

## НЕЭКВИВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСИ ФОСФОРА В КРИСТАЛЛАХ CdTe

Агринская Н. В., Матвеев О. А., Терентьев А. И., Шашкова В. В.

Исследованы эффект Холла, фотолюминесценция и оптическое поглощение в кристаллах CdTe, легированных фосфором в процессе выращивания. Оценены концентрация мелкого акцептора, связанного с  $P_{Te}$  ( $N = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), степень компенсации ( $K = N_D/N_A = 0.8$ ) и энергия ионизации, полученная с учетом влияния крупномасштабных флуктуаций потенциала ( $\epsilon = 0.06 \text{ эВ}$ ). Оптическая энергия ионизации центров  $P_{Te}$  ( $\epsilon_0 = 0.07 \text{ эВ}$ ) и их концентрация были получены также из спектров оптического поглощения для переходов электронов с заполненных уровней  $P_{Te}$  в зону проводимости и для переходов дырок из отщепленной валентной зоны на незаполненные уровни  $P_{Te}$ . Отжиг при  $500^\circ \text{C}$  привел к уменьшению почти на порядок концентрации центров  $P_{Te}$ , увеличению степени компенсации и к появлению глубокого уровня  $E_p + 1.2 \text{ эВ}$ , связанного с центром, включающим P. Предполагается, что наблюдаемые изменения связаны с образованием комплексов P с донорными дефектами (междоузельным Cd, или  $P_{Cd}$ ), а также с переходом части атомов P из акцепторного состояния ( $P_{Te}$ ) в донорное ( $P_{Cd}$ ). Сделан вывод, что с помощью равновесных термообработок не удастся получить достаточно низкоомные кристаллы *p*-типа; перспективными представляются неравновесные способы: ионное легирование с последующим лазерным или электронным отжигом.

Для практических применений кристаллов CdTe (детекторов ядерных и электромагнитных излучений, солнечных элементов) первостепенной является проблема создания сильно легированного *p*-контакта. Фосфор — один из немногих элементов, дающих значительную проводимость *p*-типа. Однако при обычных способах легирования (введении при выращивании, диффузии) далеко не весь введенный фосфор оказывается электрически активным; максимально достигнутая концентрация дырок составляла  $p = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при концентрации введенного фосфора  $(1-50) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [1, 2]. В этих работах отмечалось амфотерное поведение фосфора: выращивание или отжиг кристаллов при давлении паров кадмия  $p_{Cd} \approx 10^{-2} - 1 \text{ атм}$  приводит к получению образцов с большим содержанием мелких акцепторов  $P_{Te}$ , компенсированных междоузельными атомами кадмия ( $Cd_i$ ); термообработка при  $p_{Cd} \approx 10^{-3} - 10^{-5} \text{ атм}$  приводит к уменьшению концентрации акцепторов ( $P_{Te}$ ) и увеличению концентрации доноров ( $P_{Cd}$ ). Максимальная концентрация дырок была достигнута в результате отжига при  $700^\circ \text{C}$  и давлении паров кадмия  $p_{Cd} \approx 10^{-2} - 10^{-3} \text{ атм}$  [1]. В работе [3] оценена оптическая энергия ионизации фосфора ( $P_{Te}$ )  $\epsilon_0 = 0.068 \text{ эВ}$ .

Целью настоящей работы являлось исследование спектров энергетических состояний в кристаллах CdTe : P. Кристаллы выращивались методом горизон-

