

# Электрофизические свойства и низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов CdTe, легированных Si

© О.А. Парфенюк<sup>¶</sup>, М.И. Илащук, К.С. Уляницкий, П.М. Фочук, О.М. Стрильчук\*,  
С.Г. Крилюк\*, Д.В. Корбутяк\*

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,  
58012 Черновцы, Украина

\* Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 18 апреля 2005 г. Принята к печати 18 мая 2005 г.)

Методом Бриджмена выращены монокристаллы CdTe:Si с разными концентрациями примеси Si:  $C_{Si}^0 = 2 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Образцы имели *n*- и *p*-типа проводимости, величина которой была в пределах  $\sigma = 2 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . При нагревании кристаллов *p*-типа проводимости в интервале температур 300–440 К происходил их отжиг, при этом проводимость уменьшалась. Вид спектров низкотемпературной (5–20 К) фотолюминесценции образцов указывает на их высокое структурное совершенство. Особенностью излучения кристаллов CdTe:Si является уменьшение интенсивности всех линий, которые образуются при участии доноров, по мере приближения к верхней части слитков. Полученные результаты указывают на то, что примесь Si, в отличие от Ge, Sn и Pb, не проявляет в CdTe компенсирующего и стабилизирующего действия.

PACS: 78.55.Et, 73.61.Ga

## 1. Введение

Теллурид кадмия является одним из наиболее перспективных материалов класса A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> для полупроводникового приборостроения. Свойства данного соединения в значительной мере определяются взаимодействием между системами собственных и примесных дефектов, а также дефектно-примесных комплексов [1]. Для кристаллов CdTe, выращенных из жидкой фазы, типичными являются значительные концентрации фоновых примесей,  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , которые могут находиться в электрически активном состоянии [2] и существенно влиять на свойства образцов при контролируемом легировании.

Одна из наиболее распространенных фоновых примесей в CdTe — кремний. Основным источником загрязнения данным элементом являются кварцевые ампулы, в которых выращивают кристаллы. Согласно данным работы [2], в кристаллах CdTe, выращенных методом Бриджмена из исходных компонент чистоты 5N и дополнительно очищенных стандартными методами, концентрация кремния достигает  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Однако информации о влиянии кремния на свойства CdTe в литературе очень мало. Исследуя свойства кристаллов CdTe:Si, выращенных из раствора–расплава в теллуре, авторы работы [3] не обнаружили корреляции между электрическими свойствами и содержанием примеси Si, если его концентрация не превышала  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Легируя исходный материал одновременно литием и кремнием и изучая инфракрасную спектроскопию поглощения, авторы [4] отмечают, что атомы кремния могут размещаться в узлах кадмиевой подрешетки, входя в состав ассоциатов (Li<sub>Cd</sub>–Si<sub>Cd</sub>). С влиянием примеси Si авторы работы [5] связывают возникновение новой

полосы излучения (0.88 мкм) в спектрах катодолуминесценции образцов CdTe:Si, отожженных в парах Te и Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Данная работа посвящена изучению электрических и фотолюминесцентных свойств монокристаллов CdTe:Si, легированных кремнием в разной концентрации, с целью установления возможной корреляции между параметрами образцов и количеством легирующего элемента.

## 2. Экспериментальная часть

Кристаллы CdTe:Si выращивались методом Бриджмена. Легирующая примесь добавлялась в предварительно синтезированный материал, и ее концентрация в твердой фазе была в границах  $C_{Si}^0 = 2 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Для выращивания использовали предварительно очищенные элементарные Cd и Te.

Образцы для исследований вырезались из участков слитков с разной приведенной длиной  $g$  ( $g = l/l_0$ , где  $l_0$  — общая длина слитка,  $l$  — расстояние от начала слитка до места, из которого изготавливался образец). Методика приготовления образцов и нанесения контактов описаны в [6]. Электрические измерения (электропроводность  $\sigma$ , коэффициент Холла  $R_H$ ) проводили на постоянном токе с использованием образцов в форме прямоугольных параллелепипедов, на боковые грани которых наносили две пары зондовых контактов. Измерения электрических характеристик проводили в интервале температур  $T = 80 - 440 \text{ К}$  в направлении повышения и понижения температуры.

