## Электрические и гальваномагнитные свойства пленок теллурида кадмия, синтезированных в резко неравновесных условиях

© А.П. Беляев<sup>¶</sup>, В.П. Рубец, В.В. Антипов, В.В. Гришин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет) 196013 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 марта 2008 г. Принята к печати 27 марта 2008 г.)

Сообщается о результатах экспериментальных исследований электрических и гальваномагнитных свойств пленок CdTe, синтезированных в резко неравновесных условиях, путем конденсации пара на подложку, охлажденную жидким азотом. Приводятся температурные зависимости темновой проводимости, темновые и световые вольт-амперные характеристики, температурные зависимости коэффициента Холла  $R_{\rm H}$  и эффективной холловской подвижности  $\mu_{\rm H}$  в планарной геометрии и темновые вольт-амперные характеристики в сэндвич-геометрии. Выявлена анизотропия проводимости. Продемонстрировано, что электрические и гальваномагнитные свойства пленок непротиворечиво описываются моделью перколяционного переноса заряда, согласно которой при высоких температурах токоперенос осуществляется по уровню протекания валентной зоны, а при низких — по уровню протекания примесной зоны.

PACS: 73.50.Jt, 72.20.My, 73.50.-h

Электрические свойства отражают особенности вещества, обусловливая тем самым перспективы его практического применения. Но так случилось, что электрическим свойствам пленок, синтезированных в резко неравновесных условиях, посвящено крайне мало научных работ. Чтобы восполнить по возможности существующий пробел, далее представлены результаты электрических и гальваномагнитных свойств пленок теллурида кадмия, о механизмах формирования которых в резко неравновесных условиях сообщалось ранее в [1–3].

Синтез пленок осуществлялся в вакууме путем испарения и конденсации пара на подложку. Резко неравновесные условия создавались охлаждением подложки жидким азотом. В качестве подложек использовались кусочки искусственной слюды фторфлогопит. Конкретные режимы синтеза были выбраны таким образом, чтобы обеспечить наиболее высокое кристаллическое совершенство пленок. Их структуру демонстрируют на рис. 1 и 2, где приводится типичная электронография поверхности. Были выращены пленки кубической модификации с ориентацией (111)[110] СdTe || (0001)[1120] слюды. Они специально не легировались и не отжигались. Толщина исследованных пленок составляла несколько мкм.

Измерение проводимости осуществлялось с помощью электрометра В7-30 в токовом режиме. Минимальный регистрируемый ток составлял величину  $10^{-15}$  А. Изучение эффекта Холла проводилось на переменном токе частотой 8 Гц, позволявшем регистрировать минимальную холловскую подвижность в  $0.5 \, \text{см}^2 \text{B}^{-1} \text{c}^{-1}$ . Все измерения осуществлялись в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па. Температура поддерживалась терморегулятором с точностью 0.1 К.

Для измерений в планарной геометрии на пленки наносились золотые контакты. Расстояние между токовыми контактами составляло 0.6 см, а между "холловскими" — 0.3 см. Контакты наносились методом вакуумного напыления.

Для измерений проводимости в сэндвич-геометрии готовились специальные образцы, синтезируемые на эпитаксиальной золотой пленке [4], на которые после синтеза методом вакуумного напыления наносился золотой контакт.



**Рис. 1.** Типичная электронограмма пленки теллурида кадмия, синтезированной в резко неравновесных условиях.



Рис. 2. Микрофотография поверхности пленки теллурида кадмия, синтезированной в резко неравновесных условиях.

<sup>¶</sup> E-mail: Belyaev@lti-gti.ru

Belyaev@tu.spb.ru



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента Холла  $R_{\rm H}$  (кривая I), эффективной холловской подвижности  $\mu_{\rm H}$  (кривая 2) и удельной электропроводности  $\sigma$  (кривая 3).



**Рис. 4.** Вольт-амперные характеристики пленки теллурида кадмия, синтезированной в резко неравновесных условиях. Кривые 1-4 соответствуют планарным измерениям; кривая 5 получена при использовании сэндвич-геометрии. Кривая 1 снята при облучении видимым светом, кривые 2-5 — в темноте.

Подсветка образцов осуществлялась рассеянным светом от лампы накаливания мощностью 100 Вт.

Образцы обладали дырочной проводимостью; тип проводимости определялся по знаку термоэдс.

Исследовались температурные зависимости темновой проводимости, темновые и световые вольт-амперные характеристики (ВАХ), температурные зависимости ко-эффициента Холла  $R_{\rm H}$  и эффективной холловской по-движности  $\mu_{\rm H}$  в планарной геометрии и темновые ВАХ в сэндвич-геометрии. Основные результаты представлены на рис. 3 и 4.

