

# Поведение $\text{Vi}$ в решетке $\text{CdTe}$ и эффект компенсации в $\text{CdTe}:\text{Vi}$

© С.А. Колосов<sup>¶</sup>, В.С. Кривобок<sup>¶¶</sup>, Ю.В. Клевков, А.Ф. Адиятуллин

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

(Получена 28 апреля 2012 г. Принята к печати 21 мая 2012 г.)

Кристаллы  $\text{CdTe}$  двух типов: легированные  $\text{Vi}$  с содержанием  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и кристаллы двойного легирования с концентрацией  $\text{Vi} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $\text{Cl}$  с концентрацией  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  были выращены вертикальным методом Бриджмена. На полученных кристаллах были исследованы температурная зависимость удельного сопротивления, фотопроводимость и низкотемпературная фотолюминесценция. Исследования показали, что легирование  $\text{Vi}$  (кристаллы первого типа) приводит к компенсации материала. Удельное сопротивление образцов  $\text{CdTe}:\text{Vi}$  при комнатной температуре в зависимости от уровня легирования варьируется в интервале  $10^5 - 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . В слабо легированных образцах  $\text{CdTe}:\text{Vi}$  концентрация дырок определяется акцептором  $E_v + 0.4 \text{ эВ}$ , а в сильно легированных образцах  $\text{CdTe}:\text{Vi}$  — глубоким центром  $E_v + 0.72 \text{ эВ}$ . Двойное же легирование приводит к инверсии типа проводимости и понижению удельного сопротивления до  $\sim 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . В сильно легированных кристаллах  $\text{CdTe}:\text{Vi}$  и в кристаллах двойного легирования обнаружен акцептор с нетипичной для  $\text{CdTe}$  энергией ионизации  $36 \text{ мэВ}$

## 1. Введение

Интенсивное развитие альтернативных источников энергии требует создания дешевых высокоэффективных преобразователей солнечной энергии. Одним из наиболее перспективных материалов для преобразования солнечной энергии по-прежнему остается  $\text{CdTe}$ . Этот прямозонный полупроводник, с шириной запрещенной зоны  $\sim 1.5 \text{ эВ}$  при комнатной температуре, наиболее пригоден для этих целей. Теоретический предел эффективности преобразования солнечной энергии в  $\text{CdTe}$  достигает  $\sim 30\%$  [1], но, несмотря на успехи в технологии полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ , не удается достичь эффективности выше  $16.5\%$  [2]. Ряд работ свидетельствует, что заметно повысить фоточувствительность  $\text{CdTe}$  можно путем легирования  $\text{CdTe}$  висмутом [3,4]. При этом отмечается, что в отличие от легирования донорами VII группы уже при сравнительно небольших концентрациях  $\text{Vi}$ , порядка  $10 \text{ ат/см}^3$ , достигается высокое удельное сопротивление. Такой материал мог бы с успехом применяться в качестве детекторов ионизирующего излучения, для которых, как известно, необходимо сочетание полуизолирующего удельного сопротивления и  $\mu\tau$  не менее  $10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}$ .

Высокое удельное сопротивление в  $\text{CdTe}:\text{Vi}$  может достигаться, по-видимому, за счет самокомпенсации вследствие амфотерного поведения  $\text{Vi}$  в решетке  $\text{CdTe}$  [5]. Висмут, как элемент V группы таблицы Менделеева, должен создавать акцепторный центр на подрешетке теллура. В работе [5] проведены расчеты из первых принципов энергии образования различных дефектов с участием висмута, из которых следует, что в решетке  $\text{CdTe}$   $\text{Vi}$  способен образовывать два акцепторных состояния и одно донорное, а также образовывать сложные дефекты. Замещенное состояние  $\text{Vi}_{\text{Te}}$  в  $\text{CdTe}$ , выращенном в избытке  $\text{Te}$ , энергетически

более выгодно только при положении уровня Ферми в верхней половине запрещенной зоны  $\text{CdTe}$ .  $\text{Vi}_{\text{Te}}$  ведет себя как однозарядный акцептор, смещая уровень Ферми к валентной зоне, и для преобладающего образования состояния  $\text{Vi}_{\text{Te}}$  необходимо присутствие доноров.

При уровне Ферми, расположенном в нижней половине запрещенной зоны, атомам висмута энергетически более выгодно встать на подрешетку  $\text{Cd}$ . Замещение атома  $\text{Cd}$  на атом  $\text{Vi}$ , согласно расчетам [5], должно сопровождаться дисторсией Яна–Теллера. В зависимости от положения уровня Ферми  $\text{Vi}_{\text{Cd}}$  может выступать либо в качестве однозарядного донора, либо в качестве DX-центра, который участвует в самокомпенсации аналогично глубокому акцептору. В силу особенности фазовой диаграммы  $\text{CdTe}$  для материала, выращенного из расплава, характерна высокая концентрация вакансий  $\text{Cd}$ , достигающая  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Следует ожидать, что наличие  $V_{\text{Cd}}$  должно приводить к увеличению вероятности образования дефекта  $\text{Vi}_{\text{Cd}}$ , поскольку, с одной стороны, существуют свободные узлы на кадмиевой подрешетке, а с другой —  $V_{\text{Cd}}$ , будучи акцепторами, смещают уровень Ферми к валентной зоне, понижая энергию образования  $\text{Vi}_{\text{Cd}}$ . Кроме того, предсказано, что наличие кислорода в  $\text{CdTe}$  понижает энергию замещения атома  $\text{Cd}$  атомом  $\text{Vi}$  с образованием устойчивого глубокого сложного дефекта — однозарядного акцептора  $(\text{Vi}_{\text{Cd}}\text{-O}_{\text{Te}})^{0/-}$ .

Таким образом, даже при отсутствии или низкой концентрации других остаточных примесей либо собственных дефектов легирование  $\text{CdTe}$  висмутом должно приводить к эффекту самокомпенсации и, как следствие, высокому удельному сопротивлению.

В данной работе мы приводим результаты исследования фотолюминесценции, электрических и фотоэлектрических свойств монокристаллов  $\text{CdTe}:\text{Vi}$  и монокристаллов  $\text{CdTe}$  двойного легирования  $\text{Vi}$  и  $\text{Cl}$ , выращенных из расплава вертикальным методом Бриджмена.

<sup>¶</sup> E-mail: kolosov@sci.lebedev.ru  
<sup>¶¶</sup> E-mail: krivobok@sci.lebedev.ru

Таблица 1

Маркировка образцов	Уровень легирования (ат/см <sup>3</sup> )	Тип проводимости	$\rho$ (Ом·см), $T = 300$ К
VCT-1 (CdTe:Bi)	$3 \cdot 10^{18}$	<i>p</i>	$\sim 5 \cdot 10^5$
VCT-2 (CdTe:Bi)	$1.5 \cdot 10^{18}$	<i>p</i>	$\sim 10^9$
VCT-3 (CdTe:Bi)	$3 \cdot 10^{18}$	<i>p</i>	$\sim 10^7$
VCLCT(CdTe:Bi:Cl)	Bi: $1.5 \cdot 10^{18}$ Cl: $3 \cdot 10^{17}$	<i>n</i>	$\sim 1-2$

## 2. Экспериментальная часть

Монокристаллы CdTe массой  $\sim 100$  г, легированные Bi и двойным легированием Bi + Cl, были выращены из расплава вертикальным методом Бриджмена в кварцевых ампулах с минимально возможным свободным объемом над расплавом. В качестве загрузки использовался поликристаллический CdTe состава, отвечающего точке  $P_{\min}$  на фазовой диаграмме состояний, предварительно синтезированный прямой химической реакцией и впоследствии многократно пересублимированный при температурах не более  $650^\circ\text{C}$ . Для синтеза поликристаллического CdTe использовались высокочистые компоненты Cd и Te, прошедшие дополнительную очистку методом дистилляции при температуре  $520^\circ\text{C}$ . Содержание основных фоновых примесей (Li, Na, Ag, Cu, Cl) в поликристаллическом CdTe не превышало  $5 \cdot 10^{15}$  ат/см<sup>3</sup>. Передел очищенного поликристаллического CdTe состава  $P_{\min}$  в монокристалл позволяет, как мы полагаем, приблизиться к конгруэнтной точке плавления ( $1098^\circ\text{C}$ ) и понизить влияние ретроградной растворимости при кристаллизации и охлаждении кристалла до комнатной температуры. При этих условиях кристаллизации снижается плотность преципитатов, изменяется соотношение в концентрации собственных точечных дефектов, что позволяет понизить уровень легирования для достижения компенсации носителей.

Маркировка исследованных образцов, расчетный уровень легирования, тип проводимости и удельное сопротивление приведены в табл. 1. Для сравнения, образцы CdTe, выращенные вертикальным методом Бриджмена из тех же поликристаллов CdTe без легирования, были *p*-типа с удельным сопротивлением  $40-80$  Ом·см.

Лигатура в процессе изготовления VCT-1 помещалась в отдельную ячейку внутри ампулы, и легирование осуществлялось через паровую фазу. В остальных процессах лигатура размещалась совместно с загрузкой. Навеска Bi во всех процессах рассчитывалась с учетом коэффициента распределения висмута в CdTe:  $K = 0.023$  [6]. В процессах двойного легирования предварительно готовилась навеска CdCl<sub>2</sub>, количество Cl выбиралось на порядок меньше Bi с учетом тенденции Bi к образованию преципитатов и устойчивого соединения Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Полученные слитки CdTe:Bi имели неоднородность по составу как вдоль, так и поперек слитка. Образцы

для исследования размером  $6 \times 4 \times 2$  мм вырезались из середины слитка как наиболее однородной по составу области. Образцы подвергались шлифовке, полировке с последующим удалением нарушенного слоя травлением в растворе бром-метанола. Электрические контакты на образцы *p*-типа наносились химическим осаждением золота из раствора AuCl<sub>3</sub>, на образцы *n*-типа наносились индиевые контакты.

На образцах CdTe:Bi были измерены температурные зависимости удельного сопротивления, спектры фотопроводимости (ФП) и низкотемпературной фотолюминесценции (НФЛ). Спектры ФП измерялись при температуре  $65$  К в парах азота. Возбуждение осуществлялось излучением светоизмерительной лампы СИРШ-8.5-200 через монохроматор ВРС-31. Для регистрации использовался электрометрический вольтметр В7-Э42. Спектры НФЛ измерялись в парах гелия при температуре  $5$  К на свежесколотой поверхности образцов. Возбуждение осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны  $650$  нм. Для регистрации излучения в краевой области использовался спектрометр с двойным монохроматором ДФС-24 (дисперсия  $6$  А/мм) и ФЭУ с InGaAs-фотокатодом. При записи обзорных спектров использовались спектрометр ИКС-31 с линейной дисперсией  $32$  А/мм и германиевый детектор. Образцы двойного легирования, вопреки ожиданиям, имели низкое удельное сопротивление (от долей до единиц Ом·см) и слабое вымораживание носителей с температурой, поэтому электрические и фотоэлектрические измерения на них не проводились.

## 3. Результаты и их обсуждение

Температурные зависимости удельного сопротивления образцов CdTe:Bi представлены на рис. 1. В интервале температур  $160-300$  К удельное сопротивление образцов из процессов VCT-1–VCT-3 определяются глубокими центрами. При более низких температурах анализ температурной зависимости невозможен из-за сильного шума. На температурной зависимости удельного сопротивления образца VCT-1, легированного через паровую фазу, присутствуют два наклона. Расчеты энергий ионизации центров, соответствующих этим наклонам, с использованием классических формул статистики дырок в компенсированных полупроводниках [7] дают значения  $E_v + (0.29 \pm 0.02)$  и  $E_v + (0.4 \pm 0.02)$  эВ. Степень

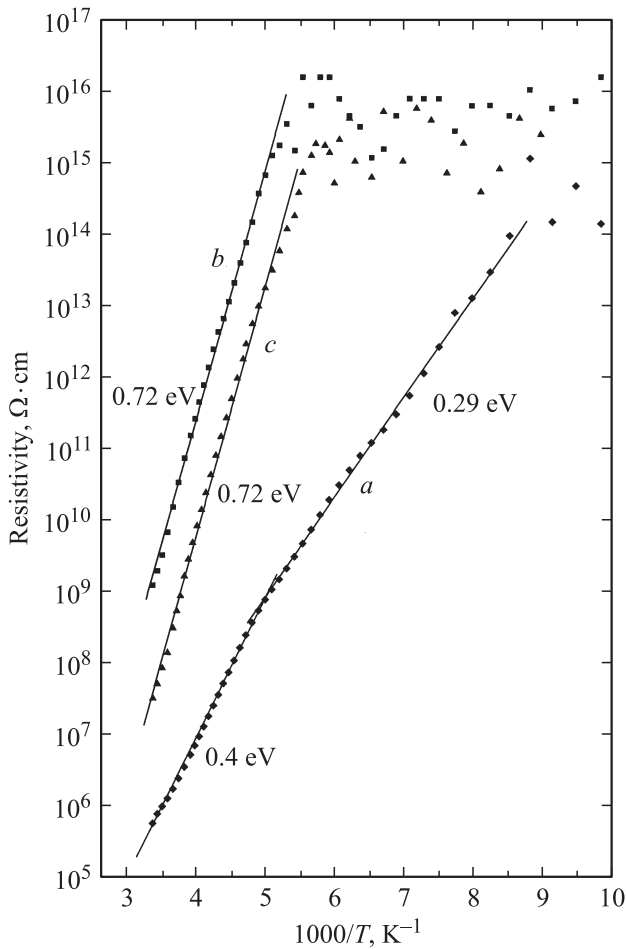


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов CdTe:Bi: *a* — VCT-1, *b* — VCT-2, *c* — VCT-3.

компенсации составляет  $\sim 0.6$ . При вычислениях мы предполагали, что подвижность дырок определяется рассеянием на акустических фононах и зависит от температуры как  $\sim T^{-3/2}$ . Такое предположение вполне оправдано, поскольку, как мы полагаем, несмотря на высокий расчетный уровень легирования, только малая часть атомов Bi находится в замещенном состоянии [5]. Большая часть атомов Bi собирается в преципитаты или образует устойчивое соединение  $Bi_2Te_3$ . Образцы VCT-2 и VCT-3 менее компенсированы. Их удельные сопротивления определяются одним и тем же глубоким центром с энергией  $E_v + (0.72 \pm 0.02)$  эВ.

Кроме глубоких дефектов, в исследованных образцах присутствуют также и мелкие центры. Наличие мелких центров подтверждается анализом спектров низкотемпературной фотолюминесценции, приведенных на рис. 2. На спектрах НФЛ можно выделить 3 области: область экситонного излучения, область вблизи края собственного поглощения и область излучения глубоких центров.

Спектр НФЛ образцов из серии VCT-1 (рис. 2, *a*) заметно отличаются от спектров остальных образцов в области экситонного излучения, которая подробно представлена на рис. 3. Наблюдаемые в краевой области

тонкая структура экситонных комплексов, малая полуширина экситонных линий, наличие фоновых повторений, а также высокий квантовый выход люминесценции, скорее, характерны для образцов с высоким качеством кристаллической структуры и низким содержанием при-

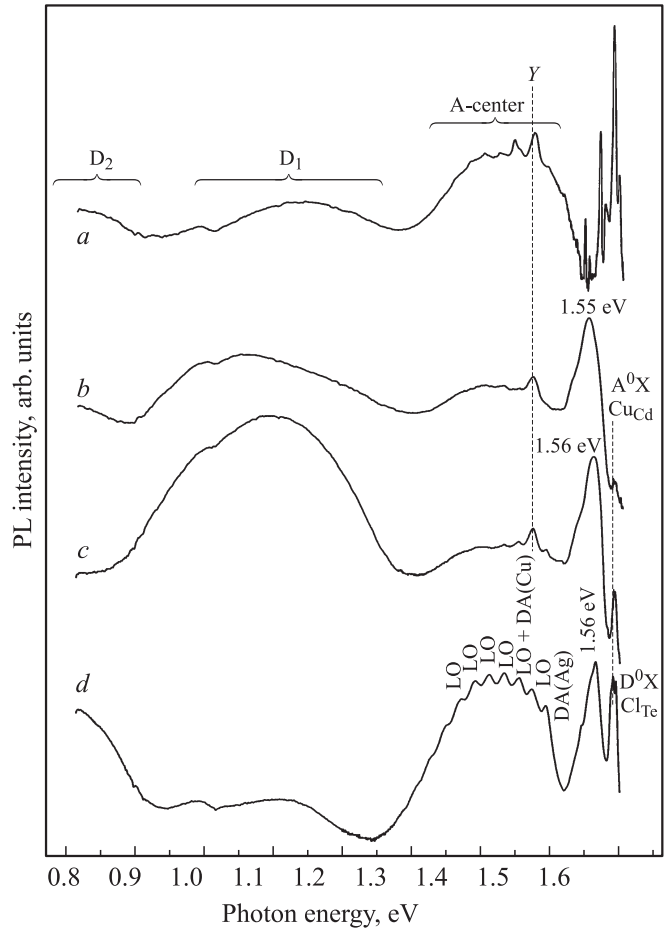


Рис. 2. Обзорные спектры фотолюминесценции при температуре 5 К: *a* — VCT-1, *b* — VCT-2, *c* — VCT-3, *d* — BCLCT.

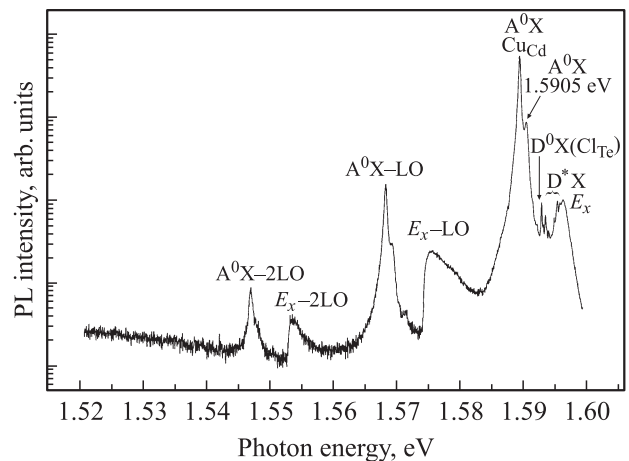


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции образца VCT-1 в области экситонного излучения. Температура 5 К.

месей, чем для сильно легированных соединений  $\text{CdTe}$ . Данный факт свидетельствует о низкой степени вхождения  $\text{Bi}$  из паровой фазы в решетку  $\text{CdTe}$ .

В области экситонного излучения ВСТ-1 с хорошим разрешением регистрируются: линия свободного экситона  $E_X$ , слабая линия 1.5929 эВ экситонов, связанных на нейтральных донорах ( $\text{D}^0\text{X}$ ), а также их возбужденные состояния  $\text{D}^*\text{X}$ , и две линии ( $\text{A}^0\text{X}$  1.5895 и 1.5905 эВ) экситонов, связанных на нейтральных акцепторах, по интенсивности на 2 порядка превосходящие линию излучения  $\text{D}^0\text{X}$ , а также их фононные повторения. Экситонные линии 1.5929 и 1.5895 эВ свидетельствуют о наличии фоновых доноров  $\text{Cl}_{\text{Te}}$  [8] и акцепторов  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  [9], которые присутствовали в исходном поликристаллическом  $\text{CdTe}$ . Линия  $\text{A}^0\text{X}$  с положением 1.5905 эВ заслуживает отдельного внимания, поскольку имеет энергию, заметно большую по сравнению с имеющимся хорошо изученным набором линий экситонов, связанных на нейтральных водородоподобных акцепторах. Подобные коротковолновые линии  $\text{A}^0\text{X}$  в диапазоне 1.5901–1.5906 эВ часто интерпретируются как линии излучения экситонов, связанных на сложных неводородоподобных акцепторах [10–12]. Считается, что образование таких неводородоподобных акцепторов сопровождается релаксацией кристаллической решетки и нарушением симметрии  $T_d$ . Согласно правилу Хейнса следует ожидать, что данный акцептор имеет энергию активации, меньшую, чем акцепторы, описываемые в рамках водородоподобной модели.

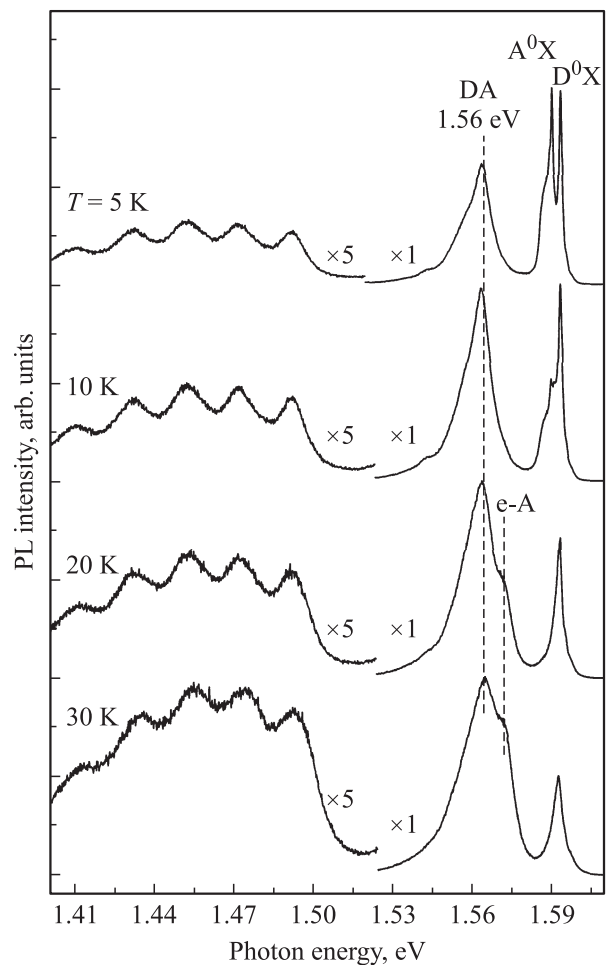
Спектры низкотемпературной фотолюминесценции образцов из процессов ВСТ-2 (рис. 2, *b*), ВСТ-3 (рис. 2, *c*) и ВСЛСТ (рис. 2, *d*) во многом подобны друг другу и типичны для легированного  $\text{CdTe}$ . Во всех спектрах присутствует излучение экситона, связанного на  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ , причем в ВСТ-2 очень слабое. В области излучения экситонно-примесных комплексов образцов ВСЛСТ присутствует также излучение  $\text{D}^0\text{X}$  экситонов, связанных на  $\text{Cl}_{\text{Te}}$ . На спектрах ВСТ-2 доминирует линия с энергией 1.55 эВ, которую можно интерпретировать либо как рекомбинационное излучение свободных электронов и дырок, локализованных на мелких акцепторах ( $e\text{-A}$ ), либо как излучение разнесенных донорно-акцепторных пар (DA). Но, поскольку  $\text{D}^0\text{X}$  на спектре отсутствует, логичнее связать ее с переходом  $e\text{-A}$ . Аналогичная линия присутствует на спектрах ВСТ-3 и ВСЛСТ, но ее положение смещено на  $\sim 10$  мэВ в коротковолновую область.

Вблизи края собственного поглощения в спектрах НФЛ образцов ВСТ-1,2,3 (рис. 2, *a, b, c*) наблюдается линия дислокационного излучения  $Y$  [13,14] с энергией 1.473 эВ, накладываемая на полосу излучения А-центра ( $V_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$  [15]) и, возможно, излучение фоновых примесей  $\text{Ag}_{\text{Cd}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ . Понижение интенсивности  $Y$ -линии и излучения А-центра с увеличением уровня легирования свидетельствует об уменьшении концентрации вакансий и дислокаций. К наиболее заметным изменениям приводит двойное легирование: излучение  $Y$ -линии и А-центра исчезает, и появляется излучение

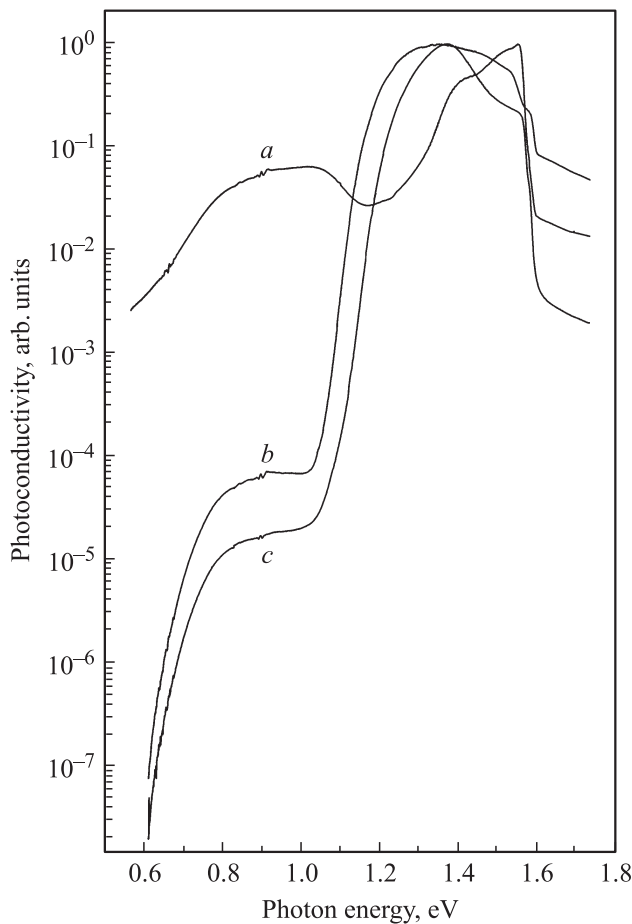
донорно-акцепторных пар (DA) с множеством фононных повторений (рис. 2, *d*).

В длинноволновой области регистрируются две широкие бесструктурные полосы  $\text{D}_1$  с максимумом 1.06–1.14 эВ и  $\text{D}_2$  с максимумом ниже 0.8 эВ. Провести измерения при энергиях фотона ниже 0.8 эВ не позволяет спектральный диапазон фотоприемника. Особенность, наблюдаемая на всех четырех спектрах вблизи 1 эВ, является артефактом спектрометра. Увеличение уровня легирования в образцах  $\text{CdTe}:\text{Bi}$  (рис. 2, *b, c*) приводит к увеличению интенсивности излучения  $\text{D}_1$ , особенно в случае ВСТ-3, и изменению положения его максимума. В результате двойного легирования сильно уменьшилась интенсивность излучения  $\text{D}_1$  и выросла интенсивность излучения  $\text{D}_2$  (рис. 2, *d*).

Для интерпретации линии излучения с энергией 1.56 эВ были проведены исследования температурной зависимости краевого излучения, которое позволили интерпретировать данную линию как DA-переход. Изменение спектра краевого излучения на примере образцов ВСЛСТ представлено на рис. 4 (на графиках учтен сдвиг



**Рис. 4.** Температурная зависимость ФЛ образцов ВСЛСТ в краевой области. При построении графиков учтен сдвиг линий вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны с увеличением температуры.



**Рис. 5.** Нормированные спектры фотопроводимости образцов CdTe:Bi: *a* — VCT-1, *b* — VCT-2, *c* — VCT-3.

линий с увеличением температуры). Видно, что ионизации доноров с повышением температуры с 5 до 30 К приводит к уменьшению относительного вклада этой линии в излучение и появлению на ее коротковолновом крыле линии е-А перехода. Вычитание из спектра люминесценции, записанного при 30 К, спектра, записанного при 10 К, позволяет более точно определить энергию перехода е-А и вычислить энергию активации акцептора из выражения

$$E_a = E_g - hv + \frac{kT_e}{2},$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $hv$  — энергия кванта в максимуме линии е-А перехода,  $k$  — постоянная Больцмана;  $T_e = 44$  К — эффективная температура электронов, определенная на основе аппроксимации коротковолнового крыла с помощью процедуры, описанной в работе [16]. Вычисленная таким образом энергия активации акцептора  $E_a = (36 \pm 0.6)$  мэВ заметно меньше энергии простых акцепторов замещения в CdTe, описываемых в рамках водородоподобной модели.

Анализ линии 1.55 эВ на спектрах VCT-2 привел к заключению, что данная линия является наложением двух линий: е-А перехода на мелкий акцептор Li, Na и

ДА перехода с участием описанного выше нетипичного акцептора с энергией 36 мэВ.

Анализ температурной зависимости излучения донорно-акцепторных пар на спектре VCLCT, проведенный по аналогии с линией 1.56 эВ, позволил установить тип акцепторов, участвующих в ДА-излучении. Этими акцепторами являются фоновые примеси  $Ag_{Cd}$  (107 мэВ) и  $Cu_{Cd}$  (146 мэВ) [9].

На рис. 5 приведены нормированные спектры фотопроводимости трех образцов CdTe:Bi, записанные при температуре 65 К. В образцах VCT-1 при низких температурах наблюдался эффект незатухающей фотопроводимости, поэтому спектр фотопроводимости этого образца представляет собой „быструю“ составляющую, записанную на фоне незатухающего фототока.

На спектре ФП VCT-1 (рис. 5, *a*) просматриваются два резких спада с „красными границами“ поглощения  $\sim 1.30$  и  $\sim 1.45$  эВ (энергии определены по уровню 0.1). Поглощение с краем 1.45 эВ, по-видимому, связано с фоновой примесью Cu — граница поглощения 1.45 эВ с хорошей точностью соответствует переходу с акцепторного уровня  $Cu_{Cd} E_v + 0.146$  эВ в зону проводимости. Судя по затянутому длинноволновому фронту, на него накладывается переход с А-центра в зону проводимости. Поглощение с краем  $\sim 1.3$  эВ с учетом погрешности можно рассматривать как результат перехода с уровня  $\sim E_v + 0.29$  эВ, который присутствует на температурной зависимости образцов VCT-1.

Следует отметить, что поглощение, соответствующее центру  $E_v + 0.4$  эВ, определяющему концентрацию носителей вблизи комнатной температуры, в спектре фотопроводимости не обнаруживается. Кроме того, при уменьшении энергии фотона ниже  $\sim 1.17$  эВ на спектре появляется дополнительная широкая полоса поглощения с максимумом  $\sim 1$  эВ и краем поглощения  $\sim 0.64$  эВ.

Спектры ФП образцов VCT-2 и VCT-3 во многом похожи: на них регистрируется поглощение на глубоком центре  $\sim 0.7$  эВ, который с учетом погрешности соответствует центру  $E_v + 0.72$  эВ на температурных зависимостях для этих образцов, и более мелком центре  $D'$ . Край поглощения на центре  $D'$  в спектрах ФП образцов VCT-2 имеет энергию 1.15 эВ, а на спектрах ФП VCT-3 сдвигается на  $\sim 50$  мэВ в коротковолновую область точно так же, как и полоса излучения  $D_1$  на спектрах НФЛ этих образцов. Энергия активации этого центра в образцах VCT-2 и VCT-3 составляет соответственно  $\sim 0.4$  и  $\sim 0.45$  эВ.

Сопоставляя спектры НФЛ и ФП образцов VCT-2 и VCT-3, следует отметить, что начало коротковолнового края полосы излучения  $D_1$  (положение бесфонной линии, которая не разрешается на спектре) совпадает с „красной границей“ поглощения  $D'$  на спектрах фотопроводимости. Интерпретировать широкие бесструктурные полосы, соответствующие глубоким центрам  $D_1$  и  $D_2$ , сложно. Подобные линии наблюдались в CdTe:Bi [17,18], Sn [19], а также неоднократно наблюдались в материалах с большим количеством собственных

Таблица 2

Энергия активации	Метод обнаружения				Интерпретация
	ВСТ-1	ВСТ-2	ВСТ-3	ВСЛСТ	
$E_c - 14.5$ мэВ	НФЛ ( $D^0X$ )	—	—	НФЛ ( $D^0X$ )	Донор- $Cl_{Te}$
$E_v + 36$ мэВ	? ( $A^0X$ )	НФЛ (DA)	НФЛ (DA)	НФЛ (DA)	Нетипичный акцептор
$E_v + 0.12$ эВ	НФЛ, ФП?	НФЛ	НФЛ	—	A-центр ( $V_{Cd}-Cl_{Te}$ )
$E_v + 0.107$ эВ	—	—	—	НФЛ	$Ag_{Cd}$
$E_v + 0.29$ эВ	$\rho(T)$ , ФП	—	—	—	$Vi_{Te}$ или комплекс с участием $Cu$ ?
$E_c - (0.4 - 0.45)$ эВ	НФЛ	НФЛ, ФП	НФЛ, ФП	НФЛ	Комплекс с участием $V_{Te}$ ?
$E_v + 0.4$ эВ	$\rho(T)$	—	—	—	Акцептор $V_{Cd}^{+2/+}$ ?
$E_v + (0.7 - 0.72)$ эВ	НФЛ	$\rho(T)$ , НФЛ, ФП	$\rho(T)$ , ФП	НФЛ	$Vi_{Cd}$ [31] или $Vi_{Cd}-O_{Te}$ [5]?

Примечание. НФЛ — низкотемпературная фотолуминесценция, ФП — фотопроводимость.

дефектов, например в поликристаллах  $CdTe$ , полученных при больших скоростях роста, в твердых растворах  $CdZnTe$ , в монокристаллах  $CdTe$ , полученных при быстром охлаждении после отжига [20–22]. Эти данные дают возможность сделать предположение, что указанные полосы связаны с наличием точечных дефектов вблизи структурных дефектов. Такими структурными дефектами могут являться дислокации, преципитаты  $Vi$ , включения фазы  $Bi_2Te_3$ . Большая полуширина данных линий связана с увеличением электрон-фононного взаимодействия для глубоких сильно локализованных состояний. В рамках адиабатического приближения для глубоких состояний, образованных точечными дефектами, следует ожидать „зеркального отражения“ спектров фотолуминесценции и оптического поглощения относительно линии бесфононного перехода [23,24]. Это означает, что полоса  $D_1$  на спектрах фотолуминесценции и поглощение на центре  $D'$  относятся к переходу на одном и том же глубоком центре [25] с энергией активации соответственно  $\sim 0.45$  (образцы ВСТ-3) и  $\sim 0.4$  (ВСТ-2) эВ. Аналогично, ожидаемое положение бесфононной линии в излучении  $D_2$  с учетом погрешности соответствует переходу электрона из валентной зоны на уровень  $E_v + (0.7 - 0.72)$  эВ, наблюдаемый на спектрах фотопроводимости и температурной зависимости удельного сопротивления.

Многочисленные исследования полосы  $D_1$  указывают на ее связь с дефектом теллуровой подрешетки  $V_{Te}$  [15,18,21,26,27]. Сдвиг максимума этих линий обычно объясняется модификацией константы, характеризующей фрелиховское взаимодействие, вследствие локального взаимодействия с протяженными дефектами или изменения среднего расстояния между точечными дефектами. Однако такая интерпретация не объясняет изменения энергии центров  $D_1$  на 50 мэВ. По-видимому, имеет место образование комплексов с участием  $V_{Te}$ , фоновых примесей и  $Vi$ . Как следует из анализа фотолуминесценции (рис. 2, *b, c*), увеличение уровня легирования  $Vi$  приводит к увеличению концентрации дефекта  $D_1$ . Двойное легирование  $Vi$  и  $Cl$ , напротив, уменьшает концентрацию  $D_1$  и увеличивает концентрацию  $D_2$ . Данный результат может иметь простое объяснение. Увеличение количества  $Vi$  свыше предела растворимости приводит к

образованию преципитатов  $Bi$  и  $Bi_2Te_3$  и соответственно обеднению материала теллуровой компонентой. Известно, что  $Cl$  является хорошим пассиватором оборванных связей протяженных дефектов [28,29]. Солегирирование  $Cl$  приводит к насыщению оборванных связей дефекта  $D_1$  и, смещая уровень Ферми к зоне проводимости, понижает энергию образования глубокого центра  $D_2$ , связанного, по-видимому, с висмутом. В пользу данной версии свидетельствует также отсутствие в образцах двойного легирования  $Y$ -линии, свойственной дефектным материалам.

Полученные различными методиками данные о примесно-дефектном составе исследованных образцов нагляднее систематизировать в единой табл. 2.

Если отвлечься от мелких остаточных примесей и типичных для  $CdTe$  дефектов, таких как A-центр и  $Y$ -линия, то можно сделать основной вывод, что легирование  $Vi$  приводит к образованию дефектов: мелкого, не типичного для  $CdTe$ , акцептора с энергией ионизации 36 мэВ, глубокого центра  $E_v + (0.7 \div 0.72)$  эВ, а также, возможно, дефекта с энергией активации  $0.29 \div 0.3$  эВ и трансформации дефекта  $D_1$ .

Мелкий акцептор с энергией 36 мэВ присутствует в сильно легированных образцах как  $p$ -, так и  $n$ -типа, и, по-видимому, в слабо легированных тоже. В слабо легированных образцах линии DA или e-A переходов с участием этого акцептора не наблюдается (вследствие малой концентрации этого акцептора), но присутствует линия  $A^0X$  с положением 1.5905 эВ, характерная для неводородоподобных акцепторов с малой энергией ионизации. Во всех образцах этот мелкий акцептор скомпенсирован донорными центрами и на проводимость влияния не оказывает.

Центр с энергией 0.29 эВ обнаруживается только в слабо легированном  $CdTe:Vi$  и является, по-видимому, акцептором. Аналогичный акцепторный центр с близкой энергией ионизации 0.3–0.31 эВ наблюдался в сильно легированных монокристаллах  $CdTe:Bi$  [30,31]. Энергия этого центра с хорошей точностью совпадает с расчетной энергией ионизации  $Vi_{Te}$  [5,32]. В то же время анализ спектров фотолуминесценции и фотопроводимости подтверждает присутствие в исследованных образцах фоно-

вых атомов Cu, что не позволяет сделать однозначный вывод о природе данного центра. Считается, что атомы Cu образуют сложные дефекты с энергиями активации в интервале 0.25–0.35 эВ от потолка валентной зоны [33]. Глубокие центры 0.4–0.45 и 0.72 эВ присутствуют во всех образцах, независимо от уровня легирования и типа проводимости. Донорный центр  $D_1$  и  $E_c = (0.4–0.45)$  эВ непосредственно участвуют в компенсации. В слабо легированных образцах ВСТ-1 мелкие фоновые акцепторы и А-центр скомпенсированы. Проводимость определяется уровнем  $E_v + 0.4$  эВ, который, по-видимому, является вторым зарядовым состоянием вакансии Cd. Компенсация осуществляется фоновыми атомами  $Cl_{Te}$ , дефектом теллуровой подрешетки  $D_1$  и, возможно, глубоким центром  $E_v + 0.72$  эВ, если справедливо предположение, что данный центр является глубоким донором [31].

При увеличении уровня легирования (ВСТ-2) уровень Ферми смещается к середине запрещенной зоны и фиксируется вблизи глубокого центра  $E_v + 0.72$  эВ. Удельное сопротивление увеличивается на 3 порядка. В сильно легированных образцах количество изолированных атомов  $Cl_{Te}$  мало, поэтому основной вклад в компенсацию вносит дефект теллуровой подрешетки и, возможно, глубокий центр  $E_v + 0.72$  эВ. Дальнейшее увеличение концентрации  $Bi$  (образцы ВСТ-3) в 2 раза привело к уменьшению сопротивления в 30 раз. При этом концентрация центра  $E_v + 0.72$  эВ, как следует из сравнения спектров ФЛ и ФП, уменьшилась. Уменьшение сопротивления произошло за счет понижения степени компенсации материала. Уменьшение степени компенсации вызвано увеличением концентрации фоновых атомов  $Cu_{Cd}$  и, возможно, уменьшением концентрации глубокого центра  $E_v + 0.72$  эВ.

В данной работе выявились некоторые противоречия с теоретическими предпосылками. В слабо легированном  $CdTe:Bi$   $p$ -типа (ВСТ-1) наблюдаются акцептор  $E_v + 0.29$  эВ, предположительно  $(Bi_{Te})^{0/-}$  либо комплекс с участием Cu, и глубокий центр  $E_v + 0.72$  эВ, в то время как, согласно расчетам, наиболее вероятно образование донорного дефекта  $(Bi_{Cd})^{+/0}$ . Во-первых, в ВСТ-1 уровень Ферми лежит в нижней трети запрещенной зоны (примерно на 0.4 эВ выше потолка валентной зоны), поэтому энергия образования  $(Bi_{Cd})^{+/0}$ , согласно расчетам, примерно в 3 раза ниже, чем энергия образования  $(Bi_{Te})^{0/-}$  [5]. Во-вторых, поскольку концентрация  $V_{Cd}$  при росте методом Бриджмена достигает  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , атомам  $Bi$  предпочтительнее встать на место  $V_{Cd}$ , чем на теллуровую подрешетку. Напротив, в образцах двойного легирования  $Bi$  и  $Cl$  уровень Ферми находится вблизи дна зоны проводимости, и следует ожидать появления  $(Bi_{Te})^{0/-}$ . Тем не менее в образцах ВСЛСТ такой центр нами не обнаружен. Он также не проявляется и в образцах с высоким уровнем легирования (ВСТ-2 и ВСТ-3), несмотря на то что образование фазы  $Bi_2Te_3$  должно смещать состав материала в сторону стехиометрии, либо вовсе приводить к появлению  $V_{Te}$ .

Также остается невыясненной природа центра  $E_v + 0.72$  эВ, характерного для  $CdTe:Bi$ . Дырочная

ловушка с близким энергетическим положением,  $E_v + 0.73$  эВ, наблюдалась в работе [31]. Несмотря на довольно большое сечение захвата  $\sim 10^{-14} \text{ см}^2$ , данная ловушка интерпретировалась как глубокий донор  $Bi_{Cd}^{+/0}$ . Однако большое сечение захвата дырок, скорее, характерно для акцептора. Таким акцептором мог бы являться комплекс  $(Bi_{Cd}-O_{Te})^{0/-}$  [5] либо DX-состояние  $Bi_{Cd}^{0/-}$ . Образование комплекса  $(Bi_{Cd}-O_{Te})^{0/-}$ , так же как и  $Bi_{Cd}^{0/-}$ , должно сопровождаться дисторсией Яна–Теллера и приводить к незатухающей фотопроводимости [5]. Однако ни в ВСТ-2, ни в ВСТ-3 эффекта незатухающей фотопроводимости не наблюдается. Эффект незатухающей фотопроводимости, напротив, присутствует в образцах ВСТ-1, где основным дефектом является акцептор  $E_v + 0.4$  эВ (предположительно второе зарядовое состояние  $V_{Cd}$ ).

#### 4. Заключение

Из анализа результатов следует, что легирование  $Bi$  через паровую фазу является неудачным решением. При нагревании исходной загрузки до температуры плавления  $CdTe$   $Bi$  может образовывать соединения с  $Te$  и  $Cd$  в паровой фазе, и тогда уровень легирования определяется уже не растворимостью  $Bi$  в  $CdTe$ , а растворимостью  $Bi_2Te_3$  и  $Cd_3Bi_2$ . Образцы, легированные через паровую фазу, оказались слабо легированными,  $p$ -типа проводимости, с относительно не высоким удельным сопротивлением  $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Особенностью данных образцов является эффект незатухающей фотопроводимости, наблюдаемый при температуре 65 К.

Увеличение концентрации  $Bi$  до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  приводит к увеличению удельного сопротивления до  $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , дальнейшее увеличение концентрации  $Bi$  ведет к уменьшению степени компенсации и снижению удельного сопротивления. Двойное легирование  $Bi$  и  $Cl$  приводит к инверсии типа проводимости.

В сильно легированных монокристаллах  $CdTe:Bi$  и в монокристаллах, легированных  $Bi$  и  $Cl$ , обнаружен мелкий неводородоподобный акцептор с энергией 36 мэВ. Показано, что наблюдаемая в монокристаллах  $CdTe:Bi$  линия 1.56 эВ [30,31] является переходом DA с уровня фоновых доноров на данный акцепторный уровень. Природа этого акцептора неизвестна. Можно предположить, что это сложный дефект с участием атомов  $Bi$ .

Указанные мелкие акцепторы в исследованном диапазоне температур оказываются скомпенсированы донорами, а концентрация дырок определяется глубокими центрами с энергиями  $E_v + 0.4$  и  $E_v + 0.72$  эВ. Акцептор 0.4 эВ присутствует только в слабо легированном материале и является, по-видимому, вторым зарядовым состоянием вакансии Cd. Глубокий центр  $E_v + 0.72$  эВ появляется вследствие легирования  $Bi$ , но его природа по-прежнему остается неясной. Этот центр присутствует в кристаллах как  $p$ -, так и  $n$ -типа. Связан ли данный уровень с  $Bi_{Cd}$  или  $Bi_{Cd}-O_{Te}$ , либо это какой-то другой сложный дефект с участием  $Bi$ , сказать нельзя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 11-02-01169-а, 11-02-01163-а.

## Список литературы

- [1] T.I. Chu, S.S. Chu, C.G. Ferekides. *Cryst. Growth*, **117**, 1073 (1992).
- [2] C.M. Ruiz, O. Vigil, E. Saucedo, G. Contreras-Puente, V. Bermudez. *J. Phys.: Condens. Mater*, **18**, 7163 (2006).
- [3] E. Saucedo, L. Fornaro, N.V. Sochinskii, A. Cuña, V. Corregidor, D. Granados, E. Diéguez. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **51**, 3105 (2004).
- [4] E. Saucedo, O. Martínez, C.M. Ruiz, O. Vigil-Galán, I. Benito, L. Fornaro, N.V. Sochinskii, E. Diéguez. *J. Cryst. Growth*, **291**, 416 (2006).
- [5] M.-H. Du. *Phys. Rev. B*, **78**, 172 105 (2008).
- [6] L. Kuchar, J. Drapala, J. Lunacek. *J. Cryst. Growth*, **161**, 94 (1996).
- [7] Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках* (М., Мир, 1964) с. 140.
- [8] J.M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat. *Phys. Rev. B*, **41** (17), 12 035 (1990).
- [9] E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, N. Magnea. *Phys. Rev. B*, **30** (6), 3344 (1984).
- [10] W. Ossau, T.A. Kuhn, R.N. Bicknell-Tassius. *J. Cryst. Growth*, **101**, 135 (1990).
- [11] B. Monemar, E. Molva. *Phys. Rev. B*, **32** (10), 6554 (1985).
- [12] S.H. Song, J. Wang, Y. Ishikawa, S. Seto, M. Isshiki. *J. Cryst. Growth*, **237–239**, 1726 (2002).
- [13] V. Bagaev, V. Krivobok, Yu. Klevkov, A. Shepel, E. Onishchenko, V. Martovitsky. *Phys. Status Solidi C*, **7** (6), 1470 (2010).
- [14] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков. *ФТП*, **42** (5), 536 (2008).
- [15] W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Mushik, B.K. Meyer, E. Weigel, G. Muller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz. *Phys. Rev. B*, **51** (16), 10 619 (1995).
- [16] В.С. Багаев, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко, М.Л. Скориков, А.А. Шепель. *ЖЭТФ*, **140** (5), 929 (2011).
- [17] E. Saucedo, J. Franc, H. Elhadidy, P. Horodysky, C.M. Ruiz, V. Bermúdez, N.V. Sochinskii. *J. Appl. Phys.*, **103**, 094 901 (2008).
- [18] P. Fochuk, Yu. Obedzynska, N. Armani, Z. Zakharuk, I. Yuriychuk, O. Kopach, O. Panchuk. *Phys. Status Solidi C*, **6**, 1217 (2009).
- [19] J. France, M. Fiederle, V. Babentsov, A. Fauler, K.W. Benz. *J. Electron. Mater.*, **32**, 772 (2003).
- [20] В.С. Вавилов, А.А. Гиппиус, Ж.Р. Паносян. В сб.: *Теллурид кадмия* (М., Наука, 1968) с. 103.
- [21] C.B. Davis, D.D. Allred, A. Reyes-Mena, J. Gonzalez-Hernandez, O. Gonzalez, B.C. Hess, W.P. Allred. *Phys. Rev. B*, **47** (20), 13 363 (1993).
- [22] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель. *ФТТ*, **53** (8), 37 (2011).
- [23] R.E. Dietz, D.G. Thomas, J.J. Hopfield. *Phys. Rev. Lett.*, **8**, (10), 391 (1962).
- [24] M.J. Seong, I. Miotkowski, A.K. Ramdas. *Phys. Rev. B*, **58** (12), 7734 (1998).
- [25] Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, В.П. Мартовичий, С.Н. Николаев. *ФТП*, **42** (11), 1291 (2008).
- [26] Z. Sobiesierski, I.M. Dharmadasa, R.H. Williams. *Appl. Phys. Lett.*, **53** (26), 2623 (1988).
- [27] P. Fernandez. *JOAM*, **5** (2), 369 (2003).
- [28] V. Consonni, G. Feuillet, S. Renet. *J. Appl. Phys.*, **99**, 053 502 (2006).
- [29] V. Consonni, N. Baier, S. Renet, A. Brambilla, G. Feuillet. *Phys. Status Solidi C*, **3** (4), 807 (2006).
- [30] E. Saucedo, C.M. Ruiz, V. Bermudez, E. Dieguez, E. Gombia, A. Zappettini, A. Baraldi, N.V. Sochinskii. *J. Appl. Phys.*, **100**, 104 901 (2006).
- [31] E. Saucedo, J. Frank, E. Elhadidy, P. Horodysky, C.M. Ruiz, V. Bermudez, N.V. Sochinskii. *J. Appl. Phys.*, **103**, 094 901 (2008).
- [32] Su-Huai Wei, S.B. Zhang. *Phys. Rev. B*, **66**, 155 211 (2002).
- [33] B. Biglari, M. Samimi, M. Hage-Ali, J.M. Koebel, P. Siffert. *Nucl. Instrum. Meth.*, **A283**, 243 (1989).

Редактор Т.А. Полянская

## The behavior of Bi in the lattice of CdTe and the compensation effect in CdTe:Bi

S.A. Kolosov, V.S. Krivobok, Yu.V. Klevkov, A.F. Adiyatullin

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

**Abstract** The crystals of CdTe of two types: Bi-doped with the concentration of  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and crystals of double-doped by Bi with the concentration of  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and Cl with the concentration of  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , were grown by the vertical Bridgman method. The temperature dependences of the resistivity, photoconductivity, and the low-temperature photoluminescence of the sample obtained have been studied. The measurements carried out have shown that Bi doping (crystals of first type) causes the compensation of the material. The resistivity of samples CdTe:Bi as a function of doping level varies in the range  $10^5 - 10^9 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$  at room temperature. In the samples of CdTe:Bi with the low doping level the carrier concentration is determined by the acceptor  $E_v + 0.4 \text{ eV}$ , and in the heavily doped samples CdTe:Bi — by the deep center  $E_v + 0.72 \text{ eV}$ . The double doping leads to an inversion of conductivity type and a decrease the resistivity to  $\sim 1 - 2 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ . The acceptor with non-typical for CdTe ionization energy of 36 meV was found both in the heavily Bi-doped and double-doped crystals of CdTe.