

03,04

Эффект компенсации в нелегированном поликристаллическом CdTe, синтезированном в неравновесных условиях

© В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

E-mail: kolosov@sci.lebedev.ru, krivobok@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2011 г.)

В нелегированном поликристаллическом CdTe, полученном в процессах быстрой кристаллизации, обнаружен эффект компенсации, приводящей к возрастанию удельного сопротивления до $10^8 - 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ при концентрации фоновых примесей $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (доноры Ga_{Cd}, Cl_{Te} неидентифицированные акцепторы). Для отдельных образцов этот эффект сопровождается появлением незатухающей фотопроводимости, исчезающей при температуре $\sim 200 \text{ K}$. Показано, что для всех исследованных поликристаллов реализуется трехуровневый механизм компенсации, в котором основные свойства материала определяют глубокие доноры и/или акцепторы с концентрацией 10^{12} cm^{-3} . В зависимости от конкретных условий роста удельное сопротивление при комнатной температуре определяют глубокие центры с энергиями активации 0.59 ± 0.1 , $0.71 \pm 0.1 \text{ eV}$, предположительно связанные с собственными точечными дефектами, и $0.4 \pm 0.1 \text{ eV}$, относящийся к DX-центру, образованному Ga_{Cd}.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 08-02-01019-а и 09-02-01425-а), ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (Г.К. № П419) и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых кандидатов наук РФ МК-64564.2010.2.

1. Введение

В силу особенности фазовой диаграммы синтез CdTe в избытке Te без легирования приводит к большой концентрации вакансий Cd, которые в присутствии фоновых акцепторов обеспечивают обычно дырочный тип проводимости. Получение *n*-CdTe представляет непростую задачу, так как легирование донорными примесями сопровождается образованием компенсирующего дефекта акцепторного типа, который захватывает на себя свободные электроны. Такая проблема получила название „самокомпенсации“. Эта проблема известна уже давно и ей посвящено большое количество работ, тем не менее единого мнения о механизме компенсации в соединениях A_2B_6 , в частности в CdTe, до сих пор не существует. На данный момент известно несколько моделей компенсации. Одна из ранних и наиболее распространенных моделей — компенсация дважды ионизированными вакансиями кадмия [1] — основана на особенностях фазовой диаграммы CdTe, из которой следует, что V_{Cd} является основным дефектом в CdTe. При таком механизме необходимо соблюдение точного равенства концентрации вводимой донорной примеси и концентрации вакансий, что на практике весьма маловероятно. Более правдоподобна модель с образованием А-центра — сложного дефекта ($V_{\text{Cd}}\text{-Donor}_{\text{Te}}$), который является акцептором (см., например, [2]). Но энергия ионизации такого дефекта невелика; например, уровень $V_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ лежит выше потолка валентной зоны на $\sim 125 \text{ meV}$, а $V_{\text{Cd}}\text{-In}_{\text{Te}}$ — 142 meV [3]. Поэтому объяснить низкую проводимость полуизолирующего CdTe

n- и *p*-типа, принимая во внимание только А-центр, невозможно.

Компенсация в полуизолирующих полупроводниках *n*-типа хорошо описывается трехуровневой схемой с участием мелкого донора, мелкого акцептора и глубокого донора (соответственно глубокого акцептора в полупроводнике *p*-типа) [4]. Для эффективной компенсации в соответствии с трехуровневой моделью необходимо образование глубокого дефекта с энергией залегания вблизи середины запрещенной зоны. Такими дефектами могут являться как собственные точечные дефекты, такие как Te_{Cd} , Cd_i , V_{Te} [5–7], так и примеси Ge, Sn [8,9], а также комплексы, образованные примесью замещения и собственным точечным дефектом. В работе [7] высказано интересное предположение, подтвержденное расчетами, об участии в компенсации комплекса $\text{O}_{\text{Te}}\text{-H}$.

Альтернативной моделью самокомпенсации является модель образования DX- либо AX-центра, предполагающая переход части доноров (акцепторов) замещения из мелкого водородоподобного в глубокое DX (AX)-состояние, захватывающее на себя свободные электроны (дырки) [10].

Уменьшить степень компенсации при легировании донорными примесями можно, существенно сократив концентрацию фоновых примесей и собственных точечных дефектов до минимально возможного предела, одновременно увеличивая растворимость донорных примесей. Сегодня уже стало понятно, что достичь существенного прогресса в данном направлении можно, используя неравновесные методы синтеза [11–13]. В настоящей работе мы провели сравнительное исследование полуизолирующего CdTe и высокоомного *n*-CdTe, получен-

ных методом прямой химической реакции в сильно неравновесных условиях быстрой кристаллизации без легирования. При этом за счет высоких скоростей и низких температур роста существенно подавляется диффузия в твердом CdTe как примесных атомов, так и собственных точечных дефектов, что затрудняет образование комплексных дефектов. Увеличение скорости потоков компонентов привело к частичному изменению направления роста кристаллитов с $\langle 111 \rangle$ на $\langle 110 \rangle$. Ранее в результате исследования поликристаллов ZnTe, выращенных аналогичным способом, было показано, что такое изменение кристаллографического направления приводит к заметному изменению примесно-дефектного состава материала, которое связано с различием в механизмах встраивания как примесей, так и матричных элементов в решетку [14].

Исследуемые соединения были получены в различных условиях синтеза из исходных компонентов с разной степенью очистки. Полученные образцы различались как электрическими свойствами, так и степенью и механизмом компенсации. Результаты проведенных исследований свидетельствуют в пользу модели компенсации на основе трехуровневой схемы с участием глубокого собственного точечного дефекта или DX-центра.

2. Экспериментальная часть

Для исследования были отобраны образцы CdTe, выращенные в сильно неравновесных условиях методом прямого синтеза реагентов Cd и Te в паровой фазе. Процесс синтеза проводился в горизонтальном реакторе в динамическом вакууме с контролируемой скоростью откачки. Реагенты подавались из отдельных источников в зону синтеза в спутных потоках, истекавших из коаксиально расположенных каналов. Плотность потоков компонентов и их соотношение задавалось температурой ячеек Cd и Te. Скорость химической реакции зависела от пересыщения, которое в данном случае составляло $\sim 10^4$.

Были проведены два процесса, которые различались степенью очистки исходных компонентов, соотношением парциальных давлений Cd и Te₂ в паровой фазе в зоне кристаллизации, степенью пересыщения и температурой кристаллизации.