Рис. 3 демонстрирует температурную зависимость темновой проводимости (кривая 3), температурную зависимость коэффициента Холла  $R_{\rm H}$  (кривая 1) и темпе-

ратурную зависимость эффективной холловской подвижности  $\mu_{\rm H}$  (кривая 2). Первая характеризуется наличием двух участков, каждый из которых может быть описан простой экспонентой. В области высоких температур энергия активации проводимости составляла величину  $E_{\sigma 1} = 0.65$  эВ, а в области низких  $E_{\sigma 2} = 0.4$  эВ. При комнатной температуре проводимость образцов соответствовала  $\sigma \approx 10^{-7}$  См<sup>-1</sup>.

Коэффициент Холла имел положительную величину, а его температурная зависимость отличалась наличием максимума, положение которого совпадало с переходной областью на температурной зависимости проводимости. Эффективная холловская подвижность имела низкое значение (не более  $20 \text{ см}^2 \text{B}^{-1} \text{c}^{-1}$ ), при высоких температурах она почти не зависела от температуры и резко уменьшалась после максимума на температурной зависимости коэффициента Холла.

Рис. 4 отражает результаты исследования влияния электрического поля  $\bar{E}$  на проводимость пленок CdTe. Кривая 3 представляет собой темновую BAX. Можно видеть, что начиная с полей ~ 200 В/см, она существенно нелинейна. Характер нелинейности удовлетворительно описывается уравнением типа Пула–Френкля

$$i = i_0 \exp\left(\beta \sqrt{\bar{E}}\right) \tag{1}$$

с параметром  $\beta = 0.008 (B/cm)^{-1/2}$ , который почти на порядок больше, чем предписывается эффектом Пула-Френкеля. Выполнение зависимости (1) демонстрируется кривой 4, соответствующей ВАХ, перестроенной в координатах lg i vs  $\sqrt{E}$ . Кривая I демонстрирует ослабление неомичности, вызванное подсветкой видимым светом. Она представляет собой световую ВАХ в координатах lg i vs  $\sqrt{E}$ , и, если сравнить ее угол наклона относительно оси абсцисс с темновой ВАХ в тех же координатах (кривая 4), то можно заметить его существенное уменьшение, что согласно уравнению (1) свидетельствует об уменьшении параметра неомичности  $\beta$ .

Кривая 2 соответствует темновой ВАХ, измеренной при расстоянии между измерительными электродами в 6 раз меньшем, чем для всех остальных ВАХ. Она демонстрирует уменьшение неомичности при общем возрастании проводимости образца.

Наконец, кривая 5 соответствует ВАХ пленки CdTe в сэндвич-геометрии. Можно видеть, что в области исследованных полей она линейна. Удельная электропроводность пленки в сэндвич-геометрии была на несколько порядков меньше этой величины, измеренной в планарной геометрии.

Анализ результатов начнем с проводимости. Высокое значение ее энергии активации (0.65 эВ) однозначно указывает на то, что уровень Ферми фиксирован в глубине запрещенной зоны. Такое возможно лишь по двум причинам: первая — полупроводник является собственным, вторая — полупроводник сильно компенсирован. Для изученных образцов первая причина

**Рис. 5.** Схема энергетической диаграммы пленки CdTe.  $E_F$  — уровень Ферми,  $E_i$  — энергия ионизации дефекта,  $E_{\sigma 1}$  — энергия активации проводимости по валентной зоне,  $E_P$  — уровень протекания в валентной зоне,  $E_V$  — потолок валентной зоны,  $\Delta$  — случайный потенциал, L — пространственный масштаб неоднородности потенциального рельефа зон.

вряд ли возможна, поскольку, согласно экспериментальным исследованиям эффекта Холла, даже при высоких температурах холловская подвижность не превышает двух десятков см<sup>2</sup>B<sup>-1</sup>c<sup>-1</sup>. Остается высокая степень компенсации, которая в теллуриде кадмия может реализоваться в результате самокомпенсации собственных дефектов [5], возникающих при синтезе. Например, в результате смещения атома кадмия в межузлие образуется вакансия кадмия в решетке с акцепторными свойствами и межузельный кадмий со свойствами донора. Электрон от донора захватывается акцептором и происходит самокомпенсация с образованием заряженного донора и заряженного акцептора.

