

Изменения электрофизических свойств кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ после термообработки

© Е.С. Никонюк^{†*}, З.И. Захарук, Е.В. Рыбак, С.Г. Дремлюженко^{††}, В.Л. Шляховый*, М.А. Ковалец*

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
58012 Черновцы, Украина

* Украинский национальный университет водного хозяйства и природопользования,
33028 Ровно, Украина

(Получена 28 ноября 2005 г. Принята к печати 9 декабря 2005 г.)

Проведен анализ примесно-дефектной системы в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0.02 \leq x \leq 0.15$) до и после термообработки при температурах 720–1170 К. Установлено, что в большинстве этих кристаллов проводимость контролируется двумя типами акцепторов A_1 ($E_V = 0.03\text{--}0.05$ эВ) и A_2 ($E_V = 0.012\text{--}0.15$ эВ). Изменение электрофизических свойств кристаллов после термообработки зависит от концентрации неконтролируемых примесей в исходном материале и степени компенсации акцептора A_1 . Увеличение сопротивления и однородности образцов происходит в результате двух последовательных термообработок.

PACS: 72.20.Fr, 72.80.Ey, 81.05.Dz, 81.40.Gh

В последнее время возрос интерес к изучению свойств твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в связи с широким использованием этих материалов в электронике. В большинстве случаев для практического применения нужен высокоомный материал. В данной работе представлены результаты исследования влияния термической обработки на электрофизические характеристики кристаллов твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ с целью увеличения удельного сопротивления материала.

1. Экспериментальная часть

Монокристаллы твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0.02 \leq x \leq 0.15$) выращивали методом Бриджмена–Стокбаргера в вакуумированных кварцевых ампулах, покрытых пиролитическим графитом. Использовались исходные компоненты марки „Экстра“, которые проходили многостадийную дополнительную очистку (вакуумную дистилляцию, капельную очистку в атмосфере водорода, многократную зонную плавку).

Термообработка отполированных образцов проводилась в вакууме и в парах кадмия. Перед началом электрофизических исследований поверхность отожженных образцов шлифовали и полировали для снятия нарушений стехиометрии в приповерхностном слое в результате термообработки.

Электрофизические измерения проводили на механически отполированных монокристаллических образцах в форме прямоугольного параллелепипеда. Токвые и зондовые контакты к кристаллам p -типа изготавливали методом искровой обработки контактных площадок [1] с последующим осаждением слоев золота и меди [2]. Токоподводящие медные проволоки припаивали сплавом 0.99% In + 0.01%Cu.

Электрические сигналы на зондовых контактах и последовательном эталонном сопротивлении измеряли компенсационным (при $R < 10^3$ Ом) или электрометрическими методами. Обработка поверхности образцов и конструкция измерительной установки обеспечивали отсутствие шунтирования поверхностью или элементом установки при $R < 10^{12}$ Ом. Криостатный блок позволял проводить измерения удельной электропроводности (σ) и коэффициента Холла (R_H) в области от 80 до 420 К при индукции магнитного поля ~ 0.5 Тл. Концентрацию носителей заряда p и их подвижность μ_p рассчитывали по формулам: $p = (eR_H)^{-1}$, а $\mu_p = \sigma R_H$, т. е. холл-фактор принимали равным единице.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Характеристика выращенных кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Все исследованные кристаллы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ характеризовались p -типом проводимости. На рис. 1 показаны типичные температурные зависимости коэффициентов Холла образцов p - $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Следует отметить, что из сотен исследуемых на протяжении 15 лет образцов только единицы демонстрировали электрофизические параметры, которые существенно отличались от приведенных на рис. 1. Причем весь набор кривых мог быть получен при одном значении x для партии кристаллов из разных исходных материалов и выращенных в разных тепловых условиях.