В первом процессе (далее образцы КТ-1) для синтеза использовались высокочистые (6N) коммерчески доступные Cd и Te. Кристаллизация протекала при температурах 500–540°C. В процессе синтеза по мере выхода печей на режим соотношение давления паров Cd к давлению паров Te₂ в зоне кристаллизации изменялась от 0.85 в начале процесса до 2.04 к концу процесса. Во втором процессе (КТ-2) исходные компоненты проходили дополнительную очистку перед синтезом путем трехкратной пересублимации. Процесс проводился при очень незначительном избытке кадмия (P_{Cd}/P_{Te_2} варьировалось в пределах 2.1–2.3) при температурах

580–600°C. В обоих случаях скорость осаждения была выбрана довольно высокой ($\sim 30\text{--}50\ \mu\text{m}/\text{min}$). В результате синтеза получались поликристаллические слои толщиной до 2 мм с размером зерна 400–500 μm . Слои представляли собой текстуру, образованную кристаллитами с направлениями роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

На полученных образцах были проведены измерения низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ), фотопроводимости, температурной зависимости удельного сопротивления, на образцах КТ-2 выполнены измерения подвижности фото-холловским методом. Образцы КТ-2 имели электронный тип проводимости, тип проводимости образцов КТ-1 достоверно определить не удалось из-за очень высокого сопротивления.

ФЛ измерялась в парах гелия при температуре 5 К на свежесколотой поверхности образцов. Возбуждение осуществлялось аргоновым лазером с длиной волны 488.0 nm. Для регистрации излучения в краевой области использовался спектрометр с двойным монохроматором ДФС-24 с разрешением 6 $\text{\AA}/\text{mm}$ и ФЗУ с InGaAs фотокатодом. При записи обзорных спектров использовались спектрометр ИКС-31 с линейной дисперсией 32 $\text{\AA}/\text{mm}$ и германиевый детектор.

Для электрических измерений и фотопроводимости образцы подвергались механической обработке шлифовкой, полировкой. Затем нарушенный слой убирался химическим травлением в растворе бром-метанола. Контакты наносились индием. Спектры фотопроводимости измерялись при температуре 67 К в парах азота. Возбуждение осуществлялось излучением светоизмерительной лампой СИРШ-8.5-200 через монохроматор ИКС-31. Для регистрации использовался электрометрический усилитель с АЦП.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены обзорные спектры низкотемпературной фотолюминесценции трех образцов. Кривые 1 и 2 относятся к образцам КТ-1, взятым из разных зон кристаллизатора, спектр 3 получен на образце *n*-CdTe КТ-2. Во всех трех спектрах хорошо разрешаются линии излучения экситонов, связанных на нейтральных донорах (D^0X) и акцепторах (A^0X), излучение разнесенных донорно-акцепторных пар (DA), переходы с участием свободных электронов и дырок, локализованных на акцепторах ($e-A$), излучение А-центра — комплекса, образованного вакансией Cd и донором на подрешетке Te. В ряде образцов КТ-1 (рис. 1, кривая 2) регистрируется излучение, связанное с протяженными дефектами (Y-линия), которое накладывается на излучение А-центра. Для большинства линий переходы сопровождаются испусканием продольных оптических (LO) фононов. В образцах *n*-CdTe КТ-2 (кривая 3) дополнительно наблюдаются две широкие бесструктурные линии в длинноволновой области спектра (Deer).

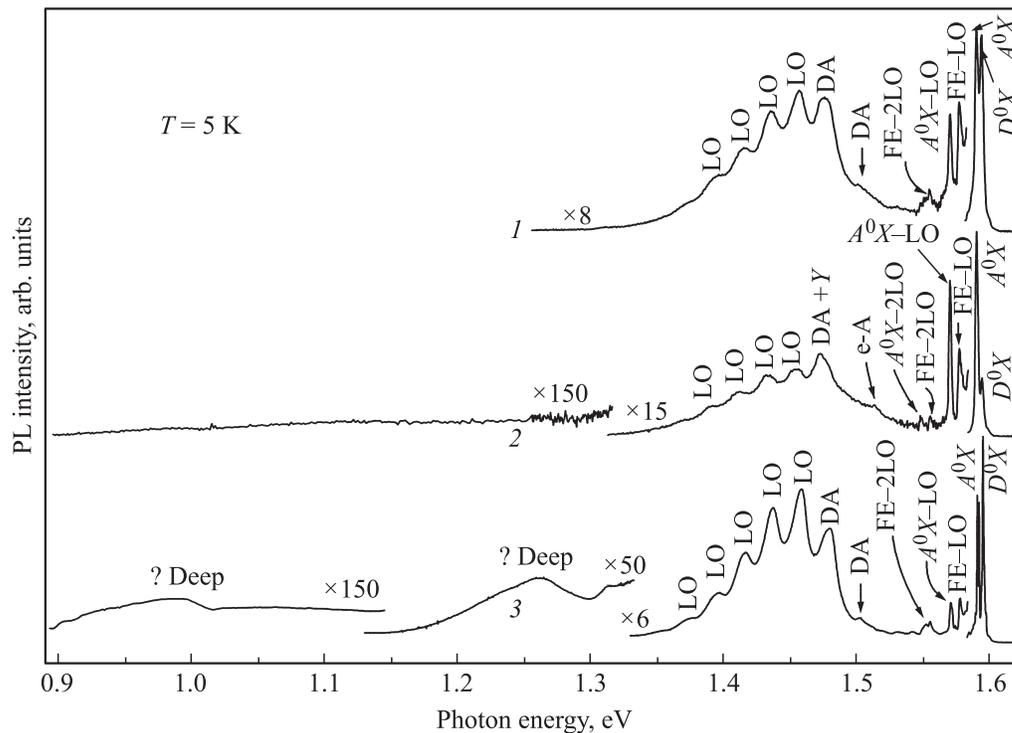


Рис. 1. Обзорный спектр ФЛ CdTe. Спектры 1 и 2 относятся к образцам КТ-1, взятым из различных зон реактора, спектр 3 — к образцу *n*-CdTe КТ-2.