Случайное расположение дефектов приводит к нарушению дальнего порядка в кристаллической решетке и изменению потенциальной энергии носителя в поле решетки. Если изменение энергии, вызванное нарушением дальнего порядка  $\Delta$ , мало по сравнению со средней энергией носителя kT, то случайное поле приводит лишь к дополнительному рассеянию носителя заряда. В противном случае случайное поле пространственно модулирует зоны полупроводника (рис. 5), и его проводимость осуществляется лишь частью носителей заряда, активированных в зону, по которой осуществляется токоперенос. Вопрос о вычислении концентрации токопроводящих частиц (эффективной концентрации  $\rho_{\sigma}$ ) в теории полупроводников решается по-разному в зависимости от пространственного масштаба случайного поля L. Рассматриваются два крайних случая: первый, когда процессами туннелирования пренебречь нельзя, и второй — когда ими пренебрегают. При учете туннелирования коэффициент Холла R<sub>H</sub> оказывается всегда отрицательным независимо от типа проводимости полупроводника [6] и поэтому для описания проводимости пленок CdTe, в которых  $R_{\rm H} > 0$ , неприменим. В пренебрежении туннелированием полагают, что случайное поле создает крупномасштабный потенциальный рельеф, в котором случайный потенциал уже не является основным механизмом рассеяния носителей. Их рассеивают какие-то иные факторы, существовавшие в его отсутствие, например фононы. Благодаря чему подвижность носителей во всех точках образца оказывается одинаковой и равной своему значению в отсутствие неоднородностей  $\mu$ . Проводимость полупроводника описывается выражением  $\sigma = e p_{\sigma} \mu$ , в котором эффективная концентрация  $p_{\sigma}$  рассчитывается с применением теории протекания [7] и потому называется концентрацией носителей на уровне протекания  $E_P$ , а электропроводность  $\sigma$  перколяционной проводимостью.

Перколяционная проводимость, как и в обсуждаемом эксперименте (см. рис. 3), связана с температурой уравнением

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_P - E_F}{kT}\right),\tag{2}$$

в котором роль энергии активации выполняет энергетическое расстояние от уровня Ферми  $E_{\rm F}$  до уровня протекания  $E_{\rm p}$ , что вполне согласуется с  $E_{\sigma 1} = 0.65$  эВ, соответствующей сильно компенсированному CdTe.

Модель перколяционной проводимости объясняет выявленную нами неомичность, проявляющуюся в относительно слабых электрических полях ( $\sim 200$  B/см). В полупроводниках с крупномасштабным потенциальным рельефом основная часть внешнего напряжения падает на участках рельефа с энергией, близкой к уровню протекания. Такие участки удалены друг от друга значительно дальше, чем пространственный масштаб неоднородностей *L*. Поэтому на них падают существенно большие напряжения и поэтому неомичность таких полупроводников оказывается значительно сильнее [8]. ВАХ полупроводника с перколяционной проводимостью описывается уравнением типа Пула–Френкеля с показателем экспоненты, зависящим от величины случайного потенциала  $\Delta$ :

$$j = \sigma \cdot \bar{E} \exp\left[\frac{(c \cdot e \cdot L \cdot \Delta)^{1/2} (\bar{E})^{1/2}}{kT}\right].$$
 (3)

Здесь *е* — заряд электрона,  $\sigma$  — омическая проводимость,  $\bar{E}$  — напряженность электрического поля, *с* — некоторая константа, точное значение которой неизвестно. Если положить *с* равной единице, а пространственный размер неоднородностей принять равным размеру фигур роста на поверхности пленок CdTe (60 нм), то при  $\Delta = 0.006$  эВ получим величину  $\frac{(ceL\Delta)^{1/2}}{kT} = 0.008 (B/cm)^{-1/2}$ , согласующуюся с параметром  $\beta = 0.008 (B/cm)^{-1/2}$  экспериментальной темновой BAX (1).

При подсветке образца видимым светом средняя энергия носителей становится выше kT, условия, использованные при выводе (3), нарушаются, поэтому параметр  $\beta$ световой ВАХ становится меньше, чем предписывается (3).

Температурная зависимость коэффициента Холла пленок CdTe, синтезированных в резко неравновесных условиях (кривая 1 на рис. 3), качественно соответствует так называемой двухзонной модели проводимости [7,9]. Согласно этой модели, токоперенос осуществляется носителями двух зон: дырками, активированными на уровень протекания валентной зоны, и дырками, активированными на уровень протекания примесной зоны. Примесная зона располагается в запрещенной зоне и является результатом перекрытия волновых функций дефектов (примесей). При высоких температурах преобладает токоперенос по валентной зоне, а при низких по примесной зоне. С понижением температуры концентрация носителей на уровне протекания валентной зоны экспоненциально уменьшается, поэтому, хотя токоперенос по примесной зоне характеризуется меньшей подвижностью, он выигрывает за счет высокой концентрации носителей, участвующих в переносе заряда.