Анализ температурных зависимостей коэффициента Холла проводили в рамках модели компенсирующих акцепторов, поскольку нет причин допускать, что концентрация компенсирующих доноров в исследуемых кристаллах на несколько порядков меньше концентрации акцепторов (далее это подтверждено анализом подвижности носителей тока). В этом случае энергия активации, определенная из зависимости $\lg(R_H T^{3/2}) = f(10^3/T)$,

[†] E-mail: semirivne@mail.ru

^{††} E-mail: sgdrem@mail.ru

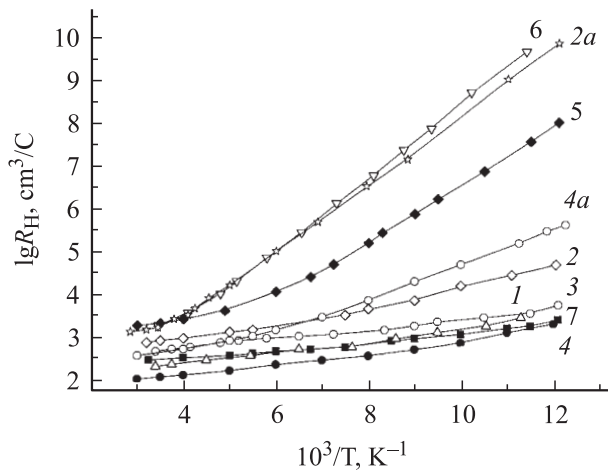


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла в кристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с различным содержанием Zn, x : 1 — 0.02, 2 и 2a — 0.04, 3 — 0.045, 4 и 4a — 0.06, 5 — 0.08, 6 — 0.1, 7 — 0.13.

соответствует, как известно, энергии ионизации акцепторов. На основе такого анализа установлено, что в кристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при $0.02 \leq x \leq 0.15$ дырочная проводимость, как правило, контролируется двумя типами акцепторов: мелкими A_1 с энергией ионизации 0.03–0.05 эВ и относительно глубокими A_2 с энергией ионизации 0.12–0.15 эВ. При этом в большинстве случаев оба типа акцепторов одновременно присутствуют в образцах в соизмеримых концентрациях. Например, в образцах 5, 6 (рис. 1) мелкие акцепторы полностью компенсированы и влияют только на расстояние носителей тока, а генерацию дырок в зону обеспечивают акцепторы A_2 . В других образцах при низких температурах ($T < 150$ К) генерируют носители заряда только акцепторы A_1 , а при $T > 150$ К становится заметным вклад акцепторов A_2 .

Для расчета концентрации акцепторов были выбраны такие величины: эффективная масса плотности состояния v -зоны $m_p^* = 0.63m_0$ [3] (такая же, как и для кристаллов CdTe); статистический фактор $\beta = 4$ для акцепторов A_1 и $\beta = 2$ для акцепторов A_2 . Использована следующая температурная зависимость энергии ионизации акцепторов:

$$\epsilon_A = \epsilon_{A0} - \alpha_g T (\epsilon_{A0} / E_{g0}),$$

где ϵ_{A0} — энергия ионизации при абсолютном нуле, E_{g0} — ширина запрещенной зоны при 0 К, α_g — ее температурный коэффициент ($\alpha_g = 4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для CdTe и считается верным для $Cd_{1-x}Zn_xTe$). В результате расчета получены концентрации акцепторов, величины которых находились в разных образцах в пределах: $[A_1] = 5 \cdot 10^{16} - 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[A_2] = 3 \cdot 10^{15} - 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, в большинстве случаев выполняется неравенство $[A_1] > [A_2]$, как и в кристаллах CdTe [4].

В кристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при $x \leq 0.13$, в отличие от кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [5], не наблюдается четкой зависимости между содержанием цинка и концентрацией акцепторов. Можно допустить, что акцепторы A_1 обусловлены примесями типа Na_{Cd} , Li_{Cd} [6], при этом существенное уменьшение энергии ионизации может быть вызвано корреляцией в пространственном распределении доноров и акцепторов, возможно, вплоть до образования близких донорно-акцепторных пар. Акцепторы A_2 могут быть ассоциатами типа $(D_{Cd}V_{Cd})'$ или стабильными состояниями примесей Cu и Ag. Как и в случае кристаллов CdTe [4], величина энергии ионизации этих акцепторов определяется общей чистотой кристаллов, которую можно оценить через суммарную концентрацию ионизированных центров N_i .

