

УДК: 546.48²4

© Фочук П.М.¹, Никонюк Є.С.², Захарук З.І.¹, Раренко Г.І.¹, Дремлюженко С.Г.¹, 2016

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58012, Чернівці

²Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, 33028, Рівне

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕЛЕГОВАНИХ ВИСОКООМНИХ КРИСТАЛІВ n-CdTe

У високоомних зразках нелегованого кристала n-CdTe досліджена температурна залежність електропровідності σ , коефіцієнта Холла R_H та холлівської рухливості електронів μ . Температурна залежність R_H описується двома експонентами, що відповідають різним енергіям активації. Установлена енергія іонізації донорів і ступінь їх компенсації. Зроблено висновок про існування дрейфових бар'єрів для носіїв струму, які зумовлені флуктуаціями потенціального рельєфу за рахунок мікронеоднорідностей. Виявлено сильну залежність рухливості фотоносіїв від інтенсивності збудження.

Ключові слова: кристали CdTe, коефіцієнт Холла, електропровідність, енергія активації, фотоелектричні властивості.

Вступ

Телурид кадмію – одна з найбільш популярних напівпровідникових сполук елементів II і VI груп періодичної системи, яка має великі перспективи застосування в оптоелектроніці як фільтрів і модуляторів оптичного випромінювання [1,2], фоторефрактивних і сонячних елементів [3,4], детекторів рентгенівського та γ -випромінювання [1,5] та ін. Для більшості цих приладів необхідний матеріал з високим питомим опором і максимальними значеннями дрейфової рухливості та часу життя нерівноважних носіїв струму. Як правило, високоомний CdTe одержують шляхом контрольованого легування мілкими донорами (In,Cl), які компенсують власні акцептори (V_{Cd}) [1,5,6]. Однак ці домішки проявляють себе як додаткові центри розсіювання та рекомбінації носіїв струму і тим знижують величину їх рухливості. Тому актуальна проблема одержання нелегованого CdTe з великими значеннями питомого опору. З цією метою протягом останніх років зроблено кілька спроб модифікації технології вирощування кристалів: кристалізація з парової фази, додаткова очистка вихідних компонент, застосування термообробки, високого тиску [6-9].

У даній роботі ми пропонуємо розв'язання проблеми шляхом глибокого очищення вихідної шихти синтезованого з подальшим вирощуванням методом Бріджмена.

Експеримент

Для синтезу CdTe використовували Cd і Te високої чистоти (5N). Синтезований CdTe спочатку двічі очищали методом вакуумної дистиляції, а потім вертикальною зонною плавкою (4 проходи зони). Вирощування кристалів проводили методом Бріджмена у модифікованій установці з масивним рухомим нагрівником, який переміщувався відносно нерухомого контейнера. Для стабілізації руху нагрівника його вага врівноважувалася двома масивними противагами. Порушення монотонності руху рухомого нагрівника усувалися завдяки великій масі, направляючій рейці та демпферуючій дії роликів.

З вирощених кристалів виготовляли зразки для електрофізичних досліджень у формі прямокутних паралелепіпедів розміром $(12 \times 2 \times 1,5)$ мм³. Струмові контакти і дві пари симетричних холлівських контактів створювали шляхом осадження міді з краплі CuSO₄, з наступним пропаюванням сплавом (In-Sn). Вимірювання проводили на постійному струмі, в магнітному полі з індукцією 0,5 Тл. Сигнали фіксували електрометром із вхідним опором 10^{12} Ом і чутливістю 0,1 мВ.

Досліджувалися температурні ($T=290-420$ К) залежності коефіцієнта Холла R_H і холлівської рухливості $\mu = \sigma R_H$, де σ - питома електропровідність носіїв струму (електронів). У вказаному температурному інтервалі в процесі нагрівання зразка спостерігалися незворотні ізотермічні зміни електричних характеристик. Для запобігання таким змінам здійснювалася витримка зразків при 420 К

протягом 60 хв. Ця процедура забезпечувала ізотермічну стабільність і відтворюваність електричних характеристик.

