

# Электрические характеристики монокристаллов CdTe(Pb) при высоких температурах

© П.М. Фочук<sup>¶</sup>, О.А. Парфенюк, О.Э. Панчук

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

(Получена 28 июня 2005 г. Принята к печати 19 октября 2005 г.)

Впервые исследованы высокотемпературные (400–900°С) электрические свойства монокристаллов CdTe(Pb) под контролируемым давлением пара Cd (0.001–3 атм). Измерялись температурные и барические зависимости удельной проводимости и коэффициента Холла. Пониженная по сравнению с легированным CdTe концентрация электронов свидетельствует об увеличении количества примесных точечных дефектов, связанных с примесью Pb. Полученные результаты объясняются с использованием теории квазихимических реакций дефектообразования Крегера в предположении возможности существования свинца в изолированном состоянии  $(Pb_{Cd}^+)$  и в составе ассоциата  $(Pb_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-$ .

PACS: 72.80.Ey

## 1. Введение

При практическом использовании CdTe в большинстве случаев нужны монокристаллы с низкой концентрацией носителей, что может быть обеспечено процессами самокомпенсации. По сравнению с другими примесями компенсирующее действие Pb исследовано гораздо меньше. Известно, что при добавлении Ge, Sn и Pb в CdTe образуются глубокие уровни [1]. Эти центры определяют равновесные характеристики образцов и рекомбинационные процессы при фотовозбуждении [2]. На данный момент не существует определенного мнения о природе этих глубоких центров. Считается, что элементы IVA подгруппы в CdTe могут проявлять амфотерные свойства, входя в узлы обеих подрешеток с образованием стойких ассоциатов  $(M_{Cd}-M_{Te})$ , где M — атомы Ge, Sn и Pb [3], являться составляющими комплексов  $(V_{Cd}-M_{Cd})$  [3,4] или существовать в изолированном состоянии  $M_{Cd}$  [5–8]. Следует отметить, что кристаллы CdTe, легированные Ge и Sn, обладают высокой фоторефрактивностью [9,10], которая в CdTe(Pb) пока не исследована.

Преобладающее большинство исследований свойств кристаллов CdTe с примесями Ge, Sn или Pb проводились при низких температурах, когда система собственных и примесных дефектов „заморожена“. Более информативными с точки зрения дефектной структуры материала являются высокотемпературные измерения эффекта Холла (400–900°С), в ходе которых можно изменять концентрации и подвижности собственных дефектов в широких пределах, а также исследовать их изменение в зависимости от давления пров Cd, Te, температуры и скорости охлаждения в условиях *in situ*.

Настоящая работа посвящена изучению электрических характеристик кристаллов CdTe(Pb) при высоких температурах и контролируемом давлении пара Cd ( $P_{Cd}$ ) с целью уточнения их дефектной структуры.

## 2. Экспериментальная часть

Монокристаллы CdTe(Pb) выращивали вертикальным методом Бриджмена. Содержание основных фоновых примесей определяли методом атомно-абсорбционного анализа и, как правило, оно было на уровне  $(5-8) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Образцы изготавливали из шайб, вырезанных из начала, середины и конца слитка, чем обеспечивалось различное количество примеси в материале.

Для высокотемпературных электрических измерений использовали образцы с размерами  $\sim 2.5 \times 2.5 \times 15 \text{ мм}^3$ , которые фиксировались в кварцевом держателе шестью прижимными вольфрамовыми зондами с графитовыми наконечниками. Вместе с держателем в ампулу ставили рассчитанное количество Cd, откачивали ее, запаивали и потом проплавливали под вакуумом в 2 местах для создания герметичности.

## 3. Результаты и их обсуждение

Проводимость всех исследуемых образцов CdTe(Pb) была *p*-типа и определялась при температурах  $T = 295-430 \text{ К}$  глубоким уровнем  $E_V + (0.43 \pm 0.03) \text{ эВ}$  (см. таблицу).

Высокотемпературные измерения начинали, как правило, с изотерм при 400–500°С и заканчивали при 900°С. Далее некоторые серии измерений повторяли еще 1–2 раза для регистрации наблюдаемых изменений концентрации носителей после действия высоких температур и давлений паров Cd.

Поскольку коэффициент распределения свинца в CdTe не известен, для оценки его возможного содержания в образце мы экстраполировали аналогичные данные по Ge и Sn. Рассчитанная по уравнению Пфанна ориентировочная концентрация Pb в образцах изменялась от  $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (образец Pb1) до  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (образец Pb5).

Подвижность носителей  $\mu_H = \sigma R_H$  ( $\sigma$  — проводимость,  $R_H$  — коэффициент Холла) во всех образцах

<sup>¶</sup> E-mail: fochuk@chnu.cv.ua

## Равновесные характеристики образцов CdTe(Pb) при 300 К

Образец	Концентрация примеси в расплаве $C_{Pb}^0$ , ат/см <sup>3</sup>	Приведенная длина $g^*$	Концентрация дырок $p$ , см <sup>-3</sup>	Удельная проводимость $\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>	Подвижность носителей $\mu_H$ , см <sup>2</sup> /В · с
Pb1	$5 \cdot 10^{18}$	0.33	**	$3 \cdot 10^{-10}$	**
Pb2	$1 \cdot 10^{19}$	0.89	$4.2 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{-5}$	45
Pb3	$5 \cdot 10^{19}$	0.43	$1.9 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{-7}$	65
Pb4	$5 \cdot 10^{19}$	0.30	$5.3 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{-7}$	72
Pb5	$5 \cdot 10^{19}$	0.78	$1.6 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{-7}$	32

Примечание. \*  $g$  — отношение расстояния от начала слитка до того места, откуда вырезался образец, к общей длине слитка. \*\* — биполярная проводимость.

при  $T > 400^\circ\text{C}$  имеет электронный характер (рис. 1), за исключением образца Pb3. В начале измерений ( $400^\circ\text{C}$ ) в образце Pb3 наблюдались малые значения  $\sigma R_H$  ( $\sim 15 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ), и с понижением температуры (до  $T \approx 270^\circ\text{C}$ ) величина становилась еще меньше. Самые высокие значения подвижности наблюдались для образца Pb1, а самые низкие — для Pb5.

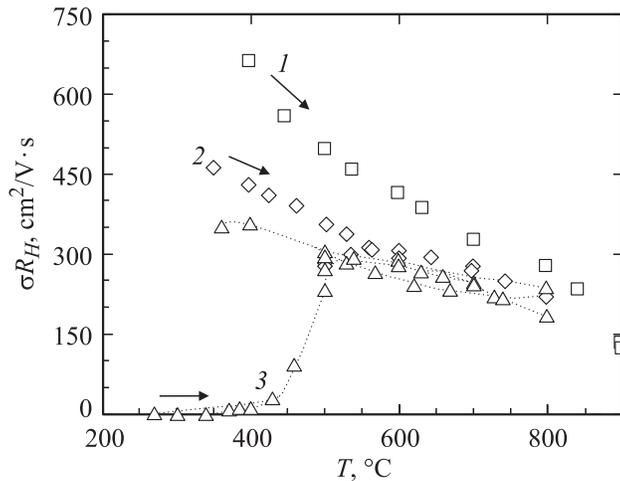


Рис. 1. Температурная зависимость холловской подвижности носителей заряда  $\mu_H = \sigma R_H$  для 3 образцов CdTe(Pb): 1 — Pb1, 2 — Pb2, 3 — Pb3. Стрелки показывают направление измерений.

Барические зависимости концентрации электронов  $n$  от давления паров Cd показаны на рис. 2, 3. При  $500^\circ\text{C}$  величина  $n$  практически не зависела от  $P_{Cd}$ , наклон зависимости в двойном логарифмическом масштабе составляет  $\gamma = 0.05$  (рис. 2, кривая 4). При повышении температуры увеличиваются как  $n$ , так и  $\gamma$ , и при  $T = 900^\circ\text{C}$  концентрация электронов приближается к таковой для нелегированного CdTe (рис. 3). Наклоны  $\gamma$  также практически сравниваются с характерным для такого же материала значением 0.33 [11,12]. Практически при всех  $T$  и  $P_{Cd}$  наблюдается некоторое понижение  $n$  по сравнению с нелегированным материалом (штриховые линии на рис. 2, 3), что свидетельствует о значительной концентрации акцепторной примеси.

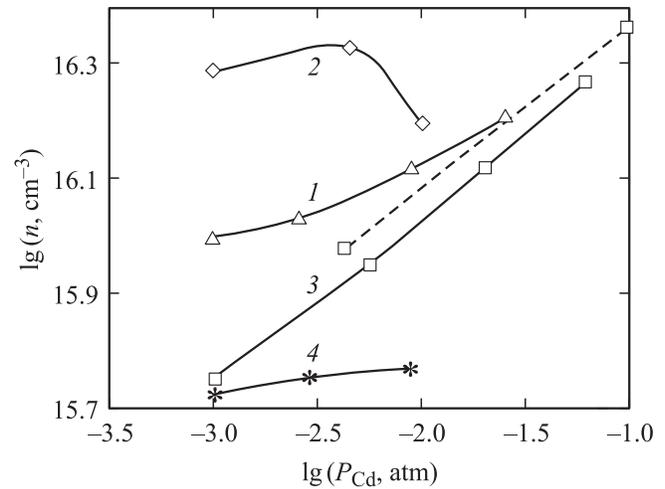


Рис. 2. Зависимости концентраций электронов от давления паров Cd для образца Pb5 при  $T = 600^\circ\text{C}$  (1–3) и  $500^\circ\text{C}$  (4). Номера кривых показывают последовательность измерений после предварительной термообработки в области более высоких температур ( $700\text{--}900^\circ\text{C}$ ). Штриховая кривая — нелегированный CdTe при  $600^\circ\text{C}$ .

