

Механизмы вхождения примеси сурьмы в кристаллы теллурида кадмия

© Е.С. Никонюк*^{¶¶}, З.И. Захарук[¶], В.Л. Шляховый*, П.М. Фочук, А.И. Раренко

Черновицкий государственный университет,
58012 Черновцы, Украина

*Ривненский государственный технический университет,
33028 Ривне, Украина

(Получена 31 июля 2000 г. Принята к печати 14 сентября 2000 г.)

Рассмотрены результаты электрофизических исследований кристаллов CdTe, выращенных методом Бриджмена и легированных примесью Sb в концентрациях $10^{17} - 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Анализ температурных зависимостей коэффициента Холла, подвижности носителей тока и фотопроводимости при собственном возбуждении для образцов из различных участков слитков позволяет заключить, что при легировании кристаллов CdTe примесью сурьмы вводятся центры Sb_{Te} , Sb_{Cd} и ассоциаты $(\text{Sb}_{\text{Te}}\text{Sb}_{\text{Cd}})$. Дырочная проводимость в легированных кристаллах контролируется акцепторами A_3 (Sb_{Te}), концентрация которых не превышает $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и существенно меньше реального содержания сурьмы. Энергия ионизации акцепторов A_3 составляет $(0.28 \pm 0.01) \text{ эВ}$. В неравновесных условиях эти акцепторы играют роль центров прилипания для дырок (при высоких температурах) и медленных центров рекомбинации для электронов (при низких температурах).

Полупроводниковые кристаллы кадмия используются в электронике для создания целого ряда приборов благодаря широкому спектру оптических и электрических параметров, которые контролированно можно изменять введением в материал различных примесей.

Как правило, примеси элементов V группы (P, As) в кристаллах теллурида кадмия являются мелкими акцепторами [1], обеспечивающими сравнительно высокую проводимость материала. В то же время известно, что введение примеси Sb в кристаллы CdTe приводит к получению полуизолирующего материала [2], в котором проводимость контролируется глубокими акцепторами с энергетически распределенными уровнями. Последнее, правда, относится лишь к образцам с высоким содержанием примеси в твердой фазе на уровне $C_{\text{Sb}} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а вопрос о свойствах материала с более низкой концентрацией легирующей примеси оставался открытым. В данной работе рассмотрены результаты электрофизических исследований кристаллов CdTe–Sb, выращенных методом Бриджмена и легированных путем введения в расплав примеси Sb в различных концентрациях $C_0 = 10^{17} - 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Реальная концентрация сурьмы C_{Sb} в исследованных образцах оценивалась по известным значениям коэффициента сегрегации, который имеет величину $k = 4 \cdot 10^{-2}$ при $C_0 \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и уменьшается с увеличением C_0 при $C_0 > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [3].

Нелегированные кристаллы CdTe, выращенные в аналогичных условиях, как правило, обладали p -проводимостью, контролируемой акцепторами двух типов: мелкими A_1 , $E_v + (0.025 - 0.050) \text{ эВ}$, и глубокими A_2 , $E_v + (0.11 - 0.15) \text{ эВ}$. Слабое легирование сурьмой ($C_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$) не приводило к существенному из-

менению параметров кристаллов. Однако при введении сурьмы уже в концентрации $C_0 = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ влияние легирования становилось заметным. Так, температурная зависимость коэффициента Холла R_H в образцах с различным содержанием примеси Sb (рис. 1) свидетельствует о том, что p -проводимость определяется более глубокими акцепторами, $E_v + (0.28 \pm 0.01) \text{ эВ}$, независимо от C_{Sb} в широком интервале концентраций примеси $2 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Лишь в некоторых образцах (не представленных на рис. 1) указанные акцепторы были полностью компенсированы и проявлялись более глубокие уровни $E_v + (0.40 - 0.45) \text{ эВ}$.