Спектры низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) измерялись на сколотых поверхностях образцов с помощью монохроматора МДР-23, оснащенного охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-62. Для возбуждения

<sup>¶</sup> E-mail: p\_ebox@mail.ru

Равновесные характеристики образцов CdTe:Si при 300 К

№ образца	Слиток	Концентрация примеси $C_{Si}^0$ , $\text{см}^{-3}$	Приведенная длина $g = l/l_0$	Тип проводимости	Удельная проводимость $\sigma$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Подвижность $\mu_H$ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Энергия активации $E$ , эВ
1	СТ274	$2 \cdot 10^{18}$	0.20	$n$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	960	0.01
2			0.46	Инверсия	$1.0 \cdot 10^{-9}$	86	0.65
3			0.81	$p$	$7.9 \cdot 10^{-9}$		
4	11У-86(II)	$5 \cdot 10^{18}$	0.33	$p$	$4.1 \cdot 10^{-9}$		
5			0.75	$p$	$1.4 \cdot 10^{-7}$		
6	11У-86(III)	$1 \cdot 10^{19}$	0.26	$p$	$7.5 \cdot 10^{-8}$	53	0.51
7			0.52	$n$	$1.9 \cdot 10^{-8}$	840	0.78
8			0.83	$p$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	65	0.05
9	11У-86(IV)	$5 \cdot 10^{19}$	0.19	$n$	$3.6 \cdot 10^{-3}$		
10			0.61	$n$	$8.5 \cdot 10^{-6}$		

использовали He-Ne-лазер ( $50 \text{ мВт}/\text{см}^2$ ). Образцы для ФЛ и электрических измерений вырезали из сопредельных областей шайб.

### 3. Результаты и обсуждения

Исходные образцы CdTe:Si были  $n$ - и  $p$ -типа с величинами удельной проводимости, изменявшейся в границах  $\sigma = 2 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Некоторые равновесные параметры исследуемых кристаллов приведены в таблице. Анализ представленных в таблице данных показывает, что на всех слитках наблюдается увеличение дырочной компоненты проводимости при приближении к верхней части кристаллов. Так, для слитков 11У-86(II) и 11У-86(III), в которых проводимость нижних частей — дырочная, концентрация носителей в конечных частях слитков возрастает. В случае электронной проводимости

происходит ее уменьшение в начале слитка (слиток 11У-86(IV)) или инверсия и переход к  $p$ -типу проводимости (слиток СТ274) при продвижении в области с большей приведенной длиной  $g$ .

Учитывая то, что коэффициент распределения кремния в CdTe близок к единице [2], такое отличие в свойствах образцов, вырезанных из разных участков слитка, нельзя объяснить влиянием введенной примеси. Увеличение концентрации дырок в конечных областях кристаллов, а также проявление мелкого акцепторного уровня (энергия активации  $E = 0.05 \text{ эВ}$ , образец 8 — см. таблицу) дают основания считать, что доминирующими дефектами в CdTe:Si, как и в нелегированном теллуриде кадмия, выращенном методом Бриджмена, являются вакансии кадмия ( $V_{Cd}$ ). Увеличение концентрации последних в конце слитка может быть обусловлено непосредственным контактом кристалла с паровой фазой.

Характерной особенностью кристаллов  $p$ -типа был их отжиг в процессе измерения температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho = f(T)$ , который приводил к уменьшению проводимости, причем амплитуда изменений была большей для более низкоомного материала. Проведение серии последовательных нагревов и охлаждений образцов дало возможность получить набор прямолинейных зависимостей  $\lg \rho = f(10^3/T)$  с разными углами наклона, т.е. с разной энергией активации  $E$  (рис. 1). Видно, что во время повторных измерений образец становился более высокоомным и, соответственно, возрастала глубина залегания уровня, определяющего проводимость.

