

Физические свойства CdTe при совместном легировании V и Ge

© С.Ю. Паранчич[¶], Л.Д. Паранчич, В.Н. Макогоненко, Ю.В. Танасюк, М.Д. Андрийчук, В.Р. Романюк

Черновицкий национальный университет,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 27 мая 2004 г. Принята к печати 9 августа 2004 г.)

Методом Бриджмена получены монокристаллы теллурида кадмия, легированные ванадием и германием, с концентрацией примесей в расплаве $N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{18}$; $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Исследованы электрические и гальваномагнитные характеристики в интервале температур 300–400 К. Установлено, что равновесные характеристики определяются глубокими уровнями ($\Delta E = 0.75\text{--}0.95 \text{ эВ}$), которые находятся почти посередине запрещенной зоны. Низкотемпературные спектры оптического поглощения свидетельствуют о том, что в области малых энергий примесные уровни ионов ванадия и германия находятся в различных зарядовых состояниях. Отжиг образцов в парах кадмия с последующим резким охлаждением приводит к распаду различных комплексов, образованных в процессе роста кристалла, увеличению электропроводности и концентрации носителей заряда.

1. Введение

Полупроводниковые монокристаллы CdTe, легированные переходными элементами группы железа (3d-элементами), в последнее время интенсивно исследуются как наиболее перспективные фоторефрактивные материалы для ближней инфракрасной области спектра. Основная особенность этих материалов состоит в том, что электрооптические коэффициенты (z_{41}) CdTe в 3 раза превышают соответствующие показатели таких технически важных кристаллов, как GaAs и InP [1,2].

Еще одним преимуществом теллурида кадмия по сравнению с оксидными кристаллами BaTiO₃ и LiNbO₃, фоторефрактивные свойства которых всесторонне исследуются, является намного меньшее время отклика, благодаря высокой подвижности фотовозбужденных носителей.

Известно [3,4], что в теллуриде кадмия только некоторые примеси: ванадий, титан, германий, олово, железо и марганец — могут образовывать донорно-акцепторные уровни вблизи середины запрещенной зоны. При этом большая часть исследований проведена на кристаллах CdTe:V [5–8], в которых подтверждено наличие ванадия в двух зарядовых состояниях (V^{2+} , V^{3+}) и определена глубина залегания уровня V^{2+} , составляющая 0.94 эВ по отношению к зоне проводимости. Исследования оптической и фотоэлектрической неоднородности CdTe:V свидетельствуют, что в кристаллах, выращенных методом Бриджмена, имеет место неравномерное распределение примеси в аксиальном и радиальном направлениях [9]. Таким образом, проблема получения однородного фоторефрактивного материала остается открытой.

С другой стороны, последние работы, касающиеся исследований CdTe:Ge свидетельствуют, что эти материалы наряду с CdTe:V и CdTe:Ti также являются перспективными фоторефрактивными материалами [10–12].

Авторами [13–15] показано, что независимо от метода выращивания полуизолирующее состояние в кристаллах CdTe:Ge достигается при условии, что кон-

центрация легирующей примеси N превышает некоторую критическую величину N_{cr} , которая составляет $(2\text{--}3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Для CdTe:Ge наблюдается резкое изменение удельного сопротивления ρ в области критического уровня легирования, при этом ρ увеличивается на 6–7 порядков, улучшаются его фоточувствительность и термостабильность [13,16]. Это объясняется компенсирующим действием и амфотерным поведением германия в решетке CdTe.

Таким образом, учитывая возможность образования дефектов в обеих подрешетках при легировании CdTe германием (Ge_{Cd} , Ge_{Te}), а также неравномерное распределение ванадия в CdTe как в радиальном, так и аксиальном направлениях, можно ожидать, что при совместном легировании ванадием и германием значительно улучшатся однородность материала и его электрофизические характеристики.

Цель настоящей работы — получение монокристаллов CdTe:V:Ge с $N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{18}$; $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ методом Бриджмена, исследование однородности их равновесных характеристик и оптических свойств.

