

# Транспорт носителей заряда в отожженных крупно- и мелкозернистых поликристаллах CdTe

© Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, А.Ф. Плотников

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 26 декабря 2005 г. Принята к печати 13 января 2006 г.)

Исследовано влияние отжига в атмосфере насыщенных паров Cd на проводимость мелко- и крупнозернистых поликристаллов CdTe. Показано, что до отжига и в мелко- и в крупнозернистых поликристаллах транспорт носителей определяется в основном прыжковой проводимостью. Отжиг приводит к исчезновению прыжковой проводимости и возникновению в крупнозернистых поликристаллах единственного дефекта, по-видимому, сложного, однако никак не связанного с наличием межзеренных границ. В мелкозернистых поликристаллах отжиг приводит к появлению сложных протяженных дефектов, определяемых либо сегрегацией примесей на межзеренных границах, либо скоплением вблизи них собственных дефектов.

PACS: 72.20.Ee, 81.20.Dz, 81.40.Rs

## 1. Введение

Поликристаллические полупроводники давно зарекомендовали себя как ценный материал, позволяющий решать многие практические задачи, такие как производство дешевых тонкопленочных солнечных батарей, резисторов, биполярных и MOS-транзисторов.

Физика явлений переноса в поликристаллических полупроводниках — это в основном физика межзеренных границ, которые решающим образом влияют на свойства поликристаллов. Во-первых, потенциальные барьеры, создаваемые заряженными межзеренными границами, существенно уменьшают подвижность основных носителей заряда. Во-вторых, межзеренные границы — это оборванные связи, которые в процессе роста поликристалла могут являться местом стока примесей и собственных дефектов, образуя сложные по природе состояния, существенно усложняющие интерпретацию электрофизических свойств поликристалла.

Главная задача современного материаловедения подобных материалов — научиться управлять всеми видами дефектов в процессе приготовления поликристаллов и понять, чем же определяются их свойства, в частности спектр глубоких электронных состояний и проводимость. В литературе предложено достаточно много моделей, которые более или менее успешно качественно интерпретируют экспериментальные данные. Однако ни одна из этих моделей не объясняет несоответствие между результатами кристаллографических измерений и электронными характеристиками поликристаллов. В частности, остается неясным, почему только часть атомов Cl, которыми обычно легируют поликристаллы CdTe для получения высоких удельных сопротивлений, электрически активны.

В предыдущих наших работах [1,2] было исследовано влияние межзеренных границ на транспортные явления в мелко- и крупнокристаллических поликристаллах *p*-CdTe. Эти исследования показали, что межзеренные границы существенным образом влияют на

процессы протекания тока, но не позволили ответить на вопрос о том, влияют ли они на формирование спектра электронных состояний в запрещенной зоне поликристаллов.

В данной работе предпринята попытка ответить на этот вопрос.

## 2. Экспериментальная часть

В работе исследовались электрические свойства крупнозернистых (размер зерна  $\sim 1.5\text{--}2\text{ мм}$ ) и мелкозернистых (размер зерна  $\sim 50\text{ мкм}$ ) высокочистых поликристаллических образцов *p*-CdTe с удельным сопротивлением  $\rho \approx 10^3\text{--}10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}$  при комнатной температуре. Все образцы получались на стадии финишной очистки при температурах  $620\text{--}650^\circ\text{C}$  методом вакуумной сублимации соединения в условиях, удаленных от термодинамического равновесия. Степень неравновесности процессов регулировалась изменением режимов движения газодинамических потоков паров в реакторе и скорости их осаждения в условиях динамического вакуума.

Крупнозернистые поликристаллы получались при скорости осаждения  $\sim 500\text{ мкм/ч}$  с направлениями роста монозерна [111], мелкозернистые — при скорости осаждения  $\sim 750\text{ мкм/ч}$ . Во втором случае, кроме зерен вдоль направления роста [111] появляются также зерна с ориентацией [110] и [331].