Краевое излучение трех образцов представлено более подробно на рис. 2. Как следует из спектров 1 и 2, материал КТ-1 имел заметную неоднородность по составу, которая, по-видимому, связана с изменением соотношения давления Cd и Te₂ в процессе синтеза. Спектр 1 характерен для CdTe *n*-типа. В краевой области заметно доминируют экситоны, связанные на нейтральных донорах (D^0X), с энергетическим положением 1.5930 ± 0.0001 eV. Подробный анализ структуры двухэлектронных переходов позволяет заключить, что доминирующими донорами являются Ga_{Cd} и Cl_{Te}. Менее интенсивные линии в спектре экситонно-примесного комплекса (ЭПК) относятся к экситонам, связанным на нейтральных акцепторах A^0X . Подробные исследования фотолуминесценции при низких уровнях возбуждения и различных температурах позволили сделать вывод, что эти линии относятся к акцепторам с нестандартной энергией активации 48 и 98 meV [15].

Спектр 2 на рис. 2 свойствен полуизолирующему *p*-CdTe. В спектре ЭПК этого образца преобладает линия A^0X , положение которой в пределах погрешности совпадает с положением линии экситона, связанного на нейтральных атомах Cu. В то же время ни DA, ни e-A-переходов с участием атомов Cu в спектрах не наблюдается. Интенсивность линий D^0X , связанных на Ga и Cl, несколько ниже, но одного порядка с A^0X . Следовательно, концентрации доноров и акцепторов в данных образцах имеют близкие значения, что характерно для полуизолирующего материала.

Спектр 3 на рис. 2 относится к образцу CdTe, полученному при незначительном избытке Cd (КТ-2), и характерен для CdTe *n*-типа. Спектр краевого излучения этих образцов во многом подобен спектру 1. Как и в первом случае, наиболее интенсивной линией в спектре является линия излучения экситонов, связанных на донорах Ga и Cl. Линии A^0X относятся предположительно к тем же акцепторам с нестандартной энергией активации 48 и 98 meV [15].

В пользу электронного типа проводимости также свидетельствует зависимость спектров ФЛ от уровня возбуждения в краевой области (рис. 3). С увеличением интенсивности возбуждения увеличивается относительный вклад в спектр ФЛ экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах, что свидетельствует о том, что акцепторы изначально находятся в заряженном состоянии, как и следовало ожидать в материале *n*-типа.

Любопытно отметить следующее. Несмотря на то что образцы, спектры которых представлены кривыми 1 и 3, получены при разных стехиометрических соотношениях Cd и Te, структуры краевого излучения этих образцов практически идентичны. Это свидетельствует о похожем примесном составе, хотя количественно концентрации могут не совпадать. Изменение стехиометрии от избытка Te к избытку Cd привело к появлению двух бесструктурных линий в длинноволновой области на спектрах 3. Эти линии предположительно относятся к переходам с участием неидентифицированных глубоких центров и мелких примесей замещения. Такие бес-

структурные линии характерны для точечных дефектов, расположенных вблизи протяженных дефектов [16].

Для образцов КТ-2 были измерены температурные зависимости гашения экситонных комплексов (рис. 4). С ростом температуры происходит диссоциация связанных экситонов, сопровождающаяся увеличением интенсивности излучения свободных экситонов. Наличие линий связанных экситонов в CdTe при температуре 17–24 К характерно для концентраций фоновых примесей на уровне $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Забегая вперед, заметим, что эта концентрация на три порядка выше концентрации глубоких центров, которые определяют сопротивление образцов *n*-CdTe.

Оценка концентрации глубоких центров проведена по температурной зависимости удельного сопротивления, приведенной на рис. 5. На этом рисунке представлены графики температурной зависимости для трех образцов. Зависимость *I* получена для образца КТ-1. Тип проводимости и величину подвижности носителей для этого образца определить не удалось из-за высокого

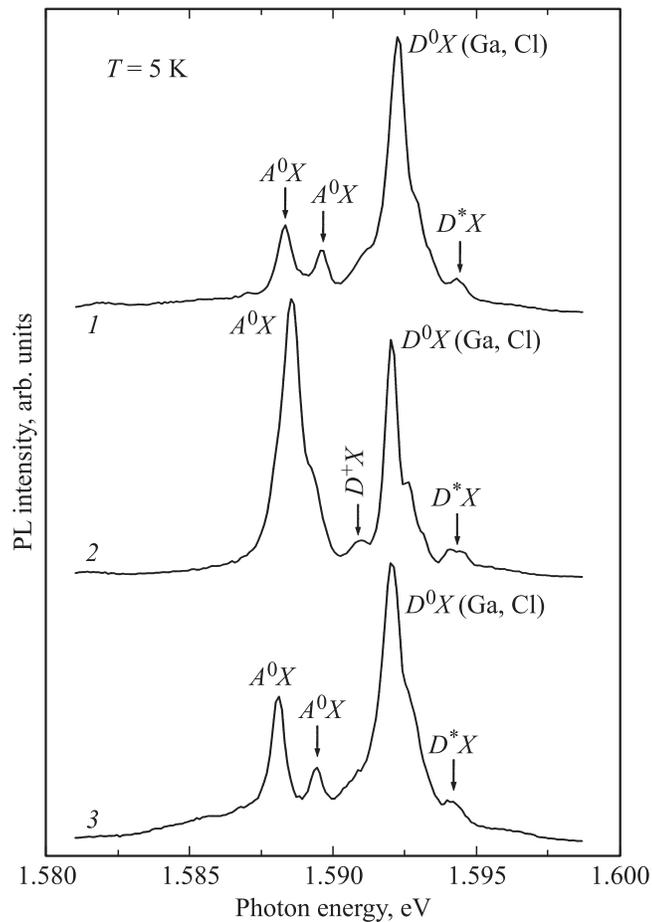


Рис. 2. Фрагменты спектров ФЛ, демонстрирующие тонкую структуру излучения вблизи края собственного поглощения. Обозначения спектров соответствуют рис. 1. D^*X — возбужденное состояние экситона, связанного на нейтральном доноре, D^+X — экситон, связанный на заряженном доноре.