2. Экспериментальная часть

Монокристаллы CdTe:V:Ge, с содержанием $N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{18}$; $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в расплаве, полученные методом Бриджмена, имели диаметр 12–18 мм и длину 6–8 см. В процессе выращивания свободное пространство над расплавом в кварцевой ампуле равнялось объему кристалла.

Чистота исходных материалов Cd и Te обеспечивалась их дополнительной очисткой. Зонную очистку теллура проводили в пирексовых контейнерах, которые после вакуумирования заполняли водородом и запаивали. Концентрация остаточных примесей, определенная с помощью эффекта Холла, при 77 К составляла $(1\text{--}2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ на 2/3 длины слитка. Кадмий марки Cd-0000 дополнительно очищали в графитовых контейнерах, которые размещали в кварцевых ампулах,

[¶] E-mail: parsu@chnu.cv.ua

которые вакуумировали, заполняли водородом и отплавляли. Очистку проводили методом зонной плавки при движении расплавленной зоны вдоль слитка 10–12 раз со скоростью 3.5 см/ч. При этом скорость последнего прохождения составляла 1.5 см/ч, что позволяло получать монокристаллический материал, более пригодный для дальнейшего использования.

Образцы для электрических и оптических измерений изготавливали из различных участков кристалла путем механической резки, шлифовки и оптической полировки с последующей химической обработкой в бромметиловом травителе. Для исследований кинетических эффектов использовали образцы размером $10 \times 2.5 \times 1.5$ мм. Измерения проводили на специально сконструированной установке для исследований полупроводящих кристаллов в температурном интервале 300–400 К. В состав установки входят два идентичных электрометрических усилителя, собранные по стандартной схеме [17]. Для увеличения входного сопротивления электрометрического усилителя входной дифференциальный каскад был сконструирован на тщательно подобранной паре полевых транзисторов типа КПС-104А. Это дало возможность увеличить входное сопротивление усилителя до 10^{13} Ом. Коммутация входных цепей электрометрического усилителя осуществлялась электромагнитными реле типа РЭС-60 с герметическими контактами и высоким удельным сопротивлением изоляции.

Оптические свойства исследованы при 300 и 80 К по стандартной методике на основе монохроматоров МДР-23 и ИКС-21.

Термическая обработка образцов осуществлялась в кварцевых ампулах, в одной части которых располагались образцы, в другой — некоторое количество Cd для создания давления паров. Диффузионный отжиг проводился в горизонтальной двухтемпературной печи. Температура в области расположения образцов составляла 720°C , температура чистого кадмия — 690°C . При этих условиях время отжига было 72 ч.

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости проводимости σ и коэффициента Холла R для образцов CdTe:V:Ge ($N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), взятых с различных частей кристалла. Образцы при комнатной температуре имели p -тип проводимости, а подвижность дырок не превышала $85 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Следует отметить, что исследования, проведенные в цикле нагрев–охлаждение, подтверждают высокую повторяемость результатов, что свидетельствует о хорошей термостабильности материала. Приведенные зависимости $\sigma(T)$ и $R(T)$ типичны для компенсированных полупроводников, причем различия в значениях σ и R для образцов средней и конечной частей кристалла небольшие, что свидетельствует о хорошей однородности свойств вдоль растущего кристалла.

Изменение подвижности с температурой близко к зависимости $T^{3/2}$, что указывает на доминирующее рассеяние на оптических фононах [18]. Поскольку эффективные плотности состояний в зоне проводимости $N_c = 2(m_n^*kT/2\pi\hbar)^{3/2}$ и валентной зоне $N_v = 2(m_p^*kT/2\pi\hbar)^{3/2}$ пропорциональны $T^{3/2}$, температурная зависимость удельного сопротивления $\rho = (en\mu_n + ep\mu_p)^{-1}$ определяется только экспоненциальной функцией (m_n^* и m_p^* — эффективная масса электрона и дырки; μ_n и μ_p — подвижности носителей). Поэтому зависимости $\rho(T)$, в координатах $\lg(\rho)$ от $10^3/T$, представляются прямыми линиями, наклон которых сразу же дает величину энергии активации ΔE . Определенная таким образом энергия активации ΔE , а также значение ΔE , полученное из зависимостей $\lg(R \cdot T^{3/2}) = f(10^3/T)$ для различных образцов, составляет 0.75–0.95 эВ. Такое значение энергии активации свидетельствует, что в процессах переноса заряда решающую роль играет глубокий примесный уровень.