Температурная зависимость проводимости полупроводника с токопереносом по двум зонам характеризуется двумя энергиями активации. Одной  $E_{\sigma 1}$  для высокотемпературной области и другой для низкотемпературной  $E_{\sigma 2}$ , что вполне согласуется с обсуждаемым экспериментом. Энергия активации  $E_{\sigma 1} = 0.65$  эВ соответствует активации на уровень протекания валентной зоны, а  $E_{\sigma 2} = 0.4$  эВ — активации на уровень протекания примесной зоны.

В заключение обратим внимание на необычную анизотропию проводимости пленок CdTe, синтезированных в резко неравновесных условиях, когда проводимость в планарной геометрии превышает проводимость в направлении, перпендикулярном поверхности пленки. Чтобы объяснить ее, напомним механизм ориентации пленок в процессе роста в резко неравновесных условиях [3]. Азимутальная ориентация дисперсных частичек новой фазы в резко неравновесных условиях осуществляется за счет волн упругости (солитонов), индуцируемых дислокациями несоответствия [2,3,10]. Корреляция в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, осуществляется за счет минимизации изобарного потенциала в направлении плотно упакованной грани [11]. Первая почти не требует затрат энергии и происходит достаточно быстро; вторая, очевидно, связана с какими-то диффузионными процессами, поэтому требует некоторого времени, которого при низких температурах может не хватить для завершения корреляции к моменту слияния дисперсных частичек в сплошной слой. При высоких температурах синтеза ориентация в обоих направлениях связана с диффузией [12], поэтому, как правило, анизотропии электропроводности не наблюдается, а если и наблюдается, то обратная той, которую мы выявили в пленках CdTe, что связано с большей продолжительностью диффузионных процессов ориентации в азимутальном направлении.

Результаты, представленные в настоящей работе, позволяют сделать следующие выводы.

1. Электрические и гальваномагнитные свойства ориентированных пленок теллурида кадмия, синтезированных в резко неравновесных условиях, непротиворечиво описываются моделью перколяционного переноса заряда, согласно которой при высоких температурах токоперенос осуществляется по уровню протекания валентной зоны, а при низких — по уровню протекания примесной зоны.

2. Неотожженные высоко ориентированные пленки теллурида кадмия, синтезированные в резко неравновесных условиях, обладают высокой степенью компенсации собственных дефектов.

3. Высокоориентированные пленки теллурида кадмия, синтезированные в резко неравновесных условиях, обладают повышенной проводимостью в планарной геометрии, обусловленной особенностями механизма азимутальной ориентации в процессе синтеза — солитонной эпитаксии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00366).

## Список литературы

- [1] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. ФТП, **40** (7), 790 (2006).
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинкин. ФТТ, 39 (2), 382 (1997).
- [3] А.П. Беляев, В.П. Рубец. ФТП, 35 (3), 294 (2001).
- [4] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. ФТП, 41 (12), 1477 (2007).
- [5] Н.В. Агринская, Т.В. Машовец. ФТП, **28** (9), 1505 (1994).
- [6] Н.Ф. Мотт, Э.А. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах (М., Мир, 1982). [N.F. Mott, E.A. Davis. Electron procuresses in non-crystalline materials (Clarendon Press, Oxford, 1979)].
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников (М., Наука, 1979).
- [8] Б.И. Шкловский. ФТП, **13** (1), 93 (1979).
- [9] А.П. Беляев, И.П. Калинкин. ФТП, 20 (9), 1721 (1986).
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ, 36 (5), 1461 (1994).
- [11] Физика и химия соединений А<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, пер. с англ. под ред. проф. С.А. Медведев (М., Мир, 1970). [Physics and Chemistry of II-VI Compounds, eds M. Aven, J.S. Prener (Amsterdam, 1967)].
- [12] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (СПб., Наука, 1996).

Редактор Л.В. Беляков

## Electrical and galvanomagnetic properties of cadmium telluride films synthesized in sharp non-equilibrium conditions

A.P. Belyaev, V.P. Rubets, V.V. Antipov, V.V. Grishin

Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), 196013 St. Petersburg, Russia

**Abstract** It is reported on the results of experimental studies of electrical and galvanomagnetic properties of CdTe synthesized in the sharp non-equilibrium conditions by means of condensation of vapour on the substrate cooled by liquid nitrogen. It is presented temperature dependences of dark conductivity, dark and light current-voltage characteristics temperature dependences of Hall coefficients  $R_{\rm H}$  and effective Hall's mobility  $\mu_{\rm H}$  in the planar geometry and dark current-voltage characteristics in the sandwich geometry. It is revealed anisotropy of conductivity. Electrical and galvanomagnetic properties of the films is demonstrated to be consistently described by the model of percolation charge transfer, according to that at the high temperatures current transfer occurs on the level via passing of valence band and at the lower ones on the level of passing via impurity band.