Оскільки зразки володіли високою фоточутливістю, то було досліджено залежність рухливості носіїв струму (фоторухливості) від інтенсивності світла в області краю власного поглинання.

Результати досліджень

Досліджені зразки володіли електронною провідністю з питомим опором порядку 10^8 Ом·см при 300К. На рис.1, 2 представлені температурні залежності коефіцієнта Холла R_H і холлівської рухливості μ носіїв струму в одному із типових зразків досліджуваного матеріалу. З рис.1 видно, що залежність $\lg R_H = f(10^3/T)$ описується двома експонентами з різними енергіями активації, з яких низькотемпературну позначатимемо як ϵ_1 , а високотемпературну - як ϵ_2 . У різних зразках цієї серії точка переходу P між ділянками дещо зміщується як у бік високих, так і низьких температур.

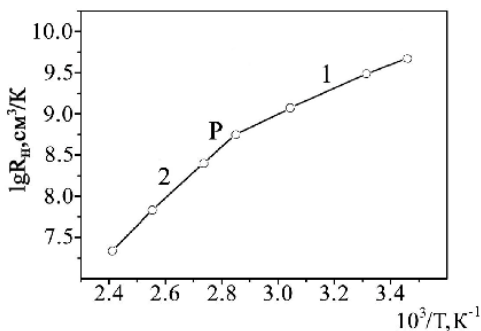


Рис.1. Температурна залежність коефіцієнта Холла R_H у зразку високоомного n-CdTe

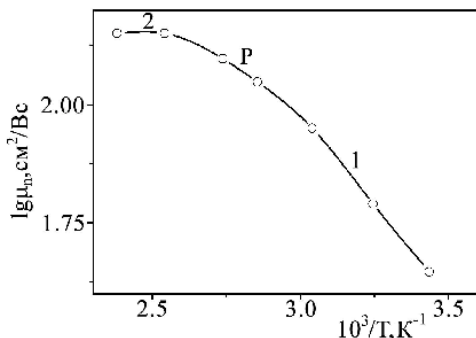


Рис.2. Температурна залежність холлівської рухливості носіїв струму μ у зразку високоомного n-CdTe

На залежності $\lg \mu = f(10^3/T)$ (рис.2) також спостерігаються дві ділянки: низькотемпературна - експоненційна, з енергією активації ϵ_6 , і високотемпературна, де рухливість слабо

залежить від температури. При цьому точка переходу між ділянками по осі абсцис майже збігається з такою ж на залежності $\lg R_H = f(10^3/T)$.

Фотохоллівські дослідження показали сильну залежність рухливості фотоносіїв від інтенсивності збудження, тобто від положення квазірівня Фермі. На рис.3 представлена залежність оберненої фоторухливості ($10^3/\mu_{ph}$), визначеної на основі фотохоллівських досліджень, від положення квазірівня Фермі F відносно дна зони провідності E_C . На рисунку видно, що має місце лише один стрибок величини ($10^3/\mu$) при $E_C - F = 0,485$ еВ. Відзначимо, що в кристалах CdTe-Al і CdZnTe-In таких стрибків ми спостерігали кілька.

Результати вимірювань і обробки експериментальних даних одного із зразків високоомного n-CdTe представлені в табл.1, де K - ступінь компенсації донорів, іонізація яких визначає температурну залежність R_H .

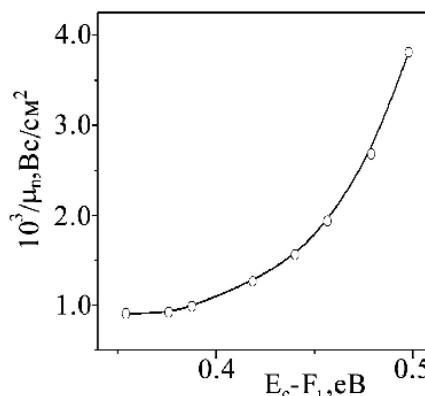


Рис.3. Залежність оберненої фоторухливості електронів від положення квазірівня Фермі

Таблиця 1
Електрофізичні параметри зразка високоомного n-CdTe

ρ (300K), Ом·см	ϵ_1 , eV	ϵ_2 , eV	$K=[D^+]/[D]$	ϵ_6 , eV
10^8	0.38	0.52	0.97	0.15