В исследованных образцах минимальная реальная концентрация примеси сурьмы составляла $C_{\text{Sb}} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а максимальная $C_{\text{Sb}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На основании результатов, представленных на рис. 1, нельзя установить корреляции между C_0 , C_{Sb} — с одной стороны, и концентрацией дырок — с другой стороны, тем более, что наблюдается резко немонотонное распределение концентрации носителей вдоль слитков.

Кратковременная термическая обработка [4] при 700°C не только не сопровождалась конверсией типа проводимости, а напротив, смещала равновесный уровень Ферми в сторону потолка валентной зоны (рис. 1, кривая 8). Такой же эффект обеспечивался продолжительным отжигом при 400°C (рис. 1, кривая 7). В обоих случаях проводимость неизменно определялась акцепторами с энергией $E_v + 0.28 \text{ эВ}$. Кроме того, эти акцепторы проявляются даже в слабо легированных образцах ($C_{\text{Sb}} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) после низкотемпературной компенсации [5] методом полевого легирования (рис. 1, кривая 6).

Из сказанного следует, что такие акцепторы (условно назовем их A_3) образуются в кристаллах CdTe за счет легирования примесью сурьмы и, по-видимому, представляют собой атомы сурьмы в подрешетке теллу-

[¶] E-mail: microel@chdu.cv.ua

Fax: (380)(0372)551809

^{¶¶} Fax: (380)(0362)221357

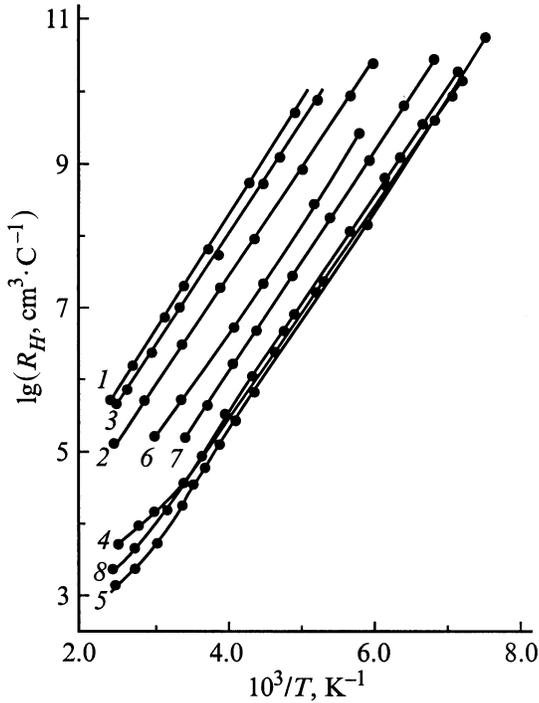


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла для ряда образцов из слитков CdTe–Sb. $C_0, \text{см}^{-3}$: 1 — $5 \cdot 10^{17}$, 2 — $1 \cdot 10^{18}$, 3 — $2 \cdot 10^{18}$, 4 — $3 \cdot 10^{18}$, 5 — $3 \cdot 10^{19}$. 6 — $C_0 = 10^{17} \text{см}^{-3}$, полевое легирование Ag; 7 — $C_0 = 1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, термообработка в режиме $400^\circ\text{C}/12 \text{ч}$; 8 — $C_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, термообработка в режиме $700^\circ\text{C}/60 \text{с}$.