На рис. 2 изображены спектры ФЛ образцов, вырезанных из разных участков слитка СТ274. Проанализируем в отдельности экситонную (1.58–1.6 эВ), краевую (1.5–1.57 эВ) и примесную (1.3–1.48 эВ) области спектра. Для всех образцов наиболее интенсивной является линия ( $A^0, X$ ) с максимумом около 1.590 эВ, обусловленная аннигиляцией экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах, которыми могут быть

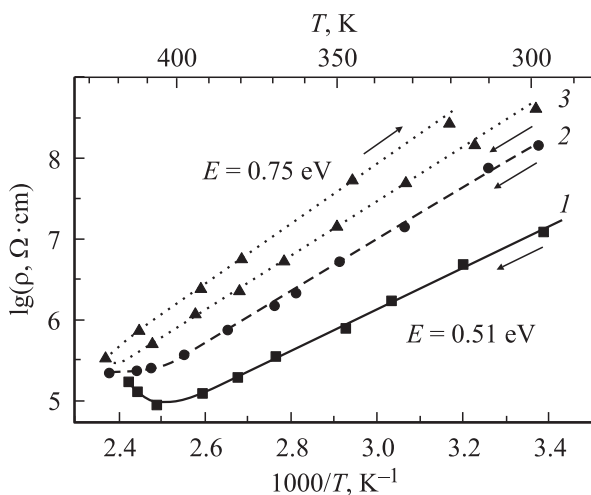
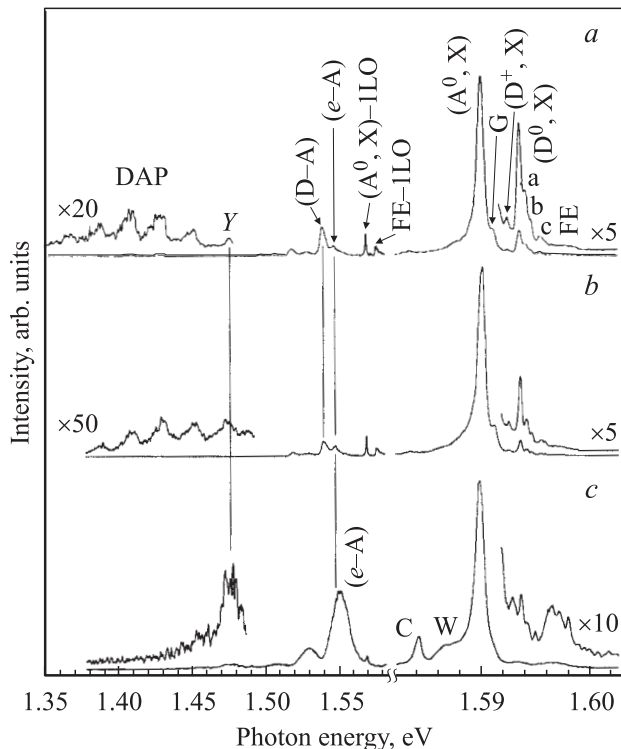


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления CdTe:Si (образец 6). Цифры (1–3) указывают последовательность измерений, а стрелки — направление изменения температуры.



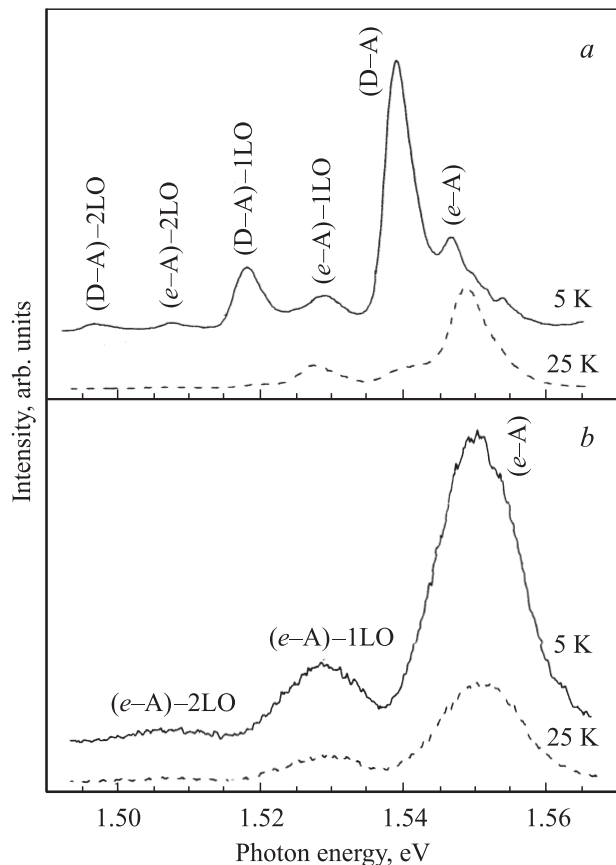
**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции образцов 1 (a), 2 (b), 3 (c), вырезанных из разных частей слитка СТ274 (таблица). Спектры нормированы на интенсивность соответствующей линии  $(A^0, X)$ .  $T = 5$  К.