Что касается самой верхней части кристалла, то его электрические характеристики имеют полуметаллический ход (рис. 2), который мы связываем с вытеснением

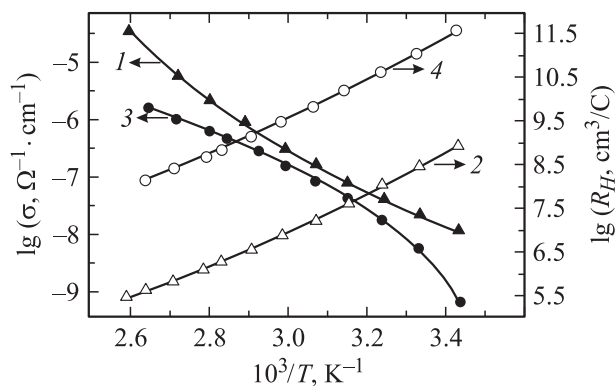


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ и коэффициента Холла R образцов, взятых с различных частей монокристалла CdTe:V:Ge, $N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (средней — 1, 2; конечной — 3, 4).

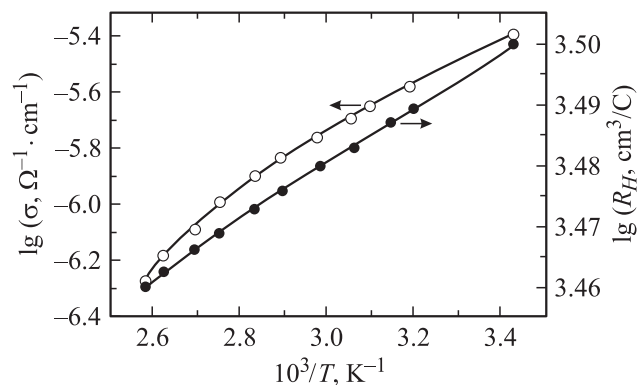


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности σ и коэффициента Холла R для образца, изготовленного с верхней части монокристалла CdTe:V:Ge, $N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

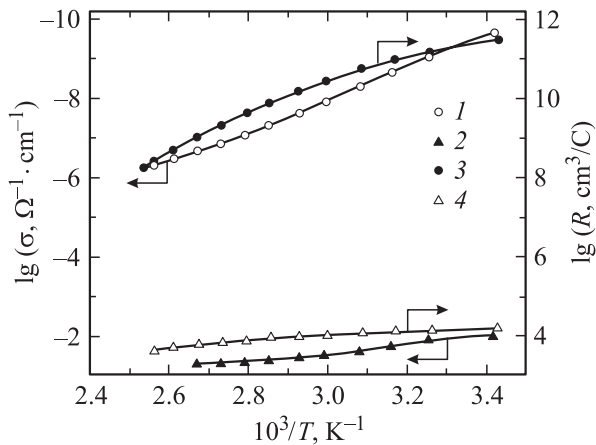


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности кристаллов CdTe:V:Ge (1, 2) и коэффициента Холла (3, 4): 1, 3 — до отжига; 2, 4 — после отжига.