Обговорення

Для пояснення наявності двох енергій активації, які визначаються з температурної залежності R_H , нами спочатку використана така модель: у напівізолюючому кристалі n-типу присутні два типи глибоких донорів (D_1 і D_2) з різною енергією іонізації (ϵ_{D1} і ϵ_{D2}) та компенсуючі акцептори А. Акцептори можуть бути кількох типів – це ситуації не змінює. Для температурного інтервалу (280÷440) К і

енергій іонізації донорів з інтервалу (0.3÷0.75) еВ розв'язали рівняння електронейтральності $[D_1^+] + [D_2^+] = [A^-]$. Результати розрахунків по цій моделі показали, що:

а) якщо $\epsilon_{D_2} - \epsilon_{D_1} < 5kT$, то температурна залежність концентрації електронів описується однією енергією активації;

б) дві енергії активації проявляються, якщо передбачити нереально високий ступінь компенсації мілкіших донорів D_1 .

У зв'язку з цим пропонується модель, яка передбачає існування мікронеоднорідностей у просторовому розподілі глибоких донорів лише одного сорту чи/і компенсуючих акцепторів. За рахунок цього виникають мікрообласті, електричні характеристики яких відрізняються від таких же в матриці кристала, що призводить до флуктуацій потенціального рельєфу. Саме такі флуктуації можуть, при певних умовах, бути причиною експоненційного росту рухливості носіїв при збільшенні температури кристала [10-12].

При цьому треба розглядати не саму мікрообласть, але значно ширшу область просторового заряду (ОПЗ). У напівізолюючих кристалах при високих температурах довжина екранування L_D , а отже і розмір ОПЗ, можуть досягати мікронних значень і тим забезпечити умови для перекриття областей просторового заряду, навіть при низькій концентрації флуктуацій.

На рис. 4 змодельовані флуктуації дна зони провідності в околі сусідніх перекомпенсованих (надлишок акцепторів або дефіцит донорів) мікрообластей. Узгодження моделі з експериментом (рис. 1, 2) передбачає:

а) стан 1 на рис. 4 відповідає ділянкам 1 на рис. 1,2, в цьому стані формуються енергетичні бар'єри для дрейфу носіїв (дрейфові бар'єри), висотою ϵ_0 , які забезпечують експоненційний ріст рухливості носіїв з енергією активації ϵ_0 ;

б) стан 2 на рис. 4 відповідає ділянкам 2 на рис. 1,2, в цьому стані дрейфові бар'єри зникають і рухливість носіїв слабо залежить від температури.

в) переходу між станами відповідає точка Р на рис.1. Як показано в [12], флуктуації потенціального рельєфу, які проявляються через дрейфові бар'єри, змінюють енергію активації температурної залежності концентрації носіїв. І тому можна припустити, що високотемпературна енергія активації ϵ_2 є істинною енергією іонізації донорів: $\epsilon_D = \epsilon_2$.

Водночас передбачаємо існування зв'язку між ϵ_1 і ϵ_D у вигляді $\epsilon_1 = \epsilon_D - \gamma \epsilon_0$, де коефіцієнт γ набуває значення, близькі до 1.

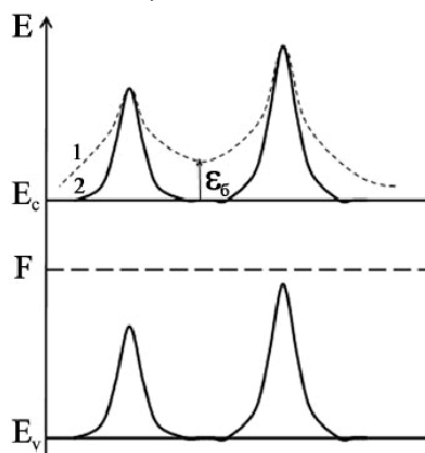


Рис.4. Рельєф дна зони провідності в околі мікронеоднорідностей: 1 - ОПЗ перекриваються, 2 - ОПЗ не перекриваються, ϵ_0 - висота дрейфових бар'єрів

У точці Р, де зникає перекриття області просторового заряду, довжина екранування L_D повинна бути співвимірною з відстанню між центрами флуктуацій l_ϕ . Приймавши, що $L_D = 0,5 l_\phi$, оцінимо середню відстань між центрами флуктуацій. Довжина екранування розраховується через температуру кристала T , концентрацію вільних носіїв струму n і діелектричну проникливість матеріалу ϵ за формулою:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{e^2 n}}$$

У точці Р (рис.1): $T=350$ К, $n=10^{10}$ см⁻³ і $\epsilon=10$ для CdTe. Розрахунок дає $L_D=2,9 \cdot 10^{-3}$ см і $l_\phi=5,8 \cdot 10^{-3}$ см.

Оцінимо концентрацію флуктуацій як $n_\phi = l_\phi^{-3} = 5 \cdot 10^6$ см⁻³ і загальну концентрацію флуктуючих центрів (наприклад, донорів) як $N_D \sim n_\phi^2 = 2,5 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Якщо ці центри визначальні в процесах рекомбінації нерівноважних носіїв, то їх концентрація критично невисока.

Викладені міркування підтверджуються фотохоллівськими дослідженнями (рис. 3.). Відомо, що стрибки оберненої фоторухливості мають місце, коли квазірівень Фермі перетинає рядок енергетичних рівнів іонізованих центрів, які перезаряджаються за схемою (+/0). При цьому не тільки усувається перекриття областей просторового заряду, але зникають самі ОПЗ, які навіть в ізолюваному стані сильно знижують рухливість носіїв [13].

Тому при сильному фотозбудженні ($E_C-F < 0,4$ eV) рухливість фотоелектронів перевищує $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, тобто наближається до значення рухливості, зумовленого розсіюванням на коливаннях кристалічної ґратки: $1100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ при 300К. Середина стрибка оберненої рухливості припадає на $E_C-F=0,485$ eV. Тобто енергія іонізації донорів при 300 К складає 0,485 eV.

Установлене раніше значення енергії іонізації $\varepsilon_D=0,52$ eV відноситься до температури 0 К. Тоді енергія іонізації при 300 К: $\varepsilon_D^{300} = \varepsilon_D^0 - \alpha_g (\varepsilon_D^0 / E_g^0) 300 = 0.482$ eV, що практично збігається зі значенням, отриманим на рис.3. У наведеному розрахунку: $E_g^0 = 1.6$ eV - ширина забороненої зони CdTe при 0 К, $\alpha_g=4\cdot 10^4$ eV/K - температурний коефіцієнт E_g .

Якщо припустити відсутність мікронеоднорідного розподілу донорів з енергією іонізації, меншою від 0,35eV, то можна оцінити концентрацію відносно мілких ізольованих іонізованих розсіюючих центрів N_I . Для цього за правилом Матіссена з максимального значення експериментальної фоторухливості (рис.3) виділено рухливість, зумовлену розсіюванням носіїв струму на іонізованих домішках μ_i , і за формулою Брукса-Херінга [14] розраховувалося значення N_I . У результаті отримано $N_I=3,5\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, що свідчить про ефективність використаних нами технологій попереднього очищення шихти телуриду кадмію, оскільки сумарна концентрація неконтрольованих домішок, які створюють мілкі центри у кристалах CdTe, вирощених з дуже чистих (7N) вихідних компонент [9,15], співвимірна з цим значенням.

Висновки

У високоомному нелегованому кристалі CdTe температурна залежність концентрації носіїв струму описується двома експонентами з різними енергіями активації. Температурна залежність рухливості електронів указує на існування дрейфових бар'єрів для носіїв струму висотою 0,15 eV, зумовлених флуктуаціями потенціального рельєфу за рахунок просторових мікронеоднорідностей. Фотохоллівські дослідження показали сильну залежність рухливості фотоносіїв від інтенсивності збудження, тобто від положення квазірівня Фермі. Концентрація відносно

мілких (відстань від країв зон не більше 0,35 eV) ізольованих іонізованих розсіюючих центрів не перевищує $3,5\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, що забезпечує відсутність «хвостів» фотопровідності.

