням на 27 °С, однак в нашому

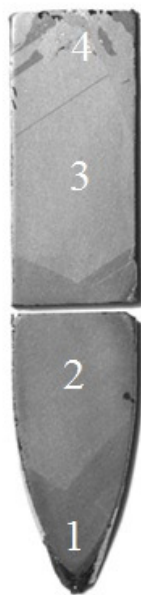


Рис. 3. Повздовжній зріз злитка Al4: 1 - нижня полікристалічна зона; 2,3 – монокристалічні ділянки; 4 – верхня полікристалічна область.

випадку чітко бачимо вплив надлишку телуру в розплаві на якість верхньої частини злитка.

Наявність надлишкової кількості Te в розплаві позначається також на формі та кількості включень в монокристалі вирощеного CdTe. На рис. 4 показано ІЧ-фотографії зразків вирізаних із різних частин двох злитків Al2 (стехіометричний злиток) та Al4 (з надлишком Te) з однаковою концентрацією Al внесеного у розплав $[Al]_0 = 5 \times 10^{17}$ ат/см³.

Бачимо, що у злитку Al2 спостерігається наявність великого числа дрібних мікро-включень, розміри яких від початку до кінця злитка (рис.4 а-в) дещо зростають від 1 мкм до 3 мкм. У злитку Al4 поряд із дрібними включеннями присутні також включення значно більших розмірів, які теж зростають від початку до кінця злитка в межах від 6 мкм до 21 мкм. З ІЧ-фотографій можна судити про практично рівномірний розподіл числа включень вздовж вирощених злитків, що може бути наслідком рівноважних умов при їх вирощуванні. Збільшення розмірів включень від початку до кінця злитків пояснюється розподілом надлишку телуру в об'ємі кристала CdTe кількості якого із збільшенням g зростає [16-17].

Область з $g \geq 0,9$ (область 4 на рис. 3) в злитку Al4, через велику кількість надлишкового Te є практично непрозорою для ІЧ-камери.

Вимірювання вольт-амперних характеристик вирощених кристалів CdTe:Al (табл.1) показало, що їх питомий опір коливається в діапазоні 10^4 - 10^7 Ом·см і не зовсім узгоджується із ступенем легування. Це може бути спричинене відмінностями в процесі вирощування опускання і відповідно час витримки при високих температурах вже закристалізованого злитка) та потребує проведення додаткових досліджень.