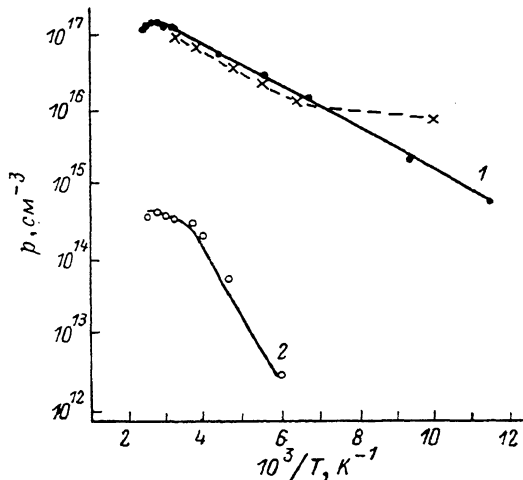
| № образца         | $p_{300}, \text{ см}^{-3}$ | $\mu_{300}, \text{ см}^2 \cdot \text{В/с}$ | $N_A - N_D, \text{ см}^{-3}$ | $N_A^-, \text{ см}^{-3}$ | $N_A, \text{ см}^{-3}$ | $\epsilon, \text{ эВ}$ |
|-------------------|----------------------------|--|------------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| 1<br>(исходный)   | $8.1 \cdot 10^{16}$        | 60   | $1.3 \cdot 10^{17}$          | $5.0 \cdot 10^{17}$      | $6.2 \cdot 10^{17}$    | 0.037                  |
| 2<br>(отожженный) | $3.2 \cdot 10^{14}$        | 41   | $2.4 \cdot 10^{14}$          | $9.6 \cdot 10^{14}$      | $1.2 \cdot 10^{15}$    | 0.154                  |

тальной направленной кристаллизации; концентрация вводимого фосфора составляла  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , концентрация дырок при 300 К  $p_{300} \sim (8 \div 10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Эта величина близка к максимально достигнутой концентрации дырок, полученной в кристаллах CdTe : P, подвергнутых высокотемпературному отжигу [1]. Отжиг исходных низкоомных кристаллов производился при 500 °С,  $p_{\text{Cd}} = 10^{-2} \text{ атм}$  в течение 3 суток.

В таблице приведены основные электрические характеристики кристаллов, полученные на основании температурной зависимости эффекта Холла. Энергия активации ( $\epsilon$ ), концентрация акцепторов ( $N_A$ ) и степень компенсации ( $K$ ) рассчитывались по формуле для компенсированного образца

$$p = N_v \frac{1}{g} \frac{N_A^n - N_D}{N_D} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $g=4$  — фактор вырождения для простого изолированного акцептора. Как видно из таблицы, мелкий акцептор, связанный с  $P_{\text{Te}}$ , проявляется только



в образце 1 (непосредственно после выращивания). Несмотря на большую концентрацию дырок, акцепторный уровень оказывается достаточно сильно закомпенсированным  $K = N_D/N_A = 0.8$ , т. е. концентрация заряженных примесей составляет  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В этом случае уровень  $P_{\text{Te}}$  размывается в примесную зону, а наблюдаемая энергия активации связана с энергией ионизации изолиро-

Рис. 1. Температурная зависимость концентрации дырок в CdTe : P.

Сплошная линия — эксперимент, штриховая — расчет. Образцы: 1 — 1, 2 — 2.

ванного уровня ( $\epsilon_0$ ) выражением, рассчитанным в работе [4] для достаточно высоких температур  $kT \gg \epsilon - \epsilon_0$ :

$$\epsilon = \epsilon_0 - \sqrt{\pi} (K + 3) \sqrt{K(1 - K)} \frac{e^3 N_A^{1/2}}{x^{3/2} (kT)^{1/2}}, \quad (2)$$

где  $x$  — диэлектрическая проницаемость. На рис. 1 вместе с экспериментальной зависимостью  $p(T)$  штриховой кривой показана зависимость, рассчитанная с помощью выражений (1), (2) при  $\epsilon_0 = 0.06 \text{ эВ}$ . Видно, что в области высоких температур она удовлетворительно согласуется с экспериментом. Значение  $\epsilon_0$ , при котором достигнуто соответствие с экспериментом, несколько ниже  $\epsilon_0$ , полученного из оптических измерений ( $\epsilon_0 = 0.068 \text{ эВ}$ ). Это может быть следствием не учтенной в (2) корреляции в расположении примесей.

В образце 2, подвергнутом отжигу при 500 °С, концентрация дырок уменьшилась на 3 порядка и появился более глубокий акцепторный уровень  $\epsilon_2 = 0.15 \text{ эВ}$  ( $N_A \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), связанный с остаточными примесями или дефектами решетки. Такой сдвиг уровня Ферми в глубь запрещенной зоны мог произойти, если в процессе отжига акцепторные уровни закомпенсировались донорами с большой степенью точности  $N_A - N_D \ll N_A$ , или если их концентрация уменьшилась.