Величину N_i определяли из анализа температурной зависимости подвижности носителей (рис. 2). При этом предполагалось, что подвижность дырок лимитируется двумя механизмами рассеивания: на колебаниях кристаллической решетки [3] и на ионизированных примесях, в соответствии с формулой Брукса–Херинга [7]. Выяснилось, что для разных образцов значения N_i находятся в пределах от $2.5 \cdot 10^{16}$ до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Так как в случае отсутствия компенсации акцепторов их концентрация соизмерима с концентрацией дырок в области полной ионизации ($[A_1] \approx p_{sat} < 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, рис. 1), а при низких температурах $N_i = [A_1^-] \ll p_{sat}$, можно считать, что модель некомпенсированного полупроводника не реализуется. В это же время при наличии компенсации в низкотемпературной области, если все рассеивающие ионизированные центры являются изолированными, величина N_i определяется соотношением $N_i = [D^+] + [A^-] \approx 2[D^+] \approx 2[A^-]$. Но в некоторых образцах с рабочими акцепторами A_1 (например, 1 и 3 на рис. 1, 2) имеет место неравенство $N_i < 2[A^-]$. Это обусловлено тем, что при низких температурах доноры и акцепторы, которые случайно приблизились

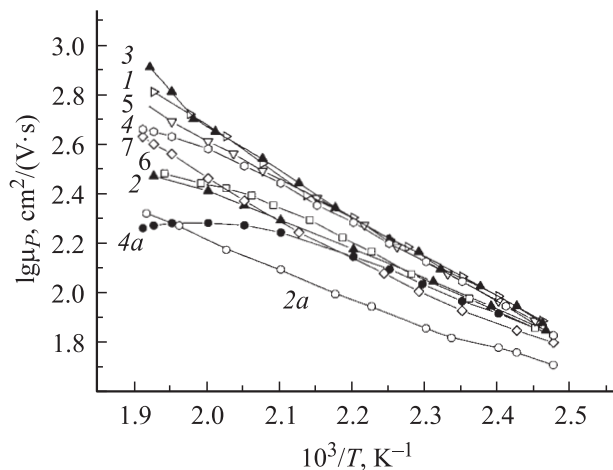


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности дырок в кристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с различным содержанием Zn (нумерация образцов соответствует рис. 1).

на расстояние меньше 30 \AA , рассеивают носители не как изолированные центры, а как диполи, т.е. значительно слабее. Отметим, что наличие указанного неравенства и существенного снижения энергии ионизации акцепторов A_1 наблюдается одновременно, поэтому можно говорить об общей причине обоих эффектов: коррелированное распределение точечных дефектов.

Если рассматривать исследованные кристаллы как базовый материал для эпитаксиального наращивания узкозонных слоев, то, исходя из возможности шунтирования слоев КРТ в будущем, кристаллы с рабочими акцепторами A_1 не отвечают требованиям к подложкам: их удельное сопротивление при 80 К не превышает $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Улучшить ситуацию может только удачная термическая обработка, которая должна обеспечить полную компенсацию акцепторов A_1 и не сопровождаться загрязнением кристаллов.

2.2. Свойства образцов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ после термообработки

Известно, что изменение типа рабочих акцепторов из A_1 на A_2 в кристаллах CdTe [4] имеет место при термической обработке, которая сопровождается эффектами „самоочистки“; при этом наиболее эффективным является отжиг при температурах 720–780 К продолжительностью $\tau \leq 50$ ч. Мы провели такую термообработку (ТТ — *thermal treatment*) образцов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при температурах 720–870 К (ТТ1). Выяснилось, что в случае кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ожидаемый эффект имеет место лишь для образцов с высокой чистотой, $N_i < 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (образцы серии а). В частности, результаты исследований отожженных образцов, аналогичных образцу 3 на рис. 2, свидетельствуют (рис. 3):

а) при температуре отжига 720 К ($\tau = 50$ ч) не происходит однородной и полной компенсации акцепторов A_1 ; за счет *микронеоднородностей* формируются дрейфовые барьеры для носителей, которые проявляются в экспоненциальном спаде подвижности дырок при пониженных температурах;

б) при температурах отжига 750–780 К эффект „самоочистки“ максимальный; в частности, такой показатель чистоты кристаллов на основе CdTe , как отношение величины подвижности носителей заряда при 80 К (μ^{80}) к величине подвижности при 300 К (μ^{300}), составляет ~ 12 ;

в) при более высоких температурах отжига ($T > 780$ К) величина отношения μ^{80}/μ^{300} уменьшается, но до 840 К сохраняется полная компенсация акцепторов A_1 ; отметим, что в данном случае происходит наблюдаемое ранее [4] возрастание концентрации акцепторов A_2 на фоне уменьшения концентрации акцепторов A_1 .