как фоновые примеси  $Cu_{Cd}$ , так и вакансии кадмия [7]. В экситонной области спектра образцов 1, 2 четко проявляются линии, вызванные рекомбинацией экситонов, связанных на нейтральных донорах, находящихся в основном  $(D^0, X)$  и возбужденных (a, b, c) состояниях, и на ионизированных донорах —  $(D^+, X)$  с энергией максимума  $h\nu \approx 1.592$  эВ. Кроме того, наблюдается небольшой пик около 1.591 эВ (G), который является типичным для CdTe, легированного Cl, и обусловлен экситонами, локализованными на акцепторах  $(V_{Cd}-2Cl_{Te})$  [8]. Малая полуширина экситонных линий, проявление полосы излучения свободных экситонов (FE), а также низкая интенсивность примесной ФЛ свидетельствуют о высоком качестве образцов.

Для образца 2, вырезанного из средней части слитка, характерно уменьшение относительной интенсивности линии  $(D^0, X)$ . Для образца 3 эта линия практически исчезает. Вместе с тем наблюдаются две другие особенности: линии W (1.586 эВ) и C (1.584 эВ), которые связываются в литературе с экситонами, локализованными соответственно на комплексах  $(V_{Cd}-Cl_{Te})$  [8] и  $(V_{Cd}-In_{Cd})$  [9]. Проявление линий G, W и C в излучении исследуемых кристаллов может быть связано с тем, что хлор и индий входят в состав фоновых примесей в теллуриде кадмия [2].

Краевая люминесценция образцов 1 и 2 состоит из дублета линий, обозначенных на рис. 2  $(e-A)$  и  $(D-A)$ ,

которые обусловлены соответственно излучательными переходами электронов из зоны проводимости и с донорного уровня на акцепторный центр, и их LO-фонных повторений. Энергия ионизации акцептора, определенная из спектров ФЛ, составляет  $\sim 56$  мэВ. Это хорошо согласуется с результатами работы [10], в которой показано, что акцептором, ответственным за краевую ФЛ в номинально нелегированном CdTe, является комплекс  $(V_{Cd}-2D)$ . При приближении к середине слитка (образец 2) интенсивность линии  $(D-A)$  уменьшается по отношению к интенсивности линии  $(e-A)$  и в краевой ФЛ образца 3, вырезанного из верхней части слитка, наблюдается лишь линия  $(e-A)$ , сдвинутая в коротковолновую область на  $\sim 2$  мэВ. Этот вывод подтверждается исследованиями температурной зависимости краевой ФЛ (рис. 3). Видно, что для образца 1 повышение температуры предопределяет возрастание относительной интенсивности линии  $(e-A)$  и уменьшение интенсивности линии  $(D-A)$  вследствие термически стимулированного перехода электронов с донорного уровня в зону проводимости [11]. В то же время форма линии краевой ФЛ образца 3 не изменяется с температурой. Это свидетельствует о том, что данная линия не является суперпозицией двух близко расположенных полос, обусловленных переходами  $(e-A)$  и  $(D-A)$ , а содержит только  $(e-A)$ .