Чтобы непосредственно оценить концентрацию акцепторов, связанных с  $P_{\text{Te}}$  в исходных и отожженных образцах, были сняты спектры оптического поглощения в области 1.50—1.55 эВ, где можно наблюдать переходы мелкий акцептор—зона проводимости. Толщина образцов  $d = 20\text{—}100 \text{ мкм}$ ; спектры, снятые при 77 К, приведены на рис. 2. На фоне размытого края поглощения в обоих образцах удалось обнаружить плато в области спектра 1.520—1.525 эВ, что

соответствует энергии ионизации уровня  $\epsilon_0 = 0.075 - 0.070$  эВ. Это значение близко к энергии ионизации  $\epsilon_0$ , оцененной из люминесцентных измерений [3]. Концентрацию этих центров, заполненных электронами, можно оценить из величины коэффициента поглощения ( $\alpha$ ), вычитая фоновое поглощение. Отметим, что наблюдаемый в этих образцах размытый край поглощения обусловлен переходами с участием хвостов плотности состояний; в этом случае зависимость  $\alpha$  ( $h\nu$ ) близка к экспоненциальной. Принимая сечение фотоионизации для перехода акцептор—зона проводимости равным соответствующей величине для мелкого водородоподобного акцептора  $\sigma = 1.5 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>, мы получили для образца 1  $N_A^- = 5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, что хорошо согласуется с данными электрических измерений. Для образца 2  $N_A^- = 6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Из электрических данных для образца 2 (см. таблицу) следует, что акцепторы с уровнем, более мелким, чем  $E_p + 0.15$  эВ, все заполнены электронами, т. е.  $N_A^- = N_A$ . Таким образом, можно сделать вывод, что в этом образце концентрация центров  $P_{Te}$  уменьшилась почти на порядок по сравнению с исходным, а степень компенсации при этом увеличилась. Это могло произойти в результате образования комплексов  $P_{Te}$  с компенсирующим донором и выхода части атомов фосфора из узлов решетки с образованием донорных центров ( $V_{Te}$  или  $P_{Cd}$ ).

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции образцов 1 и 2, снятые при 4.2 К при возбуждении He—Ne-лазером мощностью 10 мВт. Спектры сильно размыты и смещены в длинноволновую сторону относительно перехода зона—

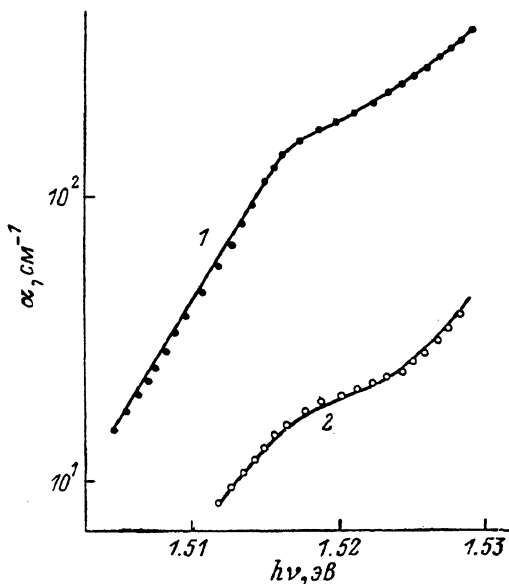


Рис. 2. Спектр поглощения CdTe : P.  
T = 77 К. Образцы: 1 — 1, 2 — 2.