Масс-спектрометрический анализ материала показал, что общее содержание в нем примесей (кроме O, C, N, S) не превышает  $10^{15}\text{ см}^{-3}$ .

Для измерений проводимости образцы вырезались из середины слитка перпендикулярно направлению роста, обрабатывались стандартными методами приготовления поверхности с последующим нанесением золотых контактов. Расстояние между контактами во всех случаях равнялось 3 мм.

Едва ли не решающее значение в формировании стабильных электрофизических свойств рассматриваемого материала имеет его отжиг в различных условиях. В данной работе исследуемые поликристаллы отжигались в атмосфере насыщенных паров кадмия при температурах  $\sim 600^\circ\text{C}$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Крупнозернистые поликристаллы

На рис. 1, *a* представлена температурная зависимость удельного сопротивления одного из неотожженных крупнозернистых поликристаллов с удельным сопротивлением при комнатной температуре  $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Из рисунка следует, что энергия активации проводимости в области от 300 К до примерно 238 К не зависит от температуры и определяется энергией ионизации акцептора с достаточно глубоким уровнем. Расчеты показывают, что образец сильно компенсирован — в нем содержится около  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  акцептороподобных центров с  $E_a = 0.13 \pm 0.02 \text{ эВ}$  и примерно столько же донороподобных.

Выше мы упоминали о том, что общее содержание основных примесей в данном материале не превышает  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , поэтому наблюдаемые экспериментальные результаты могут свидетельствовать лишь о том, что проводимость материала определяется не остаточными примесями, а дефектами сложной структуры, включающими множество собственных точечных дефектов, в образовании которых, возможно, участвуют и остаточные примеси. Так, подобный центр с энергией активации  $E_V + 0.14 \text{ эВ}$  ( $E_V$  — энергия потолка валентной зоны) наблюдали в работах [3] и [4]. По их мнению, этот акцепторный центр представляет собой комплекс, состоящий из вакансии Cd и атома Cl, замещающего ближайший к вакансии атом Te. Мы, по-видимому, наблюдаем некий другой комплекс, поскольку содержание хлора в наших образцах не превышает  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Далее, в области более низких температур, энергия активации проводимости начинает зависеть от температуры, что разумнее всего объяснить прыжковой проводимостью. Подобные процессы наблюдались и ранее, например в Ge и Si [5] и компенсированных кристалла *p*-CdTe [6]. В нашем случае, однако, эти процессы проявляются более наглядно.

Согласно представлениям Шкловского [7] и Мотта [5], прыжковая проводимость может наблюдаться либо при перескоках носителей между примесными атомами, либо при перескоках носителей, локализованных в потенциальных ямах, возникающих из-за флуктуаций в пространственном распределении примесей или дефектов.

В том случае, если состояния более или менее регулярно распределены в энергетическом и координатном пространстве, следует ожидать, что температурная зависимость прыжковой проводимости будет определяться