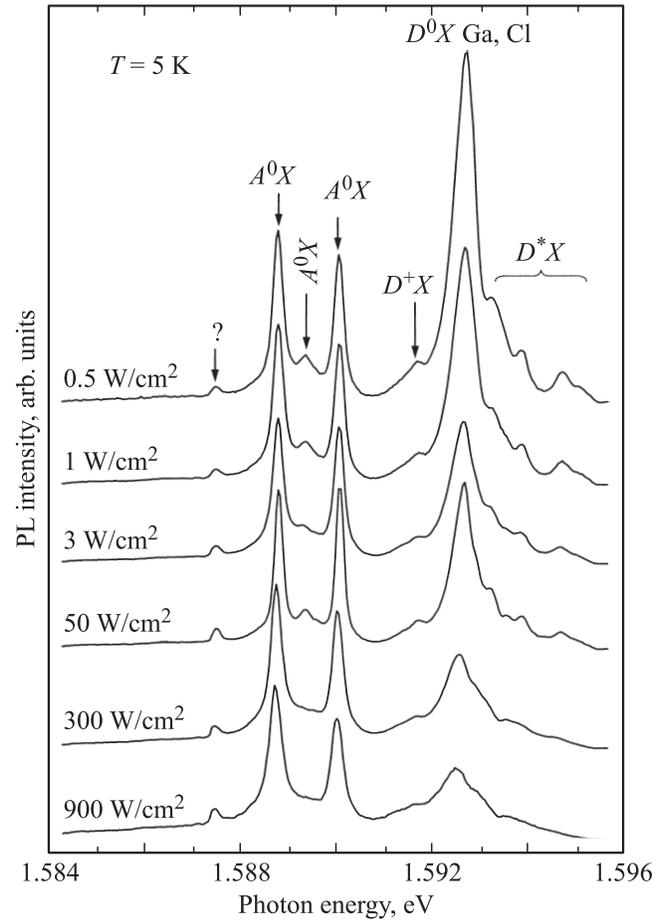


Рис. 3. Зависимость спектров ФЛ образцов КТ-2 в краевой области от уровня возбуждения.

удельного сопротивления $\sim 9 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{см}$ при комнатной температуре. На температурной зависимости удельного сопротивления в диапазоне температур 200–300 К наблюдается всего один наклон, соответствующий энергии активации центра $\sim 0.7\text{--}0.72 \text{ eV}$. Результаты для более низких температур недостоверны из-за высокого уровня шума. Энергия этого центра вычислена в предположении сильной компенсации полупроводника и с хорошей точностью соответствует энергии ионизации собственного точечного дефекта Cd_i [7]. Согласно расчетам [5], эту же энергию должен иметь дефект V_{Te} , но даже при большом избытке Cd вероятнее образование Cd_i, чем V_{Te} [17].

Температурные зависимости 2 и 3 измерены на образцах КТ-2. Они имели электронный тип проводимости с подвижностью электронов $\mu_e \sim 120 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.¹ Это примерно на порядок хуже подвижности электронов, характерной для монокристаллов CdTe. Удельное сопротивление $(2\text{--}3) \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{см}$ образцов КТ-2 было более чем на порядок ниже по сравнению с образцами КТ-1 ($9 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{см}$).

¹ Измерения подвижности были выполнены В.Т. Трофимовым.

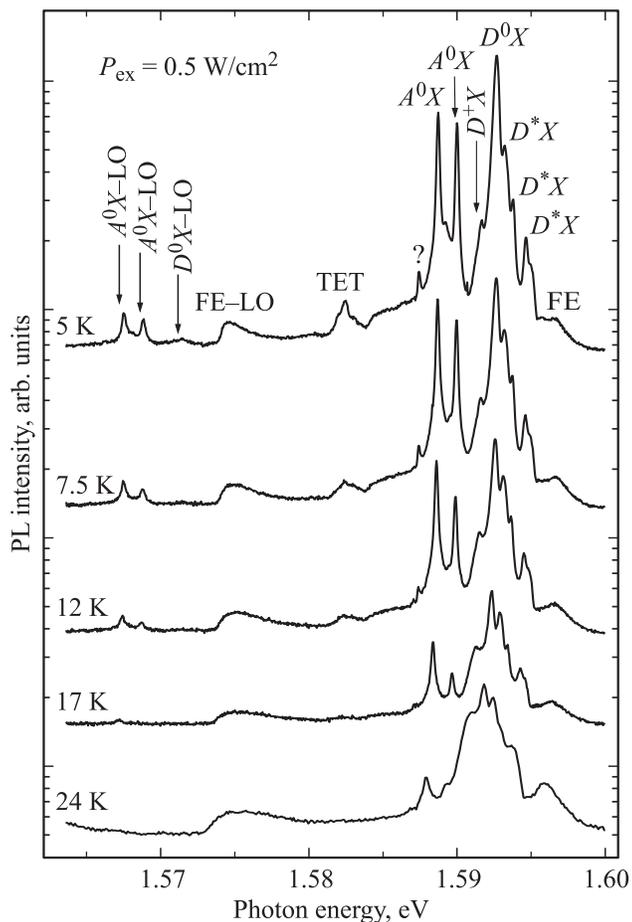


Рис. 4. Температурная зависимость спектров ФЛ образцов КТ-2 в краевой области. ТЕТ — двухэлектронные переходы.

В ряде образцов КТ-2 был обнаружен эффект незатухающей фотопроводимости при низких температурах. Такие образцы (кривая 3) отличались по спектру глубоких электронных состояний в запрещенной зоне от образцов, полученных в том же технологическом процессе, но без эффекта незатухающей фотопроводимости (кривая 2).

Видно, что удельное сопротивление образцов без эффекта незатухающей фотопроводимости (спектр 2) определяется двумя энергиями активации: в диапазоне температур от 160 до 230 К энергия активации 0.26–0.28 эВ, а от 230 К до комнатной — 0.59–0.61 эВ. Интерпретировать природу этих центров по одной только температурной зависимости трудно, а литературные данные весьма противоречивы. Первый уровень довольно часто наблюдается как в нелегированном [18], так и в легированном In [18,19] CdTe, выращенном методом перемещающегося нагревателя (Travelling Heater Method — ТНМ). Этот уровень является электронной ловушкой и, по-видимому, связан с собственными точечными дефектами [18,19]. Авторы работы [19] наблюдали несколько электронных ловушек с энергией, близкой к $E_C - 0.28$ эВ, но разными сечениями захвата. Они предполагают, что

ловушки с сечением $\sim 10^{-18}$ см² относятся к первому зарядовому состоянию Te_{Cd} . Ловушки с сечением $10^{-15} - 10^{-14}$ см² отождествляют со вторым зарядовым состоянием V_{Cd} , что, по-видимому, не верно, так как теоретические работы [6] и эксперимент [20] дают энергию второго зарядового состояния V_{Cd} $E_V + 0.47$ эВ. Существует и другое мнение, что центр $E_C - 0.28$ эВ не имеет никакого отношения к собственным дефектам, а является вторым зарядовым состоянием междоузельного атома меди [21]. Подтверждения содержания примеси Си в наших образцах мы не обнаружили. Природе этого центра стоит уделить особое внимание, поскольку в указанной работе сечение захвата данного центра достигало $\sim 10^{-12}$ см² и существенным образом ограничивало время жизни носителей.