акцептор (З—А), наблюдаемого в слабо легированных образцах [5]. Такое смещение означает, что дырки, захваченные на уровень  $P_{Te}$ , рекомбинируют с электронами, находящимися в ямах потенциального рельефа, создаваемого неоднородным распределением заряженных примесей. Длинноволновый сдвиг полосы люминесценции составляет 0.03 и 0.04 эВ для образцов 1 и 2 соответственно, т. е. средняя амплитуда потенциального рельефа  $\gamma$  больше в образце 2, несмотря на тот факт, что средняя концентрация заряженных примесей ( $N \sim N_A^-$ ) в нем меньше. Это может быть связано с малым числом экранирующих носителей в образце 2:  $p \approx 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. При хаотическом распределении примесей величина определяется выражением [6]

$$\gamma = e^2 N^{3/2} / \kappa P_{Te}^{1/2}. \quad (3)$$

Используя это выражение, а также данные электрических и оптических измерений, мы получили расчетные значения  $\gamma \approx 0.035$  и  $\approx 0.043$  эВ для образцов 1 и 2 соответственно, хорошо согласующиеся с наблюдаемыми величинами сдвигов.

Были исследованы также спектры ИК поглощения этих образцов в диапазоне 0.7—1.5 эВ ( $d = 0.3 - 0.5$  см) (рис. 4). Исходные, легированные фосфором кристаллы дают спектр с четким максимумом при  $h\nu = 1.06$  эВ, который по положению и форме, а также по поведению с изменением температуры совпадает с наблюдаемым ранее в кристаллах CdTe : P [7]. Он был интерпретирован авторами как переход свободных дырок из валентной зоны, отщепленной в результате спин-орбитального взаимодействия, на незаполненные уровни  $P_{Te}$  ( $\epsilon_0 =$

$=E_p + 0.066$  эВ). Используя приведенную в [7] величину сечения фотоионизации для этого перехода  $\sigma = 3.6 \cdot 10^{17}$  см<sup>2</sup>, можно оценить концентрацию нескомпенсированных акцепторов  $N_A - N_D = 1.4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, что практически совпадает со значением  $N_A - N_D$ , полученным из холловских измерений (см. таблицу). В спектре поглощения отожженных кристаллов указанный максимум отсутствует, поскольку мелкие акцепторы полностью компенсированы, но имеется полоса поглощения с максимумом при  $h\nu_{\max} = 1.2$  эВ,  $\alpha = 4$  см<sup>-1</sup>. Структуру в этой области спектра можно обнаружить и в спектре исходных, легированных фосфором образцов. Отсутствие этой полосы в спектрах нелегированных кристаллов *p*-типа позволяет интерпретировать соответствующий глубокий уровень как центр, включающий фосфор. Если предположить, что этот центр слабо взаимодействует с решеткой, то его энергию ионизации можно вычислить как  $E_p - h\nu_{\max} =$

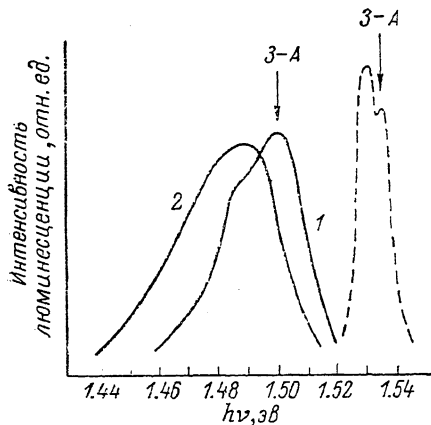


Рис. 3. Спектры люминесценции CdTe : P.

$T = 4.2$  К. Образцы: 1 — 1, 2 — 2. Штриховая кривая — спектр слабо легированного образца CdTe : P [8].

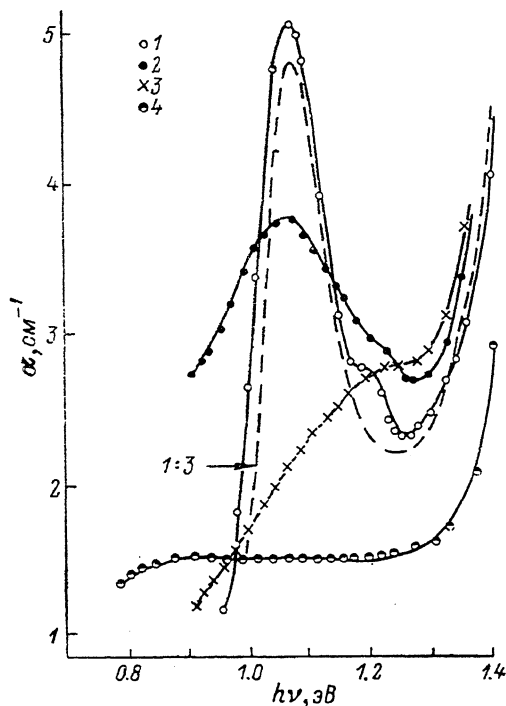


Рис. 4. Спектры ИК поглощения CdTe : P и CdTe.