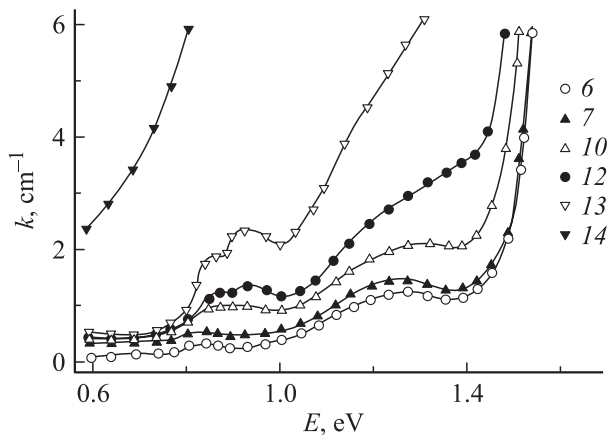


Рис. 4. Спектры поглощения при $T = 78$ К монокристаллических пластин, изготовленных с различных частей кристалла CdTe:V:Ge, $N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ge} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (нумерация отвечает положению пластин в кристалле от начала кристаллизации).

неконтролируемых примесей (например, меди) в конечную часть кристалла в процессе кристаллизации.

На рис. 3 показаны температурные зависимости $\sigma(T)$, $R(T)$ для образцов CdTe:V:Ge ($N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) как до, так и после термического отжига в парах Cd. Из рисунка видно, что если до термического отжига электропроводность σ и концентрация носителей n составляли $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $10^6 - 10^7 \text{ см}^{-3}$ соответственно, то после отжига с последующим резким охлаждением σ увеличивалась на 4 порядка, а концентрация n возросла до $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Такое влияние термической обработки CdTe:V:Ge, в отличие от CdTe:Ge, свидетельствует, что при данной температуре отжига в режиме охлаждения осуществляется изменение дефектной системы таким образом, что различного рода комплексы, образованные в процессе кристаллического роста, распадаются.

Для определения энергии оптической ионизации уровня, который расположен глубоко в запрещенной

зоне, традиционно используются оптические переходы зона–уровень или уровень–зона.

Результаты оптических исследований при 78 К для образцов, изготовленных с различных участков кристалла, представлены на рис. 4. В приведенных спектрах поглощения наблюдается несколько зон, интенсивность которых увеличивается в направлении роста кристалла. Для их объяснения рассмотрим схему расщепления энергетических уровней иона V^{2+} кристаллическим полем и энергетическую схему уровней в запрещенной зоне CdTe с примесью Ge [10,19] (рис. 5, a, b).

Таким образом, увеличение поглощения в области 0.85 эВ соответствует внутрицентровому переходу иона V^{2+} между состояниями $4T_1(F)$ и $4A_2(F)$ [20,21]. Зона поглощения вблизи 0.94 эВ соответствует фотонейтрализации уровня ионизированного донора Ge^+ (парамагнитного Ge^{3+}) электроном валентной зоны [11]. Широкая зона в интервале энергий 1.1–1.4 эВ может быть обусловлена результатом взаимного влияния ионизированных состояний V и Ge.

Согласно [11,12], в кристаллах CdTe:Ge было обнаружено две полосы поглощения, энергии максимумов которых составляют 1.1 и 1.22 эВ соответственно. Предполагается, что первая из них объясняется наличием А-центра (пара донор–вакансия кадмия) и его нейтрализацией за счет захвата свободной дырки,