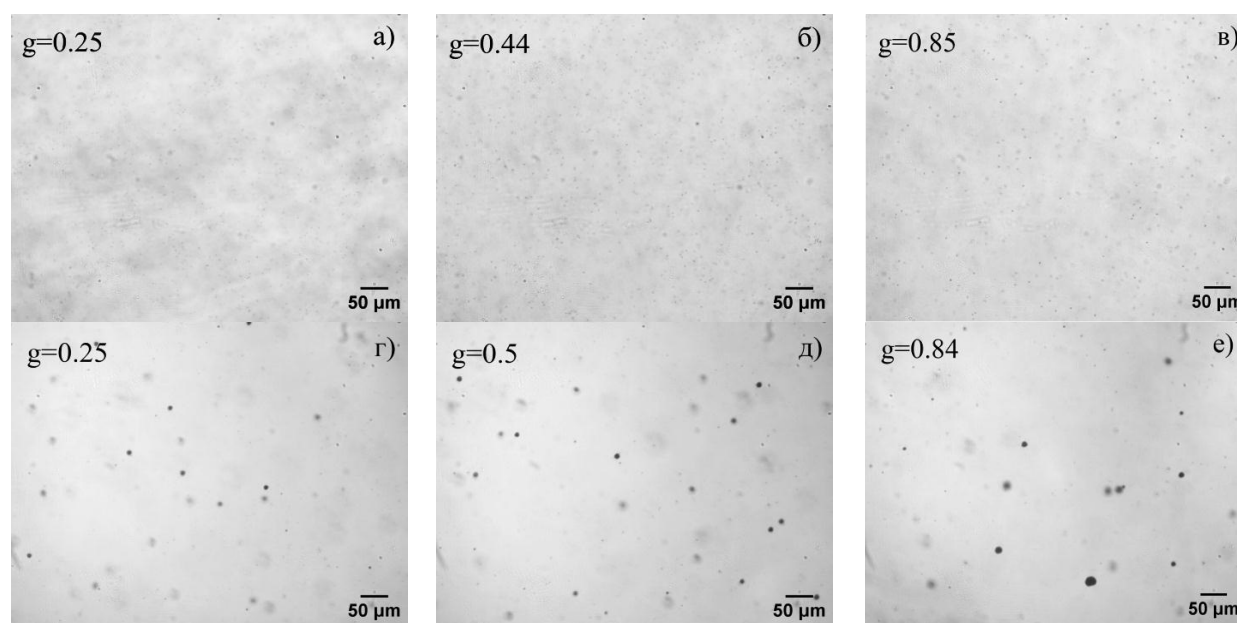


Рис. 4. ІЧ-фотографії зразків вирізаних із різних частин двох злитків з $[Al]_0 = 5 \times 10^{17}$ ат/см³ а-в – Al2 ($[Al]_0 = 5 \times 10^{17}$ ат/см³), г-е – Al4 ($[Al]_0 = 5 \times 10^{17}$ ат/см³).

Для дослідження розподілу алюмінію вздовж вирощених нами кристалів CdTe було взято два злитки із різними концентраціями Al введеного в розплав: Al4, $[Al]_0 = 5 \times 10^{17}$ ат/см³ та Al7, $[Al]_0 = 2 \times 10^{19}$ ат/см³. Окрім того, злиток Al4 був вирощений із розплаву з надлишком Te (2 мас.%), а злиток Al7 із розплаву стехіометричного складу. На рис. 5 показано результати експериментальних досліджень концентрації Al в зразках вирізаних з різних частин злитків методом ІЗП-МС та розраховані за рівнянням Пфанна (1) теоретичні концентрації із використанням обрахованого із експериментальних даних ефективного коефіцієнта розподілу ($K_{ef.}$). Для злитка вирощеного з стехіометричного розплаву (Al4) $K_{ef.}$ для Al мав значення 0,24, а для злитка вирощеного з розплаву із надлишком Te (Al7) $K_{ef.} = 0,2$. Очевидно надлишкова кількість Te впливає також і на розподіл легуючої домішки в злитках. Алюміній розчиняючись в надлишковому Te, кількість якого в розплаві із рухом фронту кристалізації збільшувалась, разом з ним відтіснявся в кінець злитка, в той час, коли у випадку кристалізації стехіометричного розплаву співвідношення Cd:Te було більш наближеним до 1:1 у розплаві та твердій фазі, що призводить до дещо іншого розподілу Al.

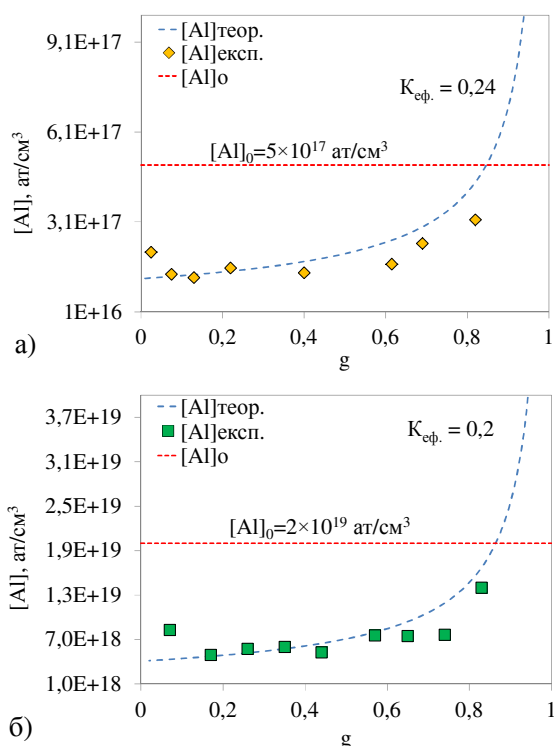


Рис. 5. Розподіл Al вздовж злитків CdTe:Al: а) – злиток Al4 із надлишком Te, $[Al]_0 = 5 \times 10^{17}$ ат/см³; б) – злиток Al7 стехіометричний, $[Al]_0 = 2 \times 10^{19}$ ат/см³.

Загалом обидва значення $K_{ef.(Al)}$ співмірне із наведеним у [18] значенням для найближчого до Al представника IIIA-підгрупи Ga, для якого $K_{ef.(Ga)} = 0,13$ в діапазоні концентрацій до 3×10^{19} ат/см³. Для In в цій же роботі наведено значення $K_{ef.(In)} = 0,041$ в діапазоні концентрацій до 4×10^{17} ат/см³, при виході з якого в бік більших концентрацій він починає зростати. В [19] та [20] приведені відмінні від цього значення $K_{ef.(In)} = 0,2$ та $K_{ef.(In)} = 0,13$ відповідно, однак це можна пояснити застосуванням різних методів для визначення концентрації допанта, що є менш точними ніж в [18].

Експериментально визначені концентрації Al в обох випадках при малих значеннях g на початку злитка лежать над теоретично обрахованою лінією згідно (1). Така ж картина спостерігається в [18, 19, 21] для In, Ga та Tl, що пояснюється виникненням переохолодження при зародженні центрів кристалізації в розплаві [16] та частковим захопленням збагаченого домішкою розплаву [18]. Цьому відповідає полікристалічна область 1 на рис. 3.

Висновки

1. При порівнянні злитків CdTe:Al вирощених із стехіометричного розплаву та з розплаву збагаченого телуром (2 мас. %) встановлено, що надлишок Te (2 мас. %) в розплаві суттєво погіршує кристалічну структуру кінцевої частини злитка, котра останньою піддається кристалізації при вирощуванні. Також надлишок Te сприяє утворенню включень в кристалічній структурі CdTe розміром 6-21 мкм в той час, коли в стехіометричних злитках розмір включень становить 1-3 мкм.
2. Вимірювання вольт-амперних характеристик вирощених злитків показало, що їх питомий опір знаходився в межах 10^4 - 10^7 Ом·см і не зовсім узгоджувався із ступенем легування, що може бути зумовлено деякими відмінностями в процесі вирощування та потребує додаткових досліджень.
3. Використовуючи метод ІЗП-МС досліджено розподіл Al вздовж отриманих злитків CdTe:Al та визначено ефективний коефіцієнт його розподілу, що складає $K_{ef.(Al)} = 0,24$ для злитка вирощеного з стехіометричного розплаву з $[Al]_0 = 5 \times 10^{17}$ ат/см³ та $K_{ef.(Al)} = 0,2$ для злитка вирощеного з розплаву із надлишком Te (2 мас. %) з $[Al]_0 = 2 \times 10^{19}$ ат/см³.

Список літератури

1. Manabe M. Study on measuring device arrangement of array-type CdTe detector for BNCT-SPECT / Manabe M., Nakamura S., Murata I. // Reports of Practical Oncology & Radiotherapy – 2016 – Vol. 21(2) – P. 102-107.
2. Abbene L. X-ray spectroscopy and dosimetry with a portable CdTe device / Abbene L., La Manna A., Fauci F., Gerardi G., Stumbo S., Raso G. // Nucl. Instrum. Methods A. – 2007 – Vol. 571 – P. 373-377.
3. Fochouk P., Point defect compensation phenomena in CdTe / Fochouk P., Shcherbak L., Feichouk P., Panchouk O. // Calphad – 1997 – Vol. 21(4) – P. 469-473.
4. Fochuk P. Defect Equilibria in In- and Ga-Doped CdTe / Fochuk P. M., Korovyanko A. A., Turkevich I. R., and Panchuk O. E. // Inorg. Mater. – 2002 – Vol. (4) – P. 350-354.
5. Фреїк Д.М. Донорна і акцепторна дія талію у кристалах CdTe:Тl / Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Писклинець У.М., Белей М.І. // Фізика і хімія твердого тіла – 2004 – Т. 5 (1) – С. 65-69.
6. Wei S.H. First-Principles Study of Doping Limits of CdTe / Wei S.H., S. B. Zhang // Phys. stat. sol. (b) – 2002 – Vol. 229 (1) – P. 305-310.
7. Belas E. Electrical and Optical Properties of In-Doped CdTe After Cd-Rich Annealing / Belas E., Grill R., Moravec P., Horodysky P. // Ie. Trans. on Nuclear Science – 2005 – Vol. 52(5) – P. 1932.
8. Marfaing Y. Impurity doping and compensation mechanisms in CdTe / Marfaing Y. // Thin Solid Films – 2001. – Vol. 387 – P. 123-128.
9. Pellicciari B. A new growth method for CdTe: a breakthrough towards large areas / Pellicciari B., Dierre F., Brellier D., Schaub B. // J. Cryst. Growth. – 2005. – Vol. 275 – P. 99-105.
10. Kuchar L. Purification methods of Cd, Te and CdTe and periodicity of segregation coefficients of admixtures / L.Kuchar, J. Drapala, J. Lunacek // J. Cryst. Growth. – 1996. – Vol. 161 – P. 94-103.
11. Woodbury H.H. Improved sealed-ingot zone refining technique for growth of CdTe crystals / Woodbury H.H., Lewndowski R.S. // J. Cryst. Growth. – 1971. – Vol. 10 – P. 6-12.
12. Gnatenko Yu. Band structure of hexagonal CdTe / Gnatenko Yu., Kurik M.V. Matlak V.V. // Physics Letters – 1969 – Vol. 7. – P. 522.
13. Zaiour A Segregation Study of Some Impurities in Three Purification Process of CdTe Ingots / Zaiour A, Hamié A., Hage-Ali M. // Physics Procedia – 2014. – Vol. 55 – P. 464-469.
14. Pfann W. G. Techniques of zone melting and crystal growing / Pfann W. G. // Solid state physics – 1957 – Vol. 4 – P. – 423-521.
15. Brebrick R. F. The Cd-Te phase diagram / Brebrick R. F. // CALPHAD – 2010 – Vol. 34 – PP. 434-440.
16. Rudolph P. Basic problems of vertical Bridgman growth of CdTe / Rudolph P., Muhlberg M. // Materials Science and Engineering – 1993 – Vol. B16 – PP.8-16.
17. Saucedo E. Modified Bridgman growth of CdTe crystals / Saucedo E., Rudolph P., Dieguez E. // J. Cryst. Growth. – 2008 – Vol. 310 – P. 2067-2071.
18. Панчук О.Е. Направленное легирование полупроводников типа A^{IV}B^{VI}: дис. ... д.х.н.: 02.00.01 / Панчук Олег Ельпидефорович. – Черновцы, 1986. – 442 с.
19. Weigel E. Defects and electrical properties of doped and undoped CdTe single crystals from tellurium-rich solutions / Weigel E., G. Müller-Vogt, B. Steinbach and W. Wendl // Materials Science and Engineering – 1993 – Vol. B16 – P. 17-22.
20. Yokota K. Segregation coefficients and activation of indium in cadmium telluride grown from tellurium-rich melt by the Bridgman technique / Yokota K., Nakai H., Satoh K. and Katayama S. // J. Cryst. Growth. – 1991 – Vol. 112 – P. 723-728.
21. Панчук О. Е. Легирование CdTe Таллием / Панчук О.Е., Фейчук П.И., Щербак Л.П. // Неорг. Матер. – 1986 – Т. 22 (10) – С. 1642-1645

Summary

Kanak A., Fochuk P.

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

GROWTH OF Al DOPED CdTe SINGLE CRYSTALS

Several Crystals CdTe:Al with concentration of aluminum in range $3 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3 - 2 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$ were grown by the Bridgman technique. Three and four ingots were obtained from Te excess melt (2 mas. %) and from stoichiometric melt respectively. We have studied the properties of the material using current-voltage characteristics and IR-transmittance microscopy. Resistivity of obtained crystals was within the range of $10^4 - 10^7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$. It was evaluated the influence of tellurium excess on crystal structure. Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) we have determined the distribution of Al along CdTe ingots and estimated the value of effective segregation coefficient ($K_{\text{eff}} = 0,24$).