В образцах с более высокой концентрацией неконтролируемых примесей ($N_i \gg 5 \cdot 10^{16}$), в которых $\mu^{80}/\mu^{300} < 5$ (образцы серии б), хотя признаки „самоочистки“ и проявлялись, но термообработка ТТ1 не

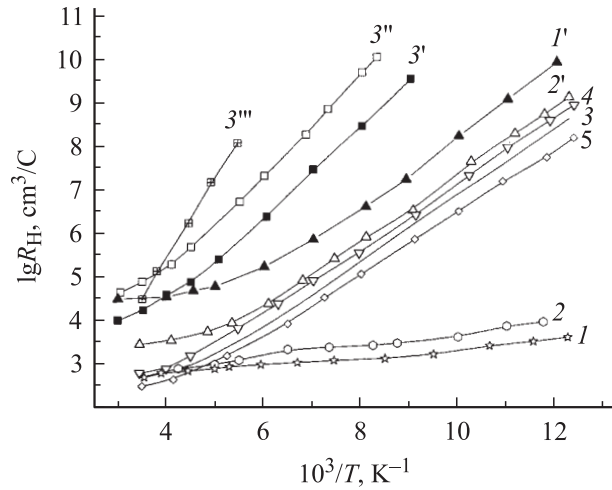


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Холла отожженных образцов $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: а — образцы серии а после ТТ1: 1 — исходный; 2 — $T_{\text{ТТ}} = 720 \text{ К}$, $\tau = 48$ ч; 3 — $T_{\text{ТТ}} = 750 \text{ К}$, $\tau = 24$ ч; 4 — $T_{\text{ТТ}} = 780 \text{ К}$, $\tau = 10$ ч; 5 — $T_{\text{ТТ}} = 810 \text{ К}$, $\tau = 6$ ч; б — образцы серии а (1', 2') и серии б (3', 3'', 3''') после ТТ1'.

обеспечивала полной компенсации акцепторов A_1 . Поэтому такие образцы подвергались термообработке ТТ2 при 1170 К ($\tau \approx 4$ ч) под давлением насыщенных паров кадмия. Такую же обработку проходили образцы серии а. Оказалось, что:

а) образцы серии а изменяли тип проводимости на электронный, при этом концентрация носителей составляла $n = 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и определялась мелкими донорами D_1 ;

б) образцы серии б стали полуизолирующими n - и p -типа проводимости с ярко выраженной неоднородностью, которая проявлялась в барьерном характере температурной зависимости подвижности носителей.

Рассмотрим процессы, которые протекают при ТТ2. Это, во-первых, установление равновесия между объемом кристалла и газовой фазой за счет химической диффузии, во-вторых, это распад кадмиевых преципитатов, при котором генерируются собственные термодоноры типа Cd_i [8]. Понятно, что оба процесса обеспечивают компенсацию не только A_1 -центров, но и более глубоких акцепторов, и при отсутствии других конкурирующих процессов у всех образцов концентрация электронов должна быть $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Поскольку это далеко не так, следующими заслуживающими внимания являются процессы внутренней генерации вакансий кадмия с дислокационных атмосфер, а также примесных акцепторов (Li, Na, Cu) и доноров (Al, Cl) с расплавленными включениями теллура.

При достаточно медленном охлаждении термобработанных образцов описанные процессы должны идти в обратном направлении. Интересно было проследить за тем, как влияет на свойства образцов, подвергнутых ТТ2, последующая ТТ1, которую условно назовем

ТТ1'. Выяснилось (рис. 3), что большинство образцов после ТТ1' обладают дырочной проводимостью, они достаточно однородные; акцепторы A_1 в них полностью компенсированы, а p -проводимость контролируется акцепторами A_2 или еще более глубокими. Концентрация акцепторов A_2 в таких образцах существенно ниже, чем в „самоочищенных“ образцах после ТТ1.