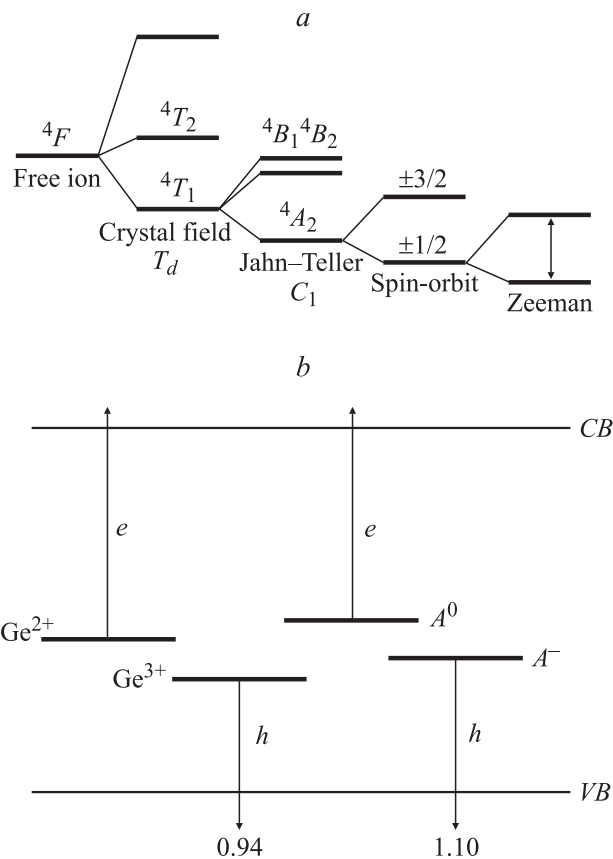


Рис. 5. a — расщепление энергетических уровней иона V^{2+} в решетке CdTe [19]. b — энергетическая схема уровней, обусловленных примесью Ge в запрещенной зоне CdTe [10].

которая образовалась при нейтрализации Ge^+ . Второй максимум, расположенный вблизи 1.22 эВ, соответствует возбуждению электрона с уровня A^- в зону проводимости. За счет этого процесса увеличивается плотность состояний A^0 . Электроны, возникшие под действием излучения, захватываются Ge^+ , который при этом переходит в нейтральное состояние Ge^0 . Кроме того, в спектрах низкотемпературного поглощения CdTe:V в окрестности энергии 1.22 эВ наблюдалась широкая полоса поглощения, отвечающая внутрицентровому переходу между состояниями $4T_1(F)$ и $4T_1(P)$ ионов V^{2+} с последующей автоионизацией. Для кристаллов CdTe:Ge характерным является максимум при 1.35 эВ. Эта полоса поглощения отвечает возбуждению электрона с уровня, который соответствует нейтральному состоянию Ge^0 (диамагнитное состояние Ge^{2+}), в состояние ионизированного донора Ge^+ .

Итак, в спектрах низкотемпературного поглощения в области малых энергий выявлены примесные уровни, которые относятся как к ионам ванадия, так и к ионам германия в различных зарядовых состояниях, ионизация которых будет давать вклад в общий процесс фотопроводимости.

Заключение

При совместном легировании теллурида кадмия примесями ванадия и германия получается компенсированный материал теллурида кадмия p -типа проводимости. Электрические и оптические характеристики образцов, взятых с различных участков кристалла, свидетельствуют о хорошей однородности материала, за исключением самой верхней части.

В спектрах низкотемпературного поглощения в области малых энергий наблюдаются примесные уровни, обусловленные ионами ванадия и германия в различных зарядовых состояниях.

При отжиге кристаллов CdTe:V:Ge ($N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{18}$; $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в парах кадмия с последующим резким охлаждением осуществляется изменение дефектной подсистемы таким образом, что различного рода комплексы, образованные в процессе кристаллического роста, распадаются, что приводит к росту электропроводности и концентрации носителей заряда.

Список литературы

- [1] D.D. Nolte. *Photorefractive effects and materials* (Boston–Dordrecht–London, Kluwer Academic Publishers, 1995).
- [2] C. Gu, Y. Xu, Y. Liu, J.J. Pan, F. Zhou, H. He. *Opt. Mater.*, **23**, 219 (2003).
- [3] Kreissl, H.-J. Schulz. *Cryst. Growth*, **161**, 239 (1996).
- [4] H.-J. Schulz. *Mater. Chem. Phys.*, **15** (5–6), 373 (1987).
- [5] M. Gauneau, R. Volle, G. Martel, J.Y. Moisan. *Opt. Mater.*, **7**, 21 (1997).