Глубокий донор с энергией активации 0.59–0.61 эВ также наблюдался в легированном In CdTe *n*-типа, выращенном методом Бриджмана [18] и ТНМ [22], и высокоомном CdTe:In [19]. Причем в указанный диапазон хорошо попадают сразу несколько центров, обнаруженных в работах [18] и [22]. Судя по тому что эти центры характеризовались разным сечением захвата, различавшимся

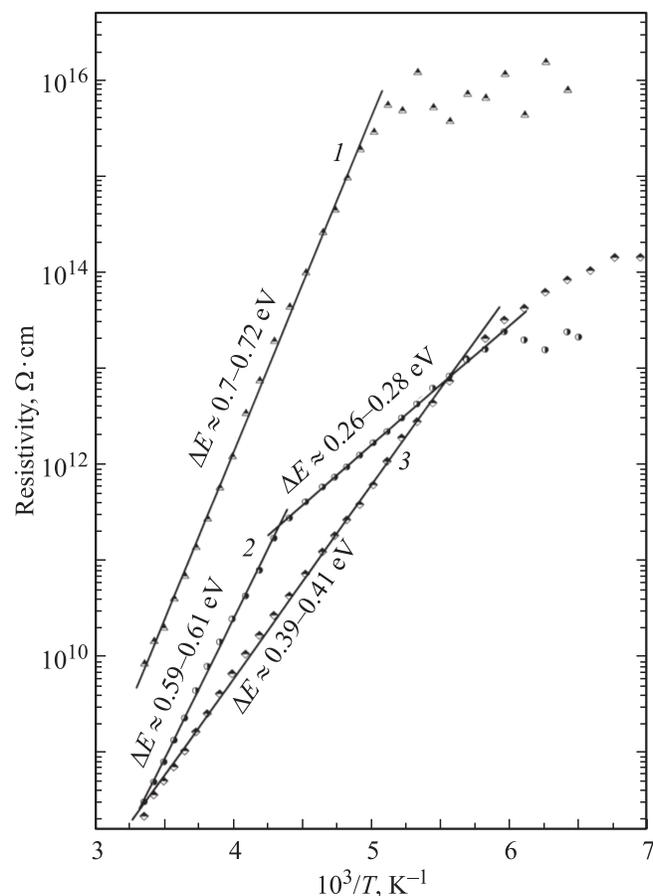


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов CdTe. Зависимость 1 относится к образцу КТ-1, 2 и 3 — к образцам КТ-2. В случае 3 наблюдался эффект незатухающей фотопроводимости.

на три порядка, они имели различную природу. После отжига в жидком Cd эти центры исчезали, что заставило авторов указанных работ предположить, что они связаны с остаточными примесями. С другой стороны, энергия активации 0.59 eV хорошо совпадает с энергией $\text{Te}_{\text{Cd}}^{+2+}$, полученной расчетом из первых принципов [5]. Если считать верным предположение о том, что $E_C - 0.28$ eV является первым зарядовым состоянием $\text{Te}_{\text{Cd}}^{0/+}$, то логично отождествить $E_C - 0.59$ eV со вторым зарядовым состоянием $\text{Te}_{\text{Cd}}^{+2+}$. Такого же мнения придерживаются и авторы работы [19]. Данный вывод не противоречит результатам отжига, так как в этом случае отжиг в жидком Cd также должен приводить к исчезновению Te_{Te} .

В образцах с эффектом незатухающей фотопроводимости наблюдается только один уровень с энергией $\sim 0.39 - 0.41$ eV. Оценка концентрации глубоких центров при подвижности $\sim 120 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ дает величину $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, которая примерно на три порядка меньше концентрации мелких примесей замещения, дающих вклад в люминесцентное излучение.

Другими словами, режим быстрого неравновесного синтеза CdTe привел к тому, что мелкие доноры оказываются практически полностью скомпенсированными мелкими акцепторами и А-центрами и не оказывают влияния на удельное сопротивление образцов. Основной вклад в концентрацию носителей вносят малоизученные глубокие центры. Это свидетельствует о том, что в данном случае имеет место трехуровневый механизм компенсации, подробно разобранный Ньюмарком [4]. Для реализации такого механизма в материале *n*-типа необходимо наличие по крайней мере трех уровней — двух мелких уровней доноров и акцепторов и одного глубокого донорного уровня. Уровень Ферми в этом случае „фиксируется“ в нескольких *kT* от глубокого уровня, что обеспечивает высокое удельное сопротивление. В реальности материал, как правило, содержит мелкие доноры и акцепторы нескольких типов с различной энергией ионизации. Но поскольку уровень Ферми смещен глубоко в зону к глубокому центру, заселенность мелких доноров не сильно изменится, если их заменить донорами одного типа с суммарной концентрацией. То же самое справедливо и для мелких акцепторов. Таким образом, многоуровневую электронную модель можно свести к трехуровневой. При этом ход температурной зависимости удельного сопротивления полностью определяется энергией глубокого центра. Такими глубокими дефектами в наших образцах являются центры с энергиями активации 0.7–0.72, 0.59–0.61 и 0.39–0.41 eV, наблюдаемыми на температурной зависимости удельного сопротивления. Помимо этого концентрации мелких доноров N_D , мелких акцепторов N_A и глубокого донорного уровня N_{DD} должны удовлетворять условию $N_D < N_A < (N_D + N_{DD})$, т. е. при концентрациях мелких примесей на уровне $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, а глубоких порядка $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ количество доноров и акцепторов на cm^3 образца должны совпадать с точностью до третьего