Образцы: 1 — 1 (77 К), 2 — 1 (300 К), 3 — 2 (77 К), 4 — нелегированный образец CdTe *p*-типа (77 К), 5 — CdTe : P [7] (77 К).

$= 0.3$  эВ. Используя характерную для глубоких центров в CdTe величину сечения фотоионизации  $\sigma \sim 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>2</sup> [8], можно оценить концентрацию этих центров  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, что сравнимо с концентрацией центров  $P_{Te}$  в исходных кристаллах. Скорее всего этот уровень связан с комплексом, включающим фосфор, поскольку соответствующий максимум в спектре поглощения появляется в кристаллах, отожженных при достаточно низких температурах.

Таким образом, полученные результаты можно интерпретировать, предполагая, что фосфор может занимать в решетке CdTe неэквивалентные положения. В исходных кристаллах преобладают дефекты  $P_{Te}$  — мелкие акцепторы с энергией ионизации 0.07 эВ. Однако они на 80 % закомпенсированы донорами ( $Cd_i$  или  $P_{Cd}$ ). После отжига концентрация акцепторов  $P_{Te}$  уменьшилась почти на порядок, причем оставшиеся акцепторы  $P_{Te}$  полностью закомпенсированы, так что уровень Ферми смещается к середине запрещенной зоны. Поскольку при данных условиях отжига ( $T = 500$  °С,  $p_{Cd} = 10^{-2}$  атм) образование большой концентрации собственных дефектов маловероятно, указанные явления можно объяснить образованием в процессе отжига комплексов фосфора с уже имеющимися в кристалле компенсирующими донорными дефектами ( $Cd_i$  или  $P_{Cd}$ ). Наблюдаемое после отжига увеличение степени компенсации объясняется амфотерным поведением фосфора (переходом части атомов фосфора из узлов Te в узлы Cd, замещая который фосфор может проявлять донорные свойства). Известно, что в широкозонных полупроводниках, легированных амфотерными

примесями, отжиг при достаточно низкой температуре приводит к значительному уменьшению концентрации носителей. Это было, в частности, показано для кристаллов CdTe, легированных Li [9]. Таким образом, получение кристаллов с хорошей проводимостью *p*-типа равновесным способом можно осуществить только при высоких температурах, когда маловероятны образование комплексов и изменение положения в решетке атомов легирующей примеси. Наиболее эффективным в настоящее время представляется метод ионного легирования CdTe фосфором с последующими отжигами, при которых поверхность кристалла за короткое время доводится до температуры плавления лазером или электронным пучком. В последнем случае в поверхностном слое кристаллов была достигнута концентрация дырок  $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup> [10].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Saraie J., Shinohara H., Edamatsu H., Tanaka T. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 62. N 2. P. 665—672.
- [2] Selim F. A., Kröger F. A. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. N 3, P. 401—408.
- [3] Molva E., Saminadayar K., Pautrat J. L., Ligeon E. // Sol. St. Commun. 1983. V. 48. N 10. P. 955—959.
- [4] Узakov A. A., Эфрос А. Л. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 922—926.
- [5] Molva E., Pautrat J. L., Samiadayar K., Milchberg G., Magnea N. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 6. P. 3344—3356.
- [6] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [7] Capek V., Zimmerman K., Konak C., Popova M., Polivka P. // Phys. St. Sol. (b). 1973. V 56. N 2. P. 739—747.
- [8] Takebe T., Saraie J., Matsunami H. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 1. P. 457—469.
- [9] Агринская Н. В. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 2. С. 320—323.
- [10] Ouyang H., Peng M. L., Lin Y. M., Yang M. N., Hwang H. L. // J. Cryst. Growth. 1985. V. 72. N 1. P. 232—235.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Получена 26.09.1988  
Принята к печати 11.10.1988