- [6] A. Partovi, J. Millerd, E.M. Garmire, M. Ziari, W.H. Steier, S.B. Trivedi, M.B. Klein. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 846 (1990).
- [7] Kh. Allachen, M. Tapiero, Z. Guellil, J.P. Zielinger, J.C. Launay. *Cryst. Growth*, **184/185**, 1142 (1998).
- [8] A. Zerrai, G. Marrakachi, G. Bremond, J.Y. Moisan, G. Martel, M. Gauneau, B. Lambert, P. Gravey, N. Wolffer, A. Aoudia, Y. Marfaing, R. Triboulet, J.M. Koebel, M. Hadj-Ali, P. Siffert. *Cryst. Growth*, **161**, 264 (1996).
- [9] С.Ю. Паранчич, Л.Д. Паранчич, В.Н. Макогоненко, В.Р. Романок, М.Д. Андрийчук, Ю.В. Танасюк. *ЖПС*, **70** (3), 381 (2003).
- [10] B. Briat, K. Shcherbin, B. Farid, F. Ramaz. *Opt. Commun.*, **156**, 337 (1998).
- [11] B. Briat, F. Ramaz, B. Farid, K. Shcherbin, H.J. von Bardeleben. *Cryst. Growth*, **197**, 724 (1999).
- [12] K. Shcherbin, S. Odulov, F. Ramaz, B. Briat, H.J. von Bardeleben, P. Delaye, G. Roosen. *Opt. Mater.*, **18**, 151 (2001).
- [13] В.В. Матлак, К.Д. Товстюк, А.В. Савицкий, Е.С. Никонюк. *ФТП*, **6** (10), 2065 (1972).
- [14] Л.П. Щербак, Е.С. Никонюк, О.Э. Панчук, А.В. Савицкий, П.И. Фейчук, В.В. Матлак. *Неорг. матер.*, **13** (3), 415 (1977).
- [15] O. Panchuk, A. Savitsky, P. Fochuk, Ye. Nykonyuk, O. Parfenyuk, L. Shcherbak, M. Pashchuk, L. Yatsunyk, P. Feychuk. *Cryst. Growth*, **197**, 607 (1999).
- [16] В.П. Заячківський, А.В. Савицкий, Е.С. Никонюк, М.С. Кица, В.В. Матлак. *ФТП*, **8** (5), 1036 (1974).
- [17] А.Г. Куксов. *ПТЭ*, **3**, 132 (1987).
- [18] *Физика и химия соединений $A^{IV}B^{VI}$* , под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970).
- [19] P. Christman, J. Kreissl, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, R. Schwarz, K.W. Benz. *Cryst. Growth*, **161**, 259 (1996).
- [20] Yu.P. Gnatenko, I.O. Faryna, P.M. Bakivskij, O.A. Shigiltchhoff, R.V. Gamernyk, S.Yu. Paranchych, L.D. Paranchych. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 7027 (2002).
- [21] Ю.П. Гнатенко, Р.В. Гамерник, И.А. Фарина, В.С. Блашкив, А.С. Крочук. *ФТП*, **30** (11), 1975 (1996).

Редактор Л.В. Беляков

Physical properties of CdTe co-doped with V and Ge

S.Yu. Paranchych, L.D. Paranchych, V.N. Makogonenko, Yu.V. Tanasyuk, M.D. Andriyчук, V.R. Romanyuk

Chernovtsy National University,
58012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract Single crystals of cadmium telluride co-doped with vanadium and germanium in concentrations of $N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{18}$; $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ in melt have been obtained by Bridgman method. Their electrical and galvano-magnetic properties studied within the 300–400 K temperature range are shown to be determined by deep levels ($\Delta E = 0.75\text{--}0.95 \text{ eV}$) located almost in the middle of the band gap. The low temperature optical absorption spectra testify that within the range of low energies the impurity levels of vanadium and germanium ions belong to different charge states. Thermal treatment in cadmium vapor followed by fast cooling leads to the decomposition of different complexes that have been formed during the growth process, and increases electroconductivity and the charge carrier concentrations as well.