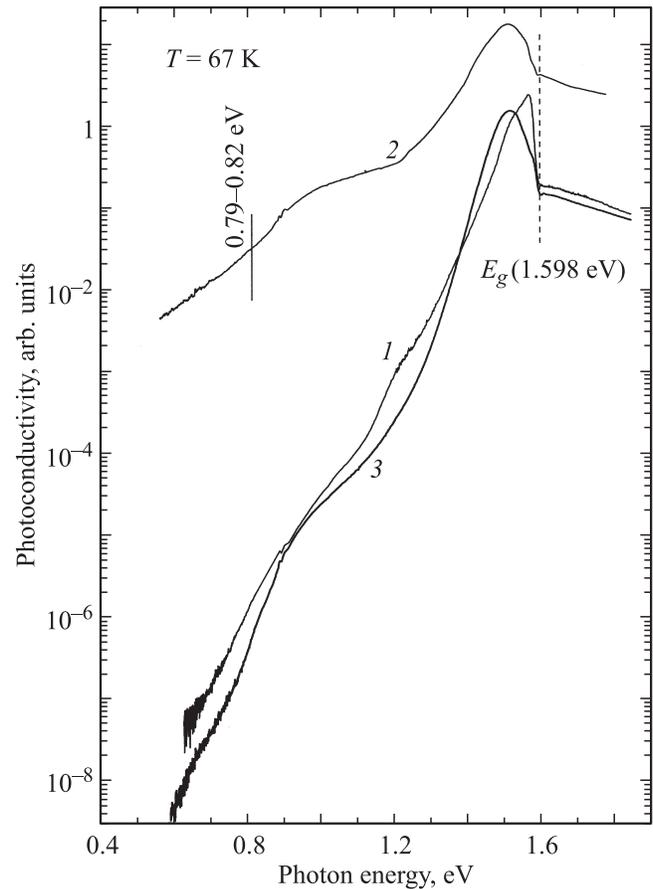


Рис. 6. Спектры фотопроводимости образцов CdTe. Спектр 1 относится к образцу КТ-1, 2 и 3 — к образцам КТ-2. Спектр 2 записан на фоне незатухающей фотопроводимости.

знака. Очевидно, что при синтезе соединения без легирования простое совпадение мало вероятно. Необходимо образование „коррелированной“ пары дефектов, когда образование одного дефекта сопровождается возникновением компенсирующего. Такими парами могут являться донор–А-центр, донор–DX-центр.

На рис. 6 приведены спектры фотопроводимости трех образцов, описанных выше (рис. 5). Спектр 2 записан на фоне сигнала незатухающей фотопроводимости. На спектрах фотопроводимости наблюдаются соответствующие поглощению на мелких примесях максимумы, смещенные в длинноволновую область относительно края собственного поглощения из-за сильной поверхностной рекомбинации, поэтому достоверно определить их энергию активации по данным спектрам нельзя. На спектрах образцов *n*-CdTe с незатухающей фотопроводимостью (кривая 2) отчетливо видна „ступенька“ в длинноволновой области, соответствующая поглощению глубоким центром с энергией $\sim 0.79 - 0.82$ eV, в то время как на образцах без незатухающей фотопроводимости она практически отсутствует.

Образцы КТ-2 имели хорошую для поликристаллов фоточувствительность. Оцененная по стационарному

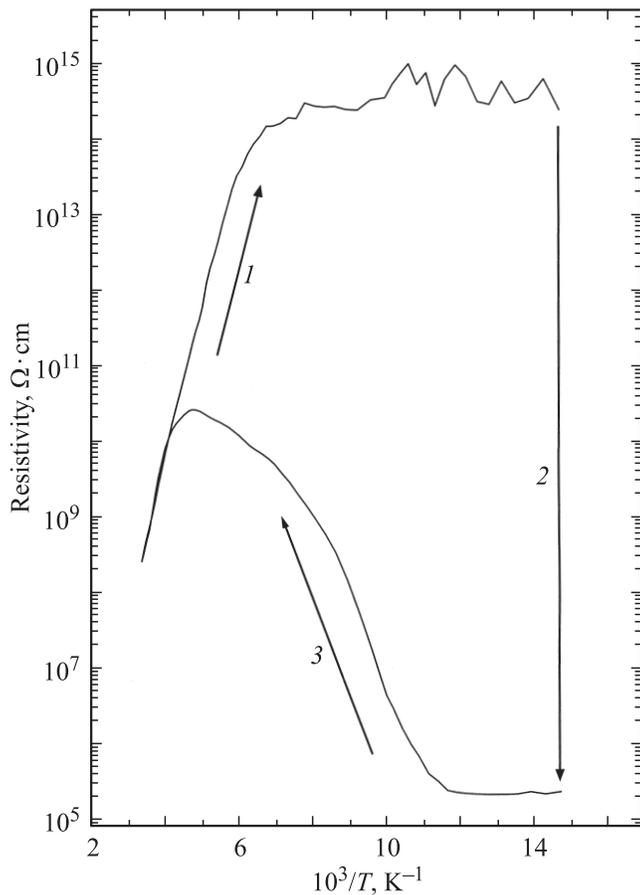


Рис. 7. Эффект незатухающей фотопроводимости в образцах *n*-CdTe КТ-2. 1 — вымораживание образца в темноте, 2 — освещение образца светом с энергией кванта больше 0.9 eV, 3 — нагревание образца в темноте.

фототоку величина $\mu\tau = I_{ph}l^2/eFV$ для образцов составила $(2-5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ (I_{ph} — фототок, l — расстояние между контактами, F — количество квантов, поглощаемых в секунду в единичном объеме, V — напряжение на образце). У образцов КТ-1 величина $\mu\tau$ была почти на два порядка хуже — $(6-8) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$. Следует признать, что оценка величины $\mu\tau$ на постоянном токе может давать несколько завышенный результат по сравнению с измерениями на одиночных импульсах, поскольку медленные ловушки заполняются и не дают большого вклада в ограничение $\mu\tau$. На импульсном сигнале измерения не проводились, поскольку при столь высоких удельных сопротивлениях большое влияние на сигнал оказывают паразитные емкости.

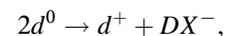
Эффект незатухающей фотопроводимости наблюдался только в некоторых образцах *n*-CdTe, выращенных в незначительном избытке Cd (КТ-2), в образцах КТ-1 такой эффект отсутствовал. Эффект незатухающей фотопроводимости иллюстрирует рис. 7. В результате вымораживания свободных носителей в темноте удельное сопротивление образца увеличивалось с $2 \cdot 10^8$ до $\sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. После освещения образцов светом с

энергией кванта выше 0.9 eV при азотных температурах их сопротивление уменьшалось на ~ 9 порядков до $2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ и после выключения света сохранялось в темноте практически неизменным на протяжении многих часов при температуре жидкого азота. Если образцы нагревать в темноте, то при температурах $\sim 85-87 \text{ K}$ начиналось гашение незатухающей фотопроводимости, сопровождающееся ростом удельного сопротивления, и при температуре 200–210 K происходило полное гашение. В диапазоне 210–300 K удельное сопротивление уменьшалось точно так же, как и без освещения, по экспоненциальному закону с энергией активации 0.39–0.41 eV. Оптическое гашение незатухающей фотопроводимости не обнаружено.