Дефектно-примесные системы в термообработанных и охлажденных до комнатной температуры кристаллах неравновесны. В связи с этим целесообразно проследить за возможной эволюцией электрофизических параметров при комнатной температуре, а также при нагреве до $T \approx 420$ К после продолжительного хранения отожженных образцов.

В образцах 1' и 2' (серия а, рис. 3), в которых $N_i \leq 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, существенных изменений параметров на протяжении первого года хранения не обнаружено, а в образце 1', где $N_i = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, стабильность (повторяемость) сохраняется до 420 К. В образце 2', где $N_i = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, обнаружено незначительное возрастание концентрации дырок при нагреве до 420 К с релаксацией к первоначальному состоянию при комнатной температуре. Существенно другая ситуация наблюдается в образцах серии б. В частности, в образце 3''', где $N_i = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, имеет место сильная (более 3 порядков) необратимость электрических параметров гистерезисного типа. При нагреве до $T \geq 320$ К происходит изотермическое увеличение концентрации дырок и уменьшение удельного сопротивления на несколько порядков, при этом подвижность не релаксирует. Подобные релаксации наблюдались для кристаллов CdTe, легированных примесью меди. Не исключено, что и в данном случае причиной сильного загрязнения является именно эта примесь.

В образцах, в которых после термообработки ТТ1' произошла замена рабочего акцептора A_1 на A_2 , нагрев до 420 К и длительное хранение при комнатной температуре не сопровождается переходом к рабочим акцепторам A_1 . При низких температурах ($T \leq 80$ К) такие образцы обладают высоким удельным сопротивлением $\rho > 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Список литературы

- [1] В.П. Заячковский, М.А. Ковалец, М.И. Кучма, Н.И. Троцюк, И.Н. Плысюк. ПТЭ, вып. 5, 211 (1984).
- [2] В.В. Слынько, Е.С. Никонюк, В.В. Матлак. ПТЭ, вып. 3, 203 (1968).
- [3] S. Yamada. J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1940 (1960).
- [4] Е.С. Никонюк, В.Л. Шляховий, З.И. Захарук, М.А. Ковалец, Н.И. Кучма. Неорг. матер. **31**, 185 (1995).
- [5] А.И. Власенко, В.Н. Бабенцов, З.К. Власенко, С.В. Свечников, И.М. Раренко, З.И. Захарук, Е.С. Никонюк, В.Л. Шляховий. ФТП, **31**, 1017 (1997).
- [6] K. Zanio. Semicond. Semimet., **13**, 235 (1978).

- [7] Ф.Дж. Блатт. Теория подвижности электронов в твердых телах (М.; Л., ФМ, 1964). [Пер. с англ.: F.J. Blatt. Theory of mobility of electrons in solids (N.Y., Academic Press, 1957)].
- [8] Е.С. Никонюк, М.И. Кучма, М.А. Ковалец, В.Л. Шляховий, З.И. Захарук. Тез. докл. 1-й Укр. науч. конф. по физике полупроводников (Одесса, 2002) т. 2, с. 303.

Редактор Л.В. Беляков

Change of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ single crystals electrical properties after thermal treatment

E.S. Nikoniuk*, Z.I. Zakharuk, E.V. Rybak, S.G. Dremlyuzhenko, V.L. Schlyakhoviy*, M.A. Kovalets*

Yu. Fed'kovich Chernivtsi National University, 58012 Chernivtsi, Ukraine

* Ukrainian National University of Water Management and Conservation, 33028 Rivne, Ukraine

Abstract The analysis of impurity-defect system in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($0.02 \leq x \leq 0.15$) single crystals before and after thermal treatment at temperatures 720–1170 K was carried out. It was found that conductance of majority of studied crystals is supervised by two types of acceptors A_1 ($E_V = 0.03–0.05 \text{ eV}$) and A_2 ($E_V = 0.012–0.15 \text{ eV}$). Change of electrical properties of the crystals after thermal treatment depends on the concentration of unintentional impurities in initial materials and on a degree of compensation of A_1 acceptor. As a result of two consecutive thermal treatments an increase of resistance and uniformity of the samples take place.