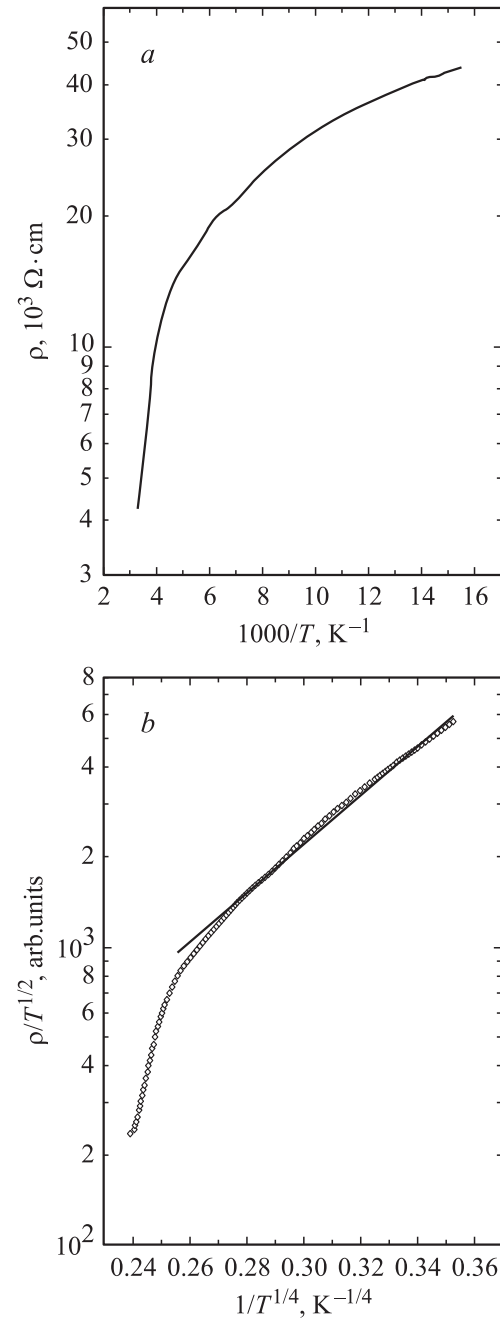
основным законом Мотта [5]

$$-\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}, \quad (1)$$

где

$$\sigma_0 \propto T^{1/2}, \quad T_0 = \frac{16}{k_B N(\varepsilon) a^3},$$

$k_B$  — постоянная Больцмана,  $N(\varepsilon)$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $a$  — радиус локализации носителей.



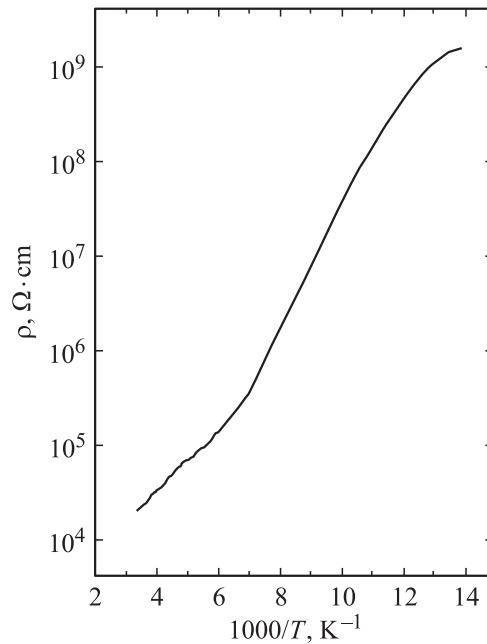
**Рис. 1.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  неотожженного крупнозернистого поликристалла *p*-CdTe (*a*); *b* — то же самое в координатах  $\rho/T^{1/2} = f(1/T^{1/4})$ ; сплошная прямая проведена на глаз.

На рис. 1, *b* показана та же температурная зависимость удельного сопротивления, что и на рис. 1, *a*, но в других координатах —  $\rho/T^{1/2} = f(T^{1/4})$ . Видно, что в этих координатах при понижении температуры ниже  $\sim 238$  К зависимость становится линейной, что прекрасно согласуется с законом Мотта (1). Вычисленная из наклона этой зависимости величина  $T_0$  составила  $\sim 1.3 \cdot 10^5$  К. Определив величину  $T_0$  и используя стандартную процедуру Мотта, можно оценить отношение среднего расстояния между центрами локализации  $R(T)$  к средней величине радиуса локализации носителей  $a$  [8]. В данном образце при 100 К  $R/a \approx 2.3$ , что довольно близко к подобному отношению в аморфном Ge:  $R/a \approx 8.5$  при 4.2 К. Полученное соотношение свидетельствует в пользу того, что наблюдаемая прыжковая проводимость обусловлена перескоками носителей, локализованных в потенциальных ямах, образованных локальными скоплениями избыточных атомов — в нашем случае, скорее всего, избыточными атомами Te.