Незатухающий фототок обусловлен неравновесными электронами, что подтверждается измерениями фотохоллового эффекта. По уровню незатухающего фототока была проведена оценка концентрации фотоионизированных центров, дающих вклад в незатухающую фотопроводимость. Полученная величина концентрации фотоионизированных центров $N_{DX} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ совпадает с вычисленной из температурной зависимости удельного сопротивления концентрацией глубоких электронных состояний, определяющих темновое удельное сопротивление образцов.

Эффект незатухающей фотопроводимости давно известен в соединениях GaAlAs [23,24], его теория подробно разобрана в работах [25,26]. Эффект незатухающей фотопроводимости является признаком наличия в полупроводнике метастабильного дефекта, которым может являться DX-центр.

Донорные примеси, способные связать еще один электрон, могут переходить из водородоподобного состояния в глубокое DX^- -состояние в соответствии с уравнением



если DX^- -состояние энергетически более выгодно. При таком переходе в DX^- -состоянии оказывается ровно половина донорных атомов, другая половина служит „поставщиком“ электронов. Причем вовсе необязательно, чтобы два донорных атома находились вблизи друг друга. В реальности в DX^- -состоянии может оказаться как больше, так и меньше половины доноров. В первом случае дополнительные электроны поставляются донорами другого типа, во втором — часть необходимых для образования DX-центра электронов перейдет на акцепторные уровни.

Переход из водородоподобного в DX^- -состояние сопровождается сильной релаксацией решетки с понижением симметрии и обрывом связи с соседним атомом. Для стабильных DX-центров переход из водородоподобного состояния в DX^- -состояние энергетически выгоден.

Характерной чертой DX-центра является большой стоковский сдвиг между термической и оптической

энергиями ионизации. В нашем случае энергия термической ионизации $E_t \sim 0.39\text{--}0.41\text{ eV}$, что более чем в 2 раза меньше оптической энергии ионизации $E_0 \sim 0.9\text{ eV}$. При поглощении кванта с энергией, большей 0.9 eV , все $DХ$ -центры оказываются ионизованными. Но $DХ$ -центры в зарядовом состоянии $DХ^0$ нестабильны [25] и переходят в водородоподобное состояние $d^0 + e$. Для обратного же перехода в $DХ^-$ -состояние с захватом электрона атому необходима дополнительная энергия для смещения из своего узла, которой при температурах жидкого азота в решетке нет. Поэтому при низких температурах обратного захвата фотоионизированного электрона не происходит, и электроны могут находиться в зоне проводимости многие часы, приводя к эффекту незатухающей фотопроводимости. Нагревание вызывает обратный захват электрона в $DХ^-$ -состояние и гашение незатухающей фотопроводимости. Оптического гашения, как правило, не наблюдается, так как энергия кванта, необходимая для оптического гашения, попадает высоко в зону проводимости.

Таким образом, наблюдаемый нами эффект хорошо укладывается в рамки модели $DХ$ -центра. В работе [26] теоретически исследованы $DХ$ -центры, образованные Cl_{Te} , In_{Te} , Ga_{Cd} , и показано, что In и Cl могут создавать $DХ$ -центр только в $ZnTe$, тройных соединениях $CdZnTe$, а в $CdTe$ — только при одноосном сжатии. В нормальных условиях $DХ$ -центры, образованные Cl и In , нестабильны. Ga_{Cd} , который присутствует в наших образцах, способен переходить в устойчивое $DХ^-$ -состояние. Авторы [26] дают расчетную энергию для $DХ$ -центра, образованного Ga , $\sim 0.61\text{ eV}$ ниже зоны проводимости, которая не согласуется с полученной нами. В более поздней работе [5] расчетом из первых принципов получена величина 0.41 eV , которая находится в хорошем согласии с нашими измерениями. Возможность образования метастабильного $DХ$ -центра в $CdTe:Ga$ находит подтверждение в работе [27], однако авторы получили энергию оптической ионизации существенно выше нашей $\sim 1.24\text{ eV}$. Подобное расхождение может быть объяснено наличием в наших образцах заряженных границ зерен, приводящих к локальному искривлению зон вблизи границы.

Объяснение эффекта незатухающей фотопроводимости на основе модели $DХ$ -центра, образованного Ga , по-видимому, не единственное. В работе [6] методом самосогласованного псевдопотенциала была рассчитана модель Te_{Cd} и продемонстрировано, что встраивание атома Te в подрешетку Cd также должно сопровождаться сильной релаксацией решетки с понижением симметрии с T_d до C_{3v} . Поэтому поведение Te_{Cd} должно быть во многом аналогично поведению $DХ$ -центра, образованного акцептором замещения. Тем не менее авторы настоящей работы придерживаются модели перехода Ga из водородоподобного в $DХ^-$ -состояние.

Принимая во внимание модель образования $DХ$ -центра, можно объяснить механизм самокомпенсации

в образцах n - $CdTe$ в соответствии с двухступенчатым процессом, описываемым уравнениями

$$nd_{Ga}^0 + md^0 + ja^0 \rightarrow (j - m)d_{Ga}^+ + md^+ + ja^- + (n + m - j)d_{Ga}^0,$$

$$(n + m - j)d_{Ga}^0 \rightarrow \frac{1}{2}(m + n - j)d_{Ga}^+ + \frac{1}{2}(m + n - j)DХ^-,$$

где d_{Ga} — атомы Ga_{Cd} в водородоподобном состоянии, d и a — остальные доноры и акцепторы, а n , m и j — соответственно их концентрации. Другими словами, сначала заполняются все акцепторные уровни, присутствующие в полупроводнике, при этом все доноры, за исключением Ga , оказываются ионизированными. Затем половина оставшихся атомов Ga переходит в $DХ^-$ -состояние, а другая оказывается полностью ионизирована. Для такого механизма необходимо, чтобы концентрация атомов Ga преобладала над концентрацией остальных доноров и акцепторов.

Остается загадкой, почему эффект незатухающей фотопроводимости наблюдается не во всех образцах n - $CdTe$, выращенных при незначительном избытке Cd в одном процессе. Результаты измерения люминесценции подтверждают однородное распределение Ga по подрешетке Cd . Одним из возможных объяснений может быть неоднородное распределение акцепторных дефектов, в частности A -центра, а также безызлучательных акцепторных центров, которые захватывают на себя электроны, необходимые для формирования $DХ$ -центра. Второй причиной отсутствия $DХ$ -центра в ряде образцов n - $CdTe$ является наличие в них неоднородно распределенного по материалу глубокого донора с большей энергией активации $0.59\text{--}0.61\text{ eV}$ (рис. 5), который смещает уровень Ферми ниже уровня $DХ^-$ и приводит к обратному переходу $DХ^- \rightarrow d^+ + 2e$ [25].