**Рис. 3.** Спектры краевой фотолюминесценции образцов 1 (a) и 3 (b) при 5 и 25 К.

Смещение полосы ( $e-A$ ) в коротковолновую область спектра, пропорциональное концентрации примеси, было выявлено при исследовании низкотемпературной ФЛ кристаллов CdTe:Pb [12]. Этот результат авторы объясняют комплексной природой акцепторного дефекта ( $Pb_{Cd}-V_{Cd}$ ). При увеличении концентрации легирующей примеси уменьшается расстояние между компонентами ассоциатов и соответственно возрастает величина энергии кулоновского взаимодействия. В случае кристаллов CdTe:Si сдвиг максимума линии ( $e-A$ ) тоже указывает на комплексную природу акцепторного центра, но без участия примеси кремния. Действительно, поскольку коэффициент распределения кремния в CdTe  $k_{Si} \geq 1$  [2], концентрация примеси уменьшалась бы в направлении к концу слитка и максимум ( $e-A$ ) соответственно перемещался бы в низкоэнергетическую область спектра. Наблюдаемое смещение максимума данной полосы ФЛ в нашем случае может объясняться тем, что в состав сложного акцептора, переходы на который формируют линию ( $e-A$ ), входят неконтролируемые доноры, коэффициент распределения которых меньше 1 (In, Al, Cl) [1,2]. Кроме того, величина сдвига в случае CdTe:Pb большая сравнительно с теллуридом кадмия, легированным кремнием.

Люминесценция монокристаллов CdTe вблизи 1.4 эВ обусловлена рекомбинацией донорно-акцепторных пар (DAP), в которых акцепторами являются A-центры. Кроме того, в этой спектральной области может проявляться так называемая Y-линия с максимумом 1.477 эВ, которую связывают с рекомбинацией экситонов, локализованных на дислокациях [13–15]. Для образцов 1–3 по мере приближения к концу слитка интенсивность полосы DAP уменьшается, а интенсивность Y-линии, напротив, возрастает.

Сравнивая относительные интенсивности полос излучения разных образцов, можно заметить определенные закономерности их изменения вдоль оси слитка. Так, при переходе от нижней части кристалла к его вершине наблюдается уменьшение интенсивности всех линий ФЛ, связанных с участием доноров: экситонов, локализованных на нейтральных донорах, линии (D–A) в краевой области и полосы DAP около 1.4 эВ. Результаты фотолюминесцентных и электрических измерений хорошо согласуются между собой. Как видно из таблицы, в нижней части кристалла СТ274 есть большое количество мелких донорных дефектов (низкоомный  $n$ -тип). Поэтому понятна большая относительная интенсивность полос ( $D^0$ , X), (D–A) и DAP в спектре ФЛ образца 1. В верхней части кристалла ( $p$ -тип) преобладают акцепторные дефекты и упомянутые линии излучения менее интенсивны или вообще отсутствуют.

Для образца 1, холловская подвижность электронов  $\mu_n$  в котором близка к максимально возможной, была оценена концентрация ионизованных центров  $N_i$  на основании анализа температурной зависимости  $\mu_n$  в области азотных температур. В учете лишь двух механизмов рассеяния (на фононах и ионизованных центрах)

и при использовании формулы Брукса–Херинга [16] было получено  $N_i \approx 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Поскольку концентрация атомов Si при  $C_{Si}^0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $k_{Si} \geq 1$  должна значительно превышать концентрацию фоновых примесей, полученное значение  $N_i$  свидетельствует о том, что преобладающее количество кремния находится в электрически неактивной форме.

Полученные результаты исследований свойств кристаллов CdTe:Si показывают, что поведение кремния и других примесей электронов IV группы (Ge, Sn, Pb) в CdTe заметно различается. Кремний не проявляет в CdTe компенсирующего и стабилизирующего действия, как это происходит при легировании атомами Ge, Sn, Pb [17]. Характер изменений, которые наблюдаются при нагревании образцов CdTe:Si дырочного типа проводимости, близки к типичным для нелегированного материала [18]. Поскольку сопротивление кристаллов CdTe:Si изменялось в широких пределах (см. таблицу), говорить о компенсирующем действии примеси кремния нет оснований. Не исключена возможность получения материала с высоким сопротивлением из-за компенсирующего действия фоновых примесей донорного типа (In, Al, Cl) или собственных дефектов ( $Cd_i$ ,  $Te_{Cd}$ ).