ра — Sb_{Te} . Однако легирование сурьмой не сводится лишь к введению акцепторов A_3 , на что указывают следующие факты. В нелегированных кристаллах p -CdTe уровень Ферми находится, как правило, ниже уровня $E_v + 0.20 \text{эВ}$. В кристаллах CdTe–Sb он поднимается выше $E_v + 0.28 \text{эВ}$. Следовательно, одновременно с акцепторами Sb_{Te} вводятся дополнительные компенсирующие доноры в концентрации, превышающей $[\text{Sb}_{\text{Te}}]$. В то же время расчетное содержание примеси Sb существенно выше концентрации акцепторов A_3 . Например, в образцах 4 и 5 (рис. 1, кривые 4 и 5) концентрация акцепторов A_3 , определенная на основании исследований эффекта Холла, оказалась равной $4 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ при $C_{\text{Sb}} = 8 \cdot 10^{16}$ и $4 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ соответственно. Кроме того, анализ температурной зависимости подвижности дырок в ряде легированных образцов указывает на то, что концентрация рассеивающих ионизированных центров существенно больше $2[A_3]$, в то же время меньше C_{Sb} , особенно в сильно легированных кристаллах. Таким образом, следует предположить, что легирующая примесь принимает участие в образовании компенсирующих доноров, входя в решетку как Sb_{Cd} . Поскольку выполняется сильное неравенство $[A_3] \ll C_{\text{Sb}}$, а четко выраженной электронной проводимости не наблюдается (исключение представляет полупроводящий материал, полученный методом зонного выравнивания, но там

n -проводимость выражена слабо и пропадает в результате отжига уже при температурах $T_a = 100\text{--}150^\circ\text{C}$), то напрашивается вывод о том, что концентрация доноров Sb_{Cd} в изолированном состоянии соизмерима с концентрацией A_3 , т.е. $[\text{Sb}_{\text{Te}}] \approx [\text{Sb}_{\text{Cd}}] \ll C_{\text{Sb}}$. Следовательно, большинство примесных атомов находится в связанном, электрически неактивном состоянии, образуя ассоциаты типа $(\text{Sb}_{\text{Te}}\text{Sb}_{\text{Cd}})$. Тогда уравнение массового баланса примеси запишется как

$$C_{\text{Sb}} = [\text{Sb}_{\text{Te}}] + [\text{Sb}_{\text{Cd}}] + [(\text{Sb}_{\text{Te}}\text{Sb}_{\text{Cd}})], \quad (1)$$

а уравнение электронейтральности

$$[\text{Sb}'_{\text{Te}}] + [A'_1 + A'_2] = p + [\text{Sb}_{\text{Cd}}] + [\text{Cd}'_i]. \quad (2)$$

Наличие в уравнении (2) слагаемого $[\text{Cd}'_i]$, определяющего концентрацию межузельного кадмия, обусловлено тем, что во всех исследованных легированных образцах при $T_a = 100\text{--}150^\circ\text{C}$ наблюдается эффект полевой очистки, состоящий в увеличении концентрации дырок при длительной выдержке образцов в электрическом поле ($E = 3\text{--}15 \text{В/см}$), что связано с дрейфом подвижных доноров, по-видимому, Cd_i [5]. Нам кажется маловероятным, чтобы в роли таких подвижных доноров в кристаллах CdTe–Sb могли бы выступать ионы Sb_{Cd} .

Подтверждением предложенной модели можно считать результаты измерения спектров поглощения в области края при комнатной температуре, где обнаружено сильное сужение запрещенной зоны [2]. Наши исследования на сильно легированных образцах ($C_{\text{Sb}} \gg 10^{17} \text{см}^{-3}$) подтвердили этот вывод и, кроме того, позволили обнаружить полосу поглощения, соответствующую переходам $A_3 \rightarrow E_c$, анализ которой дает для концентрации акцепторов A_3 величину, не превышающую $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$, в хорошем соответствии с данными электрических измерений. С другой стороны, ассоциаты $(\text{Sb}_{\text{Te}}\text{Sb}_{\text{Cd}})$ в различных координационных сферах обеспечивают широкий квазинепрерывный спектр уровней в области от E_v до $E_v + 0.28 \text{эВ}$. Именно эти уровни формируют широкую полосу поглощения, сливающуюся с фундаментальной, что и воспринимается как сужение запрещенной зоны.