4. Заключение

Непосредственно в процессах сильно неравновесного химического синтеза без легирования и дополнительных отжигов можно получать текстуры поликристаллического $CdTe$ как полужолирующего с удельным сопротивлением $\sim 10^{10}\ \Omega \cdot \text{cm}$, так и n - $CdTe$ с удельным сопротивлением $\sim 10^8\ \Omega \cdot \text{cm}$ и более. Однако подвижности и времена жизни пока что явно недостаточны для практического использования.

Малая спектральная ширина $\sim 0.3\text{--}0.5\text{ meV}$ линий ЭПК, наличие двухэлектронных переходов и высокий квантовый выход ФЛ в красной области подтверждают высокое структурное совершенство полученных кристаллитов и довольно однородное распределение примесей. Основными фоновыми примесями в выращенных текстурах являются доноры Ga_{Cd} , Cl_{Te} с концентрациями $\sim 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ и акцепторы — A -центр (комплекс $V_{Cd}\text{--}Cl_{Te}$) и два нетипичных акцептора с энергиями активации 48 и 98 meV .

Несмотря на то что концентрация мелких примесей, по нашим оценкам, на три порядка выше, чем глубоких центров, они практически полностью скомпенсированы, а концентрация носителей определяется глубокими центрами с энергией вблизи середины запрещенной зоны и концентрацией $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. По видимому, в исследованных текстурах такими центрами являются собственные точечные дефекты Cd_i и Te_{Cd}. Такой механизм компенсации описывается трехуровневой моделью с участием глубокого электронного уровня. Обнаруженный эффект незатухающей фотопроводимости, вероятно, связан с переходом Ga_{Cd} из мелкого водородоподобного состояния в глубокое DX⁻-состояние. Мы полагаем, что эффект компенсации в образцах с незатухающей фотопроводимостью обусловлен DX-центром.

Изменение технологических режимов неравновесного роста приводит к изменению типа глубокого центра, но механизм компенсации остается прежним. Можно предположить, что при малых концентрациях остаточных примесей и высоких скоростях роста основную роль играют не столько фоновые примеси, сколько собственные точечные дефекты, связанные с особенностями неравновесного химического синтеза. Мы полагаем, что для получения высокоомного CdTe как *p*-, так и *n*-типа необходимо соблюдать следующие требования. Во-первых, свести к минимуму количество остаточных примесей и вакансий Cd. Во-вторых, исключить комплексобразование путем подавления диффузии примесей и создать условия для образования компенсирующих собственных точечных дефектов с высокой энергией ионизации. Это достигается за счет быстрых неравновесных процессов кристаллизации.

Авторы выражают глубокую благодарность Н.Н. Сентюриной за помощь при подготовке образцов к измерениям.

Список литературы

- [1] G. Mandel. Phys. Rev. **134**, 4A, A 1073 (1964).
- [2] Y. Marfaing. Thin Solid Films **387**, 123 (2001).
- [3] W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Wegel, G. Müller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz. Phys. Rev. B **51**, 16, 10 610 (1995).
- [4] G.F. Neumark. Phys. Rev. B **26**, 4, 2250 (1982).
- [5] Su-Huai Wei, S.B. Zhang. Phys. Rev. B **66**, 155 211 (2002).
- [6] A. Carvalho, A.K. Tagantsev, S. Öberg, P.R. Briddon, N. Setter. Phys. Rev. B **81**, 075 215 (2010).
- [7] Mao-Hua Du, H. Takenaka, D.J. Singh. Phys. Rev. B **77**, 094 122 (2008).
- [8] M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, K.W. Benz, R.B. James, E. Cross. J. Cryst. Growth **243**, 77 (2002).
- [9] J. Franc, M. Fiederle, V. Babentsov, A. Fauler, K.W. Benz, R. James. J. Electron. Mater. **32**, 7, 772 (2003).
- [10] D.J. Chadi, C.H. Park. Mater. Sci. Forum **196–201**, 285 (1995).
- [11] S.B. Zhang, S.-H. Wei, Yanfa Yan. Physica B **302–303**, 135 (2001).
- [12] A. Zunger. Appl. Phys. Lett. **83**, 57 (2003).
- [13] Su-Huai Wei, S.B. Zhang. Phys. Status Solidi B **229**, 305 (2002).
- [14] Ю.В. Клевков, В.П. Мартовицкий, В.С. Багаев, В.С. Кривобок. ФТП **40**, 2, 153 (2006).
- [15] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко, А.А. Шепель. ФТП **45**, 7, 908 (2011).
- [16] Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, В.П. Мартовицкий, С.Н. Николаев. ФТП **42**, 11, 1291 (2008).
- [17] M.A. Berding. Phys. Rev. B **60**, 12, 8943 (1999).
- [18] G.M. Khattak, C.G. Scott. J. Phys.: Cond. Matter **3**, 8619 (1991).
- [19] H. Elhadidy, J. Franc, E. Belas, P. Hlidek, P. Moravec, R. Grill, P. Hoschl. J. Electron. Mater. **37**, 9, 1219 (2008).
- [20] P. Emanuelsson, P. Omling, B.K. Meyer, M. Wienecke, M. Schenk. Phys. Rev. B **47**, 15 578 (1993).
- [21] A. Balcioglu, R.K. Ahrenkiel, F. Hasson. J. Appl. Phys. **88**, 7175 (2000).
- [22] T. Ido, A. Heurtel, R. Triboulet, Y. Marfaing. J. Phys. Chem. Solids **48**, 781 (1987).
- [23] R.J. Nelson. Appl. Phys. Lett. **31**, 5, 351 (1977).
- [24] D.V. Lang, R.A. Logan. Phys. Rev. Lett. **39**, 10, 635 (1977).
- [25] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. B **39**, 14, 10 063 (1989).
- [26] C.H. Park, D.J. Chadi. Phys. Rev. B **52**, 16, 11 884 (1995).
- [27] E. Placzek-Popko, Z. Gumienny, J. Trzmiel, J. Szatkowski. Opt. Appl. **38**, 3, 359 (2008).