Постепенное увеличение удельного сопротивления образцов при повторных измерениях может быть обусловлено генерацией дефектов донорного типа, которые приводят к возрастанию степени компенсации материала. Такими дефектами могут быть быстро диффундирующие атомы фоновых примесей I группы (Cu или Ag), которые проявляют в CdTe амфотерное действие [1]. При повышении температуры возрастает их концентрация в междоузлиях согласно реакции:  $M_{Cd}^- \rightarrow M_i^+ + V_{Cd}^- + e^-$ , где M — атомы Cu или Ag.

## 4. Заключение

Примесь кремния не проявляет в теллуриде кадмия компенсирующего и стабилизирующего действия, как это имеет место при легировании CdTe другими элементами IV группы (Ge, Sn, Pb). Изменения электрических свойств, которые наблюдаются при нагревании кристаллов CdTe:Si и образцов нелегированного теллурида кадмия, близки между собой. Равновесные и неравновесные процессы в исследуемых образцах зависят в основном от состояния системы собственных и примесных точечных дефектов и их комплексов, а также от степени структурного совершенства полупроводника.

## Список литературы

- [1] K.R. Zanio. *Semiconductors and Semimetals* (N.Y.–San Francisco–London, 1978) v. 13, p. 235.
- [2] P. Rudolph, M. Mühlberg, M. Neubert, T. Boeck, P. Möck, L. Parthier, K. Jacobs. *J. Cryst. Growth*, **118**, 204 (1992).
- [3] L. Chibani, M. Hage-Ali, J.P. Stoguert, J.M. Koebel, P. Siffert. *Mater. Sci. Eng. B*, **16**, 202 (1993).

- [4] R. Zielińska-Purgal, J. Piwowarczyk, W. Nazarewich. *Phys. Status Solidi B*, **186**, 355 (1994).
- [5] I.N. Odin, M.V. Chukichev, V.A. Ivanov, M.E. Rubina. *Inorg. Mater.*, **37**, 455 (2001).
- [6] A.V. Savitsky, O.A. Parfenyuk, M.I. Iashchuk, P.M. Fochouk, N.D. Korbutyak. *Semicond. Sci. Technol.*, **15**, 263 (2000).
- [7] S.H. Song, J.F. Wang, M. Isshiki. *J. Cryst. Growth*, **257**, 231 (2003).
- [8] H.-Y. Shin, C.-Y. Sun. *J. Cryst. Growth*, **186**, 354 (1998).
- [9] S. Seto, K. Suzuki, V.N. Abastillas Jr., K. Inabe. *J. Cryst. Growth*, **214/215**, 978 (2000).
- [10] H.-Y. Shin, C.-Y. Sun. *Mater. Sci. Eng.*, **B52**, 78 (1998).
- [11] Д.В. Корбутяк, С.Г. Крилюк, Ю.В. Крюченко, Н.Д. Вахняк. *ОПТ*, **37**, 27 (2002).
- [12] А.В. Савицкий, О.А. Парфенюк, М.И. Илашук, А.Й. Савчук, С.М. Чупыра. *ФТП*, **38**, 516 (2004).
- [13] P.J. Dean, G.M. Williams, G. Blackmore. *J. Phys. D*, **17**, 2291 (1984).
- [14] C. Onodera, T. Taguchi. *J. Cryst. Growth*, **101**, 502 (1990).
- [15] S. Seto, A. Tanaka, F. Takeda, K. Matsuura. *J. Cryst. Growth*, **138**, 346 (1994).
- [16] *Физика и химия соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>*, под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970).
- [17] A.V. Savitsky, M.I. Iashchuk, O.A. Parfenyuk, K.S. Ulyanitsky, V.R. Burachek, R. Ciach, Z. Swiatek, Z. Kuznizki. *Thin Sol. Films*, **361**, 203 (2000).
- [18] А.В. Савицкий, М.И. Илашук, О.А. Парфенюк, К.С. Уляницкий, П.М. Фочук. *УФЖ*, **41**, 82 (1996).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Electrical properties and the low-temperature photoluminescence of Si-doped CdTe single crystals**

*O.A. Parfenyuk, M.I. Iaschuk, K.S. Ulyanitskii,  
P.M. Fochuk, O.M. Strilchuk\*, S.G. Krylyuk\*,  
D.V. Korbutyak\**

Yuri Fed'kovich Chernovtsy National University,  
58012 Chernovtsy, Ukraine

\* V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine