

Электронные процессы в кристаллах CdIn_2Te_4

© О.Г. Грушка, С.М. Чупыра, С.В. Биличук, О.А. Парфенюк

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
58000 Черновцы, Украина

E-mail: o.grushka@chnu.edu.ua

(Получена 20 ноября 2017 г. Принята к печати 19 декабря 2017 г.)

Приведены результаты исследования электрических, оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов CdIn_2Te_4 , выращенных методом Бриджмена. Показано, что электропроводность определяется преимущественно электронами с эффективной массой $m_n = 0.44 m_0$ и подвижностью $120\text{--}140 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, слабо зависящей от температуры. CdIn_2Te_4 ведет себя как частично компенсированный полупроводник с энергией ионизации донорных центров $E_d = 0.38 \text{ эВ}$ и степенью компенсации $K = N_a/N_d = 0.36$. Спектры коэффициента поглощения при энергиях $h\nu < E_g = 1.27 \text{ эВ}$ подчиняются правилу Урбаха с характерной энергией $18\text{--}25 \text{ мэВ}$. Фотопроводимость зависит от толщины образца. По спектрам фотопроводимости определены диффузионная длина, время жизни носителей заряда и скорость поверхностной рекомбинации.

DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46207.8772

Разработка приборов электронной техники и повышение их качества, дальнейшее развитие средств получения и обработки информации требуют использования новых полупроводниковых материалов. В этой связи особый интерес представляют дефектные соединения типа In_2Te_3 и их производные (например, CdIn_2Te_4) благодаря повышенной радиационной стойкости из-за наличия в их кристаллической структуре большой концентрации стехиометрических вакансий порядка $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Эта особенность соединения CdIn_2Te_4 сочетается с широкой областью прозрачности, оптической активностью и высокой фоточувствительностью. В то же время практическое применение ограничивается трудностью получения соединения CdIn_2Te_4 стехиометрического состава в системе $\text{CdTe}\text{--}\text{In}_2\text{Te}_3$, имеющей диаграмму состояния перитектического типа [1]. Вероятно, по этой причине в литературе [2–4] имеются расхождения в данных о свойствах материала и о роли собственных дефектов — стехиометрических вакансий.

В то же время, как показано в работах [5,6], при определенных технологических условиях можно получать кристаллы CdIn_2Te_4 с воспроизводимыми параметрами и создавать на их основе фотодиоды для ближнего инфракрасного диапазона спектра.

В данной работе приводятся результаты исследования электрических, оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов CdIn_2Te_4 , полученных направленной кристаллизацией из расплава по методу Бриджмена.

Из температурных зависимостей удельной электропроводности σ , коэффициента Холла R и дифференциальной термоэдс S для образца из средней части слитка CdIn_2Te_4 (рис. 1,2) установлено, что основными носителями заряда являются электроны. С повышением температуры в интервале $250\text{--}420 \text{ К}$ равновесная концентрация электронов n_0 изменяется от 10^{11} до 10^{14} см^{-3} . Небольшая концентрация электронов свидетельствует о том, что роль примесных ионов в рассеянии носителей заряда незначительна, а сравни-

тельно низкие значения холловской подвижности $R\sigma$ ($120\text{--}140 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) и умеренная ее зависимость от температуры при $T < 350 \text{ К}$ ($R\sigma \sim T^{0.5}$ по сравнению с $R\sigma \sim T^{1.5}$ для случая рассеяния на ионах примеси) обусловлены существенной ролью рассеяния носителей заряда на электрически нейтральных центрах, какими являются стехиометрические вакансии. Незначительное уменьшение подвижности ($R\sigma \sim T^{-0.14}$) при высоких температурах ($T > 350 \text{ К}$) обусловлено возможным влиянием рассеяния носителей заряда на оптических колебаниях решетки. Энергия активации проводимости составляет $0.45 \pm 0.01 \text{ эВ}$, что существенно меньше половины ширины запрещенной зоны ($E_g/2 = 0.635 \text{ эВ}$), определенной из оптических измерений. На основе этого предполагали, что в исследованной области температур

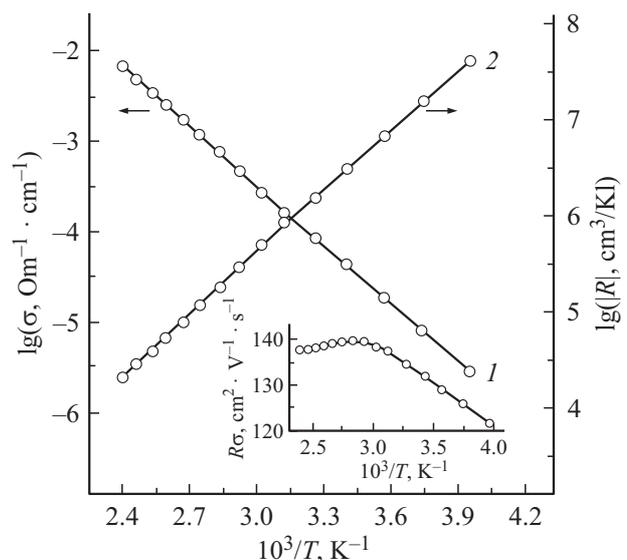


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ (1), коэффициента Холла R (2) и холловской подвижности $R\sigma$ (см. вставку) для образца из средней части слитка CdIn_2Te_4 .

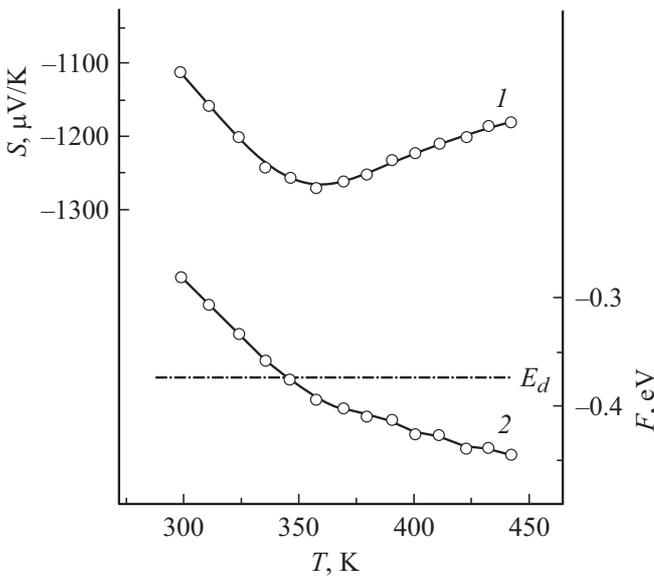


Рис. 2. Температурные зависимости дифференциальной термоэдс S (1) и энергии Ферми F (2) для образца из средней части слитка $CdIn_2Te_4$.

250–420 К собственная проводимость не достигается. В то же время энергия активации, полученная из наклона зависимости $\lg(n_0 T^{-3/2}) = f(10^3/T)$, составляет $E_a = 0.38$ эВ, что отличается от энергии активации электропроводности. Как известно [7,8], в случае частично компенсированного донорного полупроводника энергия активации равновесной концентрации электронов n_0 соответствует энергии ионизации донорных центров: $E_a = E_c - E_d$. Используя экспериментальные данные дифференциальной термоэдс $S = f(T)$ (рис. 2, кривая 1) и формулу из работы [7] $S = (k/e)(2 - F/kT)$ для электронного полупроводника, определили температурную зависимость энергии уровня Ферми $F(T)$, представленную на рис. 2 (кривая 2), согласно которой уровень Ферми с повышением температуры опускается и при $T = 347.6$ К пересекает примесный уровень $E_d = E_c - 0.38$ эВ, а затем плавно удаляется от него. Для точки пересечения ($F = E_d$) определили эффективную плотность состояний в зоне проводимости по формуле $N_c = n_0 \exp(F/kT) = 9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и эффективную массу электронов $m_n = 0.44 m_0$ с помощью выражения $N_c = 2(2\pi m_n kT/h^2)^{3/2}$. Полученное значение N_c использовали для определения $(N_d - N_a)/2N_a$ для $n_0(T = 347.6 \text{ К})$ по формуле [7] $n_0 \approx N_c [(N_d - N_a)/2N_a] \exp(-E_d/kT)$ и оценили степень компенсации $K = N_a/N_d = 0.36$.

Спектры оптического пропускания $T(h\nu)$ и отражения $R(h\nu)$ были измерены в диапазоне энергий квантов $h\nu < E_g = 1.27$ эВ для трех образцов из средней и крайних частей слитка $CdIn_2Te_4$. Коэффициент поглощения $\alpha(h\nu)$ (рис. 3) рассчитывали, используя формулу [9] $T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} / (1 - R^2 e^{-2\alpha d})$, где d — толщина образца. Из исследований коэффициента поглощения в

области края собственного поглощения выявлено, что спектральная зависимость $\alpha(h\nu)$ для всех образцов описывается правилом Урбаха $\alpha \sim \exp[(h\nu - E_g)/E_0]$. Наклон края поглощения в полулогарифмическом масштабе $\ln \alpha = f(h\nu)$ определяется величиной характерной энергии E_0 , которая для исследованных образцов находится в интервале 18–25 мэВ. Экспоненциальная зависимость $\alpha(h\nu)$ при $h\nu < 1.27$ эВ объясняется электронными переходами между хвостами локализованных состояний, примыкающих к краям зоны проводимости и валентной зоны. Наиболее вероятной причиной образования хвостов могут быть флуктуации потенциала, обусловленные структурным разупорядочением.

Прямолинейные участки в урбаховской области $\ln \alpha = f(h\nu)$ (рис. 3), отвечающие различным образцам, при их продолжении сходятся в одной точке при $h\nu = E_g = 1.27$ эВ. Это означает, что ширина запрещенной зоны E_g не изменяется по длине слитка.

Используя величину коэффициента отражения $R = 0.22$, который практически не зависит от $h\nu$, и выражение из работы [9] $R = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]$, в котором пренебрегали коэффициентом экстинкции $k = \alpha\lambda/4\pi$ (очень малой величиной по сравнению с показателем преломления n), по формуле $n = (1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R})$ оценили показатель преломления $n = 2.8$ и соответственно диэлектрическую проницаемость $\epsilon = n^2 = 7.8$, которая близка к величине $\epsilon = 7.6$ из работы [9]. Полученная ϵ представляет собой оптическую диэлектрическую проницаемость, которая определяется электронной поляризацией, вызванной смещением электронных облаков. Ее величина существенно меньше статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 = 11.7$ [10] за счет того, что ϵ_0 включает в себя дополнительный компонент, обусловленный относительным смещением ионов трехэлементного полупроводника (ионной поляризацией) во внешнем электрическом

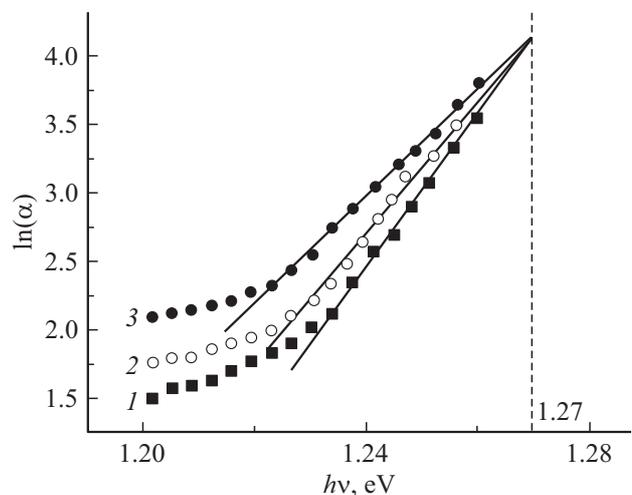


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α для образцов из начальной (1), средней (2) и конечной (3) частей слитка $CdIn_2Te_4$.

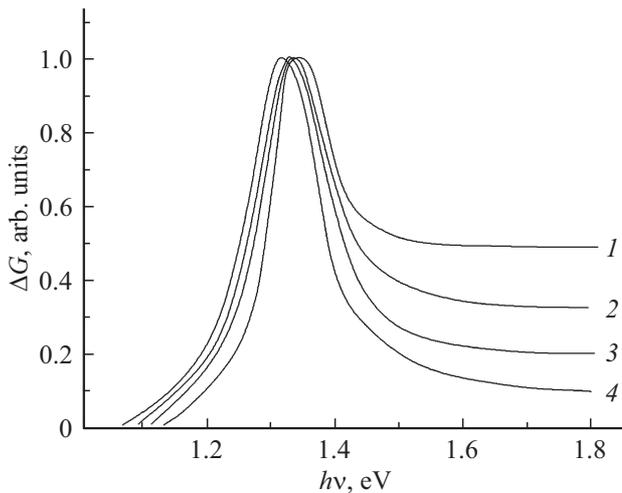


Рис. 4. Спектры фотопроводимости образцов CdIn_2Te_4 различной толщины d , мкм: 40 (1), 100 (2), 300 (3), 500 (4).

поле. Зная диэлектрическую проницаемость ϵ , можно определить длину экранирования Дебая l_{es} — эффективную длину, при которой концентрация неравновесных носителей заряда, возникающих при освещении образца, уменьшается в e раз: $l_{\text{es}} = [\epsilon\epsilon_0 kT / (4\pi e^2 n_0)]^{1/2}$, где ϵ_0 — электрическая постоянная, n_0 — равновесная концентрация носителей заряда. Для образца CdIn_2Te_4 (рис. 1) $n_0 = 2.06 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ при $T = 294 \text{ К}$ и соответственно $l_{\text{es}} = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Эффективная длина l_{es} может быть представлена [11] как $l_{\text{es}} = (D\theta)^{1/2}$, где D — коэффициент диффузии, $\theta = \epsilon\epsilon_0 / (4\pi\sigma_0)$ — эффективное время установления диффузионного равновесия. Величина θ эквивалентна постоянной времени Максвелла и соответствует времени диффузии на расстояние l_{es} . При $\sigma_0 = 4.33 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($T = 294 \text{ К}$) $\theta = 1.27 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, т.е. восстановление электронейтральности происходит за достаточно малое время. Коэффициент биполярной диффузии, который определяется соотношением Эйнштейна $D = (kT/e)\mu_D$ (μ_D — биполярная диффузионная подвижность), равняется $D = 1.14 \text{ см}^2/\text{с}$. Для случая $n_0 \gg p_0$ диффузия определяется неосновными носителями заряда — дырками и их подвижностью μ_p , поэтому $\mu_D = \mu_p = 45 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, которая приблизительно в 3 раза меньше подвижности электронов.

Спектры фотопроводимости исследовались на образцах различной толщины с одинаковым состоянием поверхности. Как видно из рис. 4, с увеличением толщины образца d кривые $\Delta G = f(h\nu)$ смещаются в длинноволновую область спектра. Пороговая энергия собственного поглощения E_{thr} , определенная экстраполяцией прямолинейных участков длинноволнового края фотопроводимости к оси энергий $h\nu$, находится в пределах 1.19–1.25 эВ, а энергия кванта, соответствующая половине максимальной величины собственной фотопроводимости, меняется от 1.25 до 1.29 эВ. Наблюдаемые

значения последних величин отличаются от ширины запрещенной зоны $E_g = 1.27 \text{ эВ}$, найденной из оптических измерений, не более чем на $\pm 0.02 \text{ эВ}$. При энергиях квантов $h\nu > 1.34 \text{ эВ}$, когда поглощение света велико, наблюдается спад фотопроводимости и дальнейший переход к постоянной величине ΔG , что обусловлено влиянием поверхностной рекомбинации и изменением толщины образца. Зависимость фотопроводимости от толщины рассматривалась для случая независимости ΔG от $h\nu$ и от коэффициента поглощения α . При этом считали, что скорость поверхностной рекомбинации s одна и та же для образцов с одинаково обработанной поверхностью.

Известно [12], что фотопроводимость $\Delta G \sim \Delta P = \Delta N$, где $\Delta P, \Delta N$ — концентрации неравновесных носителей (дырок и электронов). В случае сильного поглощения ($1/\alpha \rightarrow 0$) для тонких образцов справедливо выражение

$$\Delta P = \beta I_0 (1 - R) \tau / \{h\nu [1 + (2sL^2/D)1/d]\},$$

где β — квантовый выход, I_0 — интенсивность светового потока, R — коэффициент отражения света от поверхности образца, L — диффузионная длина, τ — время жизни электронно-дырочных пар. Для толстых образцов предельное значение

$$\Delta P_{\text{lim}} = \beta I_0 (1 - R) \tau / [h\nu (1 + sL/D)]$$

не зависит от толщины образца. В этом случае

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{lim}}/\Delta G &= \Delta P_{\text{lim}}/\Delta P = 1/(1 + sL/D) \\ &+ \{2sL^2/[D(1 + sL/D)]\}1/d. \end{aligned}$$

Значение ΔG_{lim} выбиралось для самого толстого образца.

Зависимость $\Delta G_{\text{lim}}/\Delta G = f(1/d)$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен $2sL^2/[D(1 + sL/D)]$, а пересечение прямой с осью ординат при $1/d = 0$ дает величину $1/(1 + sL/D)$. Используя известное значение D и экспериментальные данные ΔG для образцов с $d < 100 \text{ мкм}$ определены значения $s = 2.6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 8.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, $\tau = L^2/D = 5.8 \cdot 10^{-9} \text{ с}$.

Как и следовало ожидать, диффузионная длина L и время жизни электронно-дырочных пар τ , определенные по спектрам фотопроводимости, по порядку величины совпадают с дебаевским радиусом экранирования l_{sc} и максвелловским временем релаксации θ , оцененными с использованием данных электрических измерений.

Список литературы

- [1] D. Weitze, V. Leute. J. Alloys Comp., **236**, 229 (1996).
- [2] S.S. Ou, S.A. Eshraghi, O.M. Stafsudd, A.L. Gentile. J. Appl. Phys., **57** (2), 355 (1985).
- [3] S. Kianian, S.A. Eshraghi, O.M. Stafsudd, A.L. Gentile. J. Appl. Phys., **62** (4), 1500 (1987).

- [4] S. Ozaki, Y. Teke, S. Adachi. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **18**, 347 (2007).
- [5] П.М. Горлей, О.Г. Грушка, О.І. Воробець, З.М. Грушка. *Укр. фіз. журн.*, **51** (5), 475 (2006).
- [6] P.M. Gorley, Z.M. Grushka, O.G. Grushka, P.P. Gorley, I.I. Zabolotsky. *Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron.*, **13** (4), 444 (2010).
- [7] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников* (М., Энергия, 1976).
- [8] П.Т. Орешкин. *Физика полупроводников и диэлектриков* (М., Высш. шк., 1977).
- [9] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [10] V. Riede, H. Neumann. *Solid State Commun.*, **78** (3), 211 (1991).
- [11] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М., Изд-во физ.-мат. лит., 1963).
- [12] Л.П. Павлов. *Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов* (М., Высш. шк., 1975).

Редактор А.Н. Смирнов

Electron processes in CdIn_2Te_4 crystals

O.G. Grushka, S.M. Chuprya, S.V. Bilichuk,
O.A. Parfenyuk

Fed'kovich National University,
58012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The performed research results of electrical, optical and photoelectrical properties of CdIn_2Te_4 crystals which were grown by Bridgmen method have been given. It is shown that electroconductivity is determined mainly by both electrons with effective mass $m_n = 0.44 m_0$ and mobility $120\text{--}140 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ which weakly depends on temperature. CdIn_2Te_4 appears to be partially compensated semiconductor with ionization energy of donor center $E_d = 0.38 \text{ eV}$ and compensation level $K = N_a/N_d = 0.36$. The spectra of absorption coefficient at energy $h\nu < E_g = 1.27 \text{ eV}$ are subject to the Urbach rule with the typical energy $18\text{--}25 \text{ meV}$. Photoconductivity depends on sample thickness. Diffusion length, lifetime of charge carriers and surface-recombination rate were determined by the spectra of photoconductivity.