Список літератури

1. K.Zanio. Cadmium Telluride // *Semicond. and semimet.* – 1978. – Vol.13. – 235 p.
2. L. Zou, Z. Gu, N. Zhang, Y. Zhang, Z. Fang, W. Zhu and Xinhua Zhong. Ultrafast synthesis of highly luminescent green- to near infrared-emitting CdTe nanocrystals in aqueous phase // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol.18. – P. 2807-2815.
3. K. Shcherbin, S. Odoulov, Z. Zakharuk, I. Rarenko. Double phase conjugate mirror in germanium doped cadmium telluride // *Optic. Mater.* – 2001. – Vol.18. – №1. – P. 159-162.
4. K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta. Thin-film solar cells: an overview // *Progress in Photovoltaics: Res. and Appl.* – 2004. – Vol.12. – № 2-3. – P. 69–92.
5. M.Fiederle, V.Babentsov, J.Franc, A.Fauler, J.-P.Konrath. Growth of high resistivity CdTe and (Cd,Zn)Te crystals // *Cryst. Res. Technol.* – 2003. – Vol.38. – №7-8. – P. 588-597.
6. A. Zaiour, M. Ayoub, A. Hamié. A. Fawaz, M. Hage-ali. Preparation of High Purity CdTe for Nuclear Detector: Electrical and Nuclear Characterization // *Phys. Procedia.* – 2014. – Vol.55. – P. 476-484.
7. R. Grill, J. Franc, P. Hoschl, E. Belas, I. Turkevych, L. Turjanska, P. Moravec. Semiinsulating CdTe // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A* 487. – 2002. – P. 40-46.
8. R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Hoschl, E. Belas, and P. Moravec. Semi-insulating CdTe with a minimum deep level doping // *Phys. stat. sol, (c).* – 2005. – Vol.2. – №5. – P. 1489-1494.
9. M.Zha, T.Gorog, A.Zappettini, F.Bissoli, L.Zanotti, C.Paorici. Crystal growth of undoped semi-insulating CdTe // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – Vol.234. – №1. – P.184-189.
10. В.И.Шкловский, А.Л.Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М., «Наука». – 1979. – 416 с.
11. А.Я.Шик. Подвижность неравновесных носителей в неоднородных полупроводниках // *ФТП.* – 1976. – Т.10. – Вып.6. – С.1115-1118.
12. А.Я.Шик. Статистика носителей и терми-

- ческая релаксация в неоднородных полупроводниках // ЖЭТФ. – 1976. – Т.71. – Вып.9. – С.1159-1165.
13. L.R.Weisberg. Anomalous mobility effects in some semiconductors and insulators // J. Appl. Phys. – 1962. – Vol.33. – №5. – p.1817-1821.
14. F.J. Blatt. Theory of mobility of electrons in solids (N.Y., Academic Press, 1957). – 235 p.
15. P. Rudolph, S. Kawasaki, S. Yamashita, Y. Usuki, Y. Konagaya, S. Matada, S. Yamamoto, T. Fukuda. Casting of undoped CdTe crystals with high electrical resistivity // J. Cryst. Growth. – 1995. – Vol.149. – P. 201-202.

Summary

Fochuk P.M., Nykonyuk E.S., Zakharuk Z.I., Rarenko A.I., Dremlyuzhenko S.G.

FEATURES OF ELETRO-PHYSICAL PROPERTIES OF UNDOPED SEMI-INSULATING n-CdTe CRYSTALS

Temperature dependence of conductivity σ , Hall coefficient R_H , and Hall electron mobility μ in high resistivity samples of undoped n-CdTe crystal are studied. R_H temperature dependence is described by two exponents, corresponding to different activation energies. Ionization energy of donors and its compensation degree are installed. It is concluded about the existence of drift barriers for current carriers that are caused by fluctuations of the potential relief due to micro-heterogeneities. A strong dependence of photo carriers' mobility on excitation intensity is revealed.

Keywords: CdTe crystals, Hall coefficient, electrical conductivity, activation energy, photovoltaic properties.