Образования таких скоплений, как мы полагаем, связаны с особенностями неравновесных процессов быстрой конденсации паров при испарении поликристаллического CdTe, предварительно очищенного и приведенного к составу в точке, соответствующей давлению  $P_{\min}$  при  $\sim 650^\circ\text{C}$ . Увеличение плотности потока паров за счет повышения температуры испарения CdTe, увеличение пересыщения на фронте кристаллизации и, как следствие, увеличение скорости конденсации приводят к нарушению соотношения между давлениями паров  $2P_{\text{Cd}} = P_{\text{Te}}$  в сторону избытка теллура. Возникающие локальные концентрационные и термические флуктуации на интерфейсе способствуют захвату избыточного теллура и образованию включений как внутри зерна, так и на межзеренных границах.

Соблюдение закона Мотта (1) в области температур от 238 до 80 К возможно лишь в том случае, когда избыточные атомы Te, подчиняясь неизвестным законам пространственной организации, распределяются в виде формирований, весьма похожих на кластеры, причем размеры этих кластеров и средние расстояния между ними приблизительно одинаковы.

Эти представления в какой-то мере согласуются с результатами авторов работы [9], которые, изучая процессы компенсации в полуизолирующих поликристаллах CdTe, показали следующее. Более 90% избыточных атомов Te в процессе охлаждения кристаллов, выпадая в осадок, образуют зародыши преципитатов Te, каждый из которых представляет собой группу из 5 близлежащих атомов Te, окруженных определенным количеством вакансий. По их мнению, каждый из этих комплексов является ловушкой дырок с энергетическим уровнем, расположенным вблизи потолка валентной зоны. Весьма похожую картину в распределении избыточных атомов Te в поликристаллах CdTe, выращенных вертикальным методом Бриджмена, наблюдали в работе [10]. Вполне вероятно, что именно эти образования обуславливают наблюдаемую нами прыжковую проводимость.



**Рис. 2.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  крупнозернистого поликристалла  $p$ -CdTe после отжига в парах Cd при температуре  $\sim 485^\circ\text{C}$  в течение 125 ч.

Далее нас интересовало, как в процессе отжига перераспределяются в поликристалле эти избыточные атомы и какова при этом роль межзеренных границ. Заметим сразу, что в исследуемых крупнокристаллических образцах, при расстояниях между измерительными контактами в 3 мм, между ними могут быть расположены не более 3 межзеренных границ.

На рис. 2 представлена температурная зависимость удельного сопротивления того же образца, что и на рис. 1, после его отжига в парах Cd в течение 125 ч при температуре  $\sim 485^\circ\text{C}$ . Эта температурная зависимость характерна для кристаллов, в которых компенсация не проявляется при достаточно высоких температурах и начинает проявляться при понижении температуры [11]. Проводимость отожженного поликристалла (рис. 2) во всей области температур определяется энергией ионизации акцепторного центра с энергетическим уровнем  $E_V + 0.14 \pm 0.02$  эВ, — по-видимому, тем же самым центром, который мы наблюдали и в неотожженном образце (см. рис. 1). Отжиг, однако, приводит к уменьшению более чем на порядок концентрации акцепторных центров и более чем на 2 порядка концентрации донорных, уменьшая тем самым степень компенсации. Интересен и другой факт: отжиг приводит к исчезновению прыжковой проводимости. Трудно предполагать, что в процессе такого отжига избыточные атомы Te покидают кристалл. Скорее всего, в объеме кристалла происходит какая-то перегруппировка этих атомов. Например, авторы [12] утверждают, что после отжига в парах Cd при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$  в течение 50 ч избыточные атомы Te образуют преципитаты с размерами от 3 до  $\sim 20$  мкм,