В сильно компенсированных фоточувствительных образцах (с энергией Ферми $E_F \geq E_v + 0.35 \text{эВ}$) исследована температурная зависимость фотопроводимости (ФП) σ_{ph} при собственном возбуждении. На рис. 2 приведены температурные зависимости полной проводимости $\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\text{ph}}$ (σ_0 — темновая равновесная проводимость) при различных уровнях возбуждения. Оказалось, что при температурах $T > 140\text{--}180 \text{К}$ (в зависимости от уровня возбуждения) ФП — дырочная и носит термоактивационный характер, обусловленный захватом дырок на центры прилипания с уровнем $E_v + 0.27 \text{эВ}$ (A_3). При $T < 140\text{--}180 \text{К}$ дырочная ФП изменяется на электронную (рис. 3) и наблюдается температурное гашение фотопроводимости. Температура инверсии знака

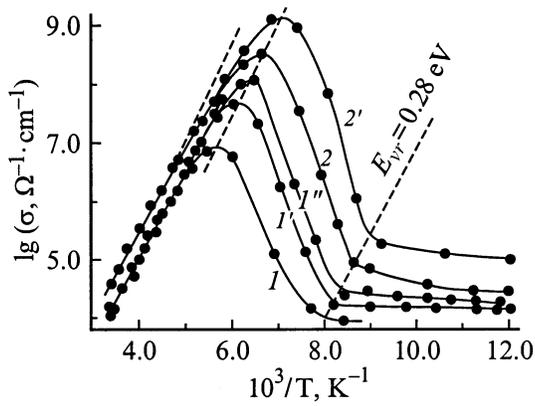


Рис. 2. Температурная зависимость полной проводимости двух образцов CdTe-Sb при собственном возбуждении. (1, 1', 1'') — $C_0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; (2, 2') — $C_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Уровень возбуждения возрастает в ряду $1 \rightarrow 1' \rightarrow 1''$ и $2 \rightarrow 2'$.

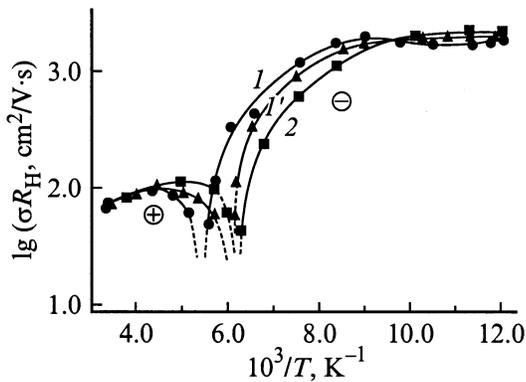


Рис. 3. Температурная зависимость произведения σR_H для образцов CdTe-Sb при собственном возбуждении (нумерация кривых соответствует рис. 2).

коэффициента Холла R_H понижается с увеличением степени компенсации акцепторов A_3 и уменьшением уровня возбуждения.

Температурное гашение электронной ФП легко объясняется в модели двух рекомбинационных каналов для электронов: медленного r и быстрого s [6]. Если для анализа нижней границы области температурного гашения ФП использовать соотношение [7]

$$\lg n_1 = \lg \frac{N_v S_{pr}}{S_{nr}} - 0.43 \frac{E_{vr}}{k_0 T_1} \quad (3)$$

(где концентрация электронов $n_1 = \sigma_{ph}/e\mu_n$ и температура T_1 соответствуют указанной границе для различных уровней возбуждения; μ_n — подвижность электронов; S_{pr} и S_{nr} — сечения захвата дырок и электронов r -центрами; $E_{vr} = E_r - E_v$ — энергия ионизации r -центров), то получим для энергетического положения уровней r -центров значение $E_r = E_v + 0.28 \text{ эВ}$. Таким образом, в роли r -центров выступают акцепторы A_3 . Это

же соотношение (3) позволяет оценивать асимметрию сечений захвата дырок и электронов указанными центрами: $S_{pr}/S_{nr} \geq 2 \cdot 10^5$. Результат легко объяснить, так как дырки захватываются отрицательно заряженными центрами, а электроны — нейтральными. На роль s -центров рекомбинации могут претендовать компенсирующие глубокие доноры, в том числе и дефекты Sb_{Cd} .

Для анализа верхней границы (концентрация электронов n_2 , температура T_2) области температурного гашения ФП используем соотношение [6]

$$\lg n_2 = \lg \left(\frac{g_s N_v S_{pr}}{g_r S_{ns}} \right) - 0.43 \frac{E_{vr}}{k_0 T_2}, \quad (4)$$

где g_s и g_r — доли потоков носителей заряда через s - и r -центры соответственно. Если предположить, что $g_s/g_r \approx 1 = \text{const}$, тогда для сечения захвата электронов s -центрами (S_{ns}) получим величину по крайней мере на 2 порядка выше, чем для сечения захвата электронов r -центрами (S_{nr}), и значение E_{vr} такое же, как и при использовании соотношения (3). Все это подтверждает корректность использования двухцентральной модели рекомбинации неравновесных носителей и дает основание считать, что акцепторы A_3 (Sb_{Te}) в неравновесных условиях выступают как медленные центры рекомбинации электронов при низких температурах и центры прилипания дырок при высоких температурах.

Таким образом, на основании приведенных результатов можно сделать вывод, что при легировании кристаллов CdTe примесью сурьмы образуются центры Sb_{Te} , Sb_{Cd} и ассоциаты ($\text{Sb}_{\text{Te}}\text{Sb}_{\text{Cd}}$). Дырочная проводимость в легированных кристаллах контролируется акцепторами A_3 (Sb_{Te}), концентрация которых не превышает $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и существенно меньше C_{Sb} . Энергия ионизации акцепторов A_3 составляет $(0.28 \pm 0.01) \text{ эВ}$. В неравновесных условиях эти акцепторы играют роль центров прилипания дырок (при высоких температурах) и медленных центров рекомбинации электронов (при низких температурах).

Список литературы

- [1] E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, N. Magnea. Phys. Rev. B, **30** (6), 3344 (1984).
- [2] Y. Iwamura, S. Yamamori, H. Negishi, M. Moriyama. J. Appl. Phys., **24** (3), 361 (1985).
- [3] П.М. Фочук, О.Э. Панчук, Д.П. Белоцкий. Нерг. матер., **3**, 504 (1986).
- [4] Е.С. Никонюк, В.Л. Шляховый, М.А. Ковалец, П.И. Фейчук, Л.П. Щербак, З.И. Захарук. Неорг. матер., **28** (12), 2294 (1992).
- [5] В.П. Заячківський, Н.В. Кошановський, Н.И. Кучма. Деп. ЦНИИ "Электроника", № Р-3326(1981).
- [6] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. Неравновесные процессы в фотопроводниках (Киев, Наук. думка, 1981).
- [7] Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел (М., ИЛ, 1962).

Редактор Л.В. Шаронова

Mechanisms of antimony interstitial penetration into cadmium telluride lattice

E.S. Nikonyuk*, Z.I. Zakharuk, V.L. Shlyahoviy*,
P.M. Fochuk, A.I. Rarenko

Chernivtsi State University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

*Rivne State Technical University,
33028 Rivne, Ukraine

Abstract Presented are the results of electrophysical investigations of CdTe crystals, grown by Bridgmann method and doped with Sb impurity in concentrations of $10^{17} - 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. The analysis of the temperature dependence of Hall coefficient, current carrier mobility and photoconductivity at intrinsic excitation for samples taken from different parts of ingots allows to conclude, that Sb_{Te} , Sb_{Cd} centers and $(\text{Sb}_{\text{Te}}\text{Sb}_{\text{Cd}})$ associates appear in CdTe crystal during its doping by antimony impurity. The hole conductivity in doped crystals is controlled by A_3 (Sb_{Te}) acceptors, their density not exceeding $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, and is essentially less than the real impurity content. The ionization energy of A_3 acceptors is $(0.28 \pm 0.01) \text{ eV}$. In non-equilibrium conditions these acceptors play the role of adhesion centers for holes (at high temperatures) and the slow recombination centers for electrons (at low temperatures).