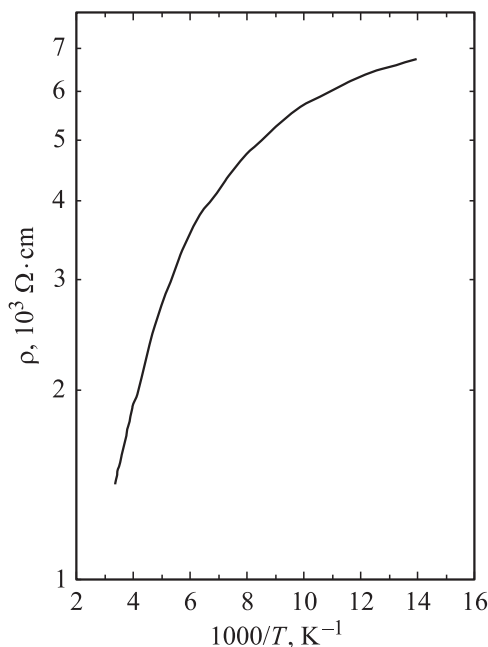
которые, не изменяя спектра электронных состояний, существенно изменяют величины подвижностей носителей зарядов.

Возможен и другой процесс — во время отжига атомы Cd проникают в поликристалл и, соединяясь с атомами Te, уменьшают их избыточность.

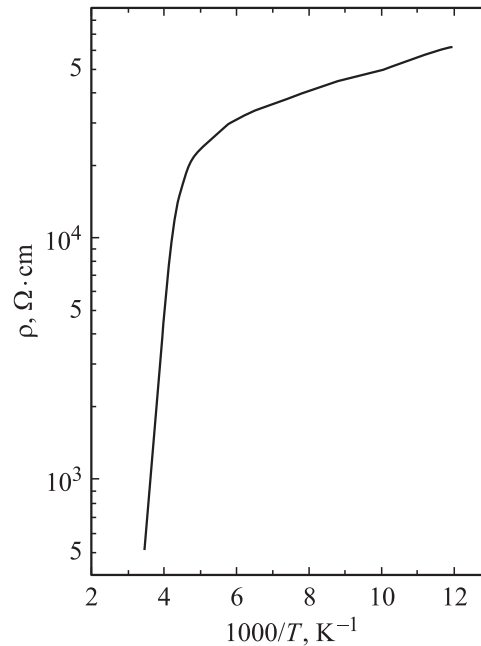
### 3.2. Мелкозернистые поликристаллы

На рис. 3 представлена температурная зависимость удельного сопротивления неотожженного мелкозернистого поликристалла. Эту зависимость интерпретировать весьма сложно — во всем интервале температур нет ни одного участка, где энергия активации не зависела бы от температуры. Скорее всего, здесь имеет место прыжковая проводимость, связанная либо с перескоками дырок между локализованными состояниями, либо с наличием щели в распределении плотности состояний от энергии вблизи уровня Ферми. Мы не имеем возможности сколь-нибудь разумно объяснить эту зависимость. Во-первых, распределение плотности состояний от энергии внутри запрещенной зоны в CdTe неизвестно. Во-вторых, что такое плотность локализованных состояний в поликристаллах с размерами зерен  $\sim 50$  мкм — тоже вопрос.

Мы считали своей задачей выяснить влияние отжига на электрические свойства поликристаллов CdTe — ни один практически значимый прибор не изготавливается на неотожженных кристаллах. На рис. 4 представлена температурная зависимость удельного сопротивления того же образца, что и на рис. 3, но измеренная после его отжига в насыщенных парах Cd при температуре  $\sim 500^\circ\text{C}$  в течение 125 ч. Из рис. 4 следует, что



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  неотожженного мелкозернистого поликристалла  $p$ -CdTe.



**Рис. 4.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  мелкозернистого поликристалла  $p$ -CdTe после отжига в парах Cd при температуре  $\sim 500^\circ\text{C}$  в течение 125 ч.

во всей области температур от 250 до 77 К нет ни одного участка, где бы энергия активации зависела от температуры. Это означает, что отжиг образца привел к исчезновению прыжковой проводимости. На температурной зависимости удельного сопротивления этого образца четко обозначаются два наклона: первый — в области температур 280–170 К и второй — в области 160 К и ниже. Первый наклон соответствует энергии активации  $0.24 \pm 0.02$  эВ и, по-видимому, обусловлен локальными центрами, которые мы наблюдали ранее [2]. Второй наклон при  $T < 160$  К интерпретировать сложнее. Его нельзя связать с захватом дырок на мелкие акцепторы, которые при данных температурах ионизованы и, следовательно, не могут давать вклад в изменение концентрации свободных носителей.

Аналогичные температурные зависимости удельного сопротивления мы наблюдали и ранее [2] и связали появление второго наклона с уменьшением подвижности дырок при понижении температуры из-за их рассеяния на заряженных межзеренных границах, которых в данных мелкозернистых поликристаллах достаточно много.

## 4. Заключение

В данной работе, основываясь на представлениях о различных механизмах прыжковой проводимости, мы попытались объяснить экспериментальные температурные зависимости проводимости крупно- и мелкозернистых поликристаллов  $p$ -CdTe. Вполне возможно, что наши представления упрощены. Обычно прыжковая про-

водимость наблюдается при достаточно низких температурах, в наших экспериментах она обнаруживается почти при комнатных температурах. Это некое противоречие с имеющимися литературными данными. Однако объяснить температурные зависимости проводимости с энергией активации, зависящей от температуры, наблюдаемые в аморфных Si и Ge, *p*-CdTe и даже в таких экзотических материалах, как MoSe<sub>2</sub> (молибдендиселенид), кроме как прыжковой проводимостью, пока что никто не смог.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 05-02-16676, 04-02-17078).

## Список литературы

- [1] С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников. ФТП, **38**, 473 (2004).
- [2] С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников. ФТП, **38**, 305 (2004).
- [3] M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwarz, K.W. Benz. J. Appl. Phys., **84**, 6689 (1998).
- [4] Su-Huai Wei, S.B. Zhang. Phys. Status Solidi (b), **229**, 305 (2002).
- [5] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [6] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев. ФТП, **11**, 116 (1977).
- [7] Б.И. Шкловский. ФТП, **7**, 112 (1973).
- [8] A.P. Didkovskii, V.I. Khivrich. Phys. Status Solidi (a), **32**, 621 (1975).
- [9] N. Krsmanovic, K.G. Lynn, M.H. Weber, R. Tjossem, Th. Gessmann, Cs. Szeles, E.E. Eissler, J.P. Flint, H.L. Glass. Phys. Rev. B, **62**, 16 279 (2000).
- [10] P. Rudolph, A. Engel, I. Schenteke, A. Grochocki. J. Cryst. Growth, **147**, 297 (1995).
- [11] К. Зеерер. *Физика полупроводников* (М., Мир, 1977).
- [12] I. Shen, D.K. Aidun, L. Regel, W.R. Wilcox. J. Cryst. Growth, **132**, 250 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

## The carrier transport in coarse-grain and fine-grain polycrystalline CdTe

Y.V. Klevkov, S.A. Kolosov, A.F. Plotnikov

Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** The effect of annealing in a saturated vapor of Cd at various temperatures on the carrier transport in fine and coarse-grain polycrystalline CdTe has been investigated. It has been shown that before annealing carrier transport both in fine-grain and coarse-grain polycrystals is determined basically by hopping conductivity. The result of annealing is disappearance of hopping conductivity and formation of only one complex defect in coarse-grain polycrystals. We suppose that this defect has no relation to the grain boundary existence. In fine-grain polycrystals the annealing results in the formation of complex extended defects. These defects are caused by a segregation of impurities or by native defects at grain boundaries.