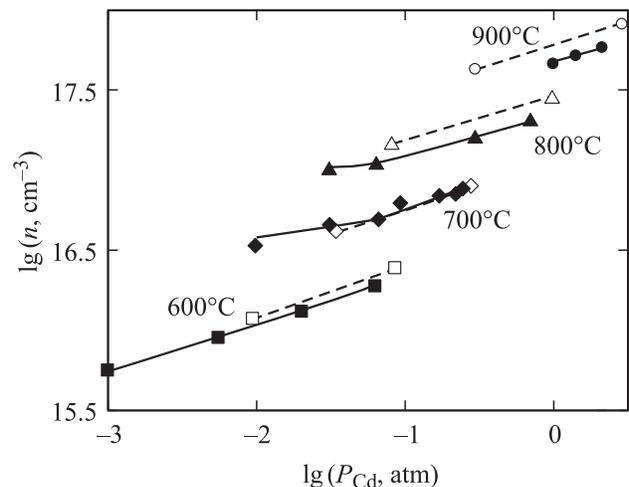
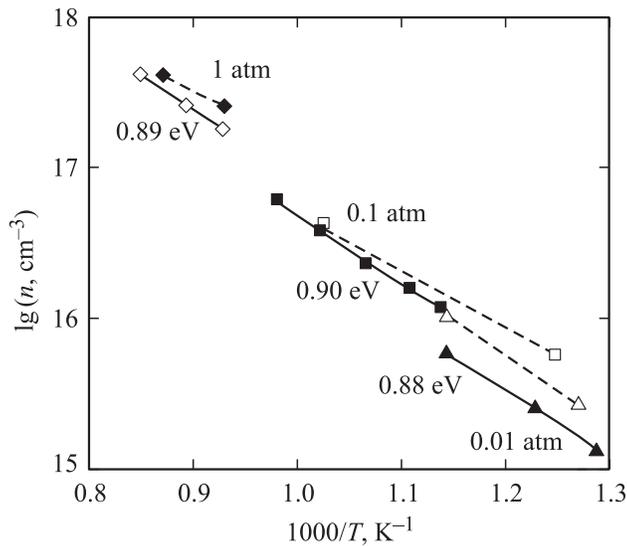


Рис. 3. Зависимости концентрации электронов от давления паров Cd для образца Pb5 при разных температурах. Штриховые линии — нелегированный CdTe.



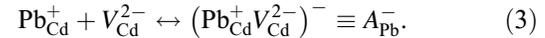
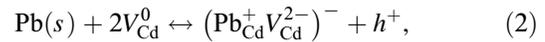
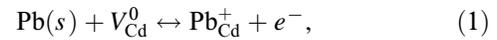
**Рис. 4.** Температурные зависимости концентрации электронов в образце Pb3 при разных давлениях паров Cd. Приведены значения  $P_{Cd}$  и энергии активации. Штриховые линии — нелегированный CdTe.

Температурные зависимости (рис. 4) также показывают более низкую концентрацию электронов по сравнению с нелегированным материалом. Наклоны линейных зависимостей  $\lg n = f(1000/T)$  в большинстве случаев не соответствуют энергии  $\sim 0.65\text{--}0.75$  эВ, характерной для нелегированного CdTe. На основании данных, приведенных на рис. 4, энтальпия процесса, ответственного за увеличение концентрации электронов в образце Pb3 при нагревании, определенная из уравнения Аррениуса, составляет для всех изобар  $\Delta E = (0.89 \pm 0.01)$  эВ ( $P_{Cd} = 0.01\text{--}1$  атм). Поэтому можно считать, что температурная зависимость  $n$  определяется в первую очередь примесными, а не собственными дефектами. Для остальных образцов значения энтальпии этого процесса находились в более широком диапазоне энергий:  $\Delta E \approx 0.9\text{--}1.0$  эВ. Еще одной особенностью образца Pb3 был переход от смешанной проводимости к электронной в широком температурном интервале, который начинался при  $T \approx 350^\circ\text{C}$  и завершался при  $\sim 500^\circ\text{C}$  (рис. 1).

Проведем анализ некоторых реакций образования примесных точечных дефектов в кристаллах CdTe(Pb). Как следует из исследований спектров электронного парамагнитного резонанса [6–8], атомы Pb образуют в CdTe дефекты донорного типа  $Pb_{Cd}^+$ .

Несмотря на значительное содержание Pb, исследуемые кристаллы имели достаточно высокое сопротивление, поэтому можно предположить существенное влияние на дефектную структуру CdTe(Pb) процессов примесной самокомпенсации, при которой донорные центры  $Pb_{Cd}^+$  компенсируются сложными дефектами акцепторного типа  $(Pb_{Cd}^+V_{Cd}^{2-})^-$ . Эти центры будем рассматривать в качестве доминирующих.

Процессы самокомпенсации можно описать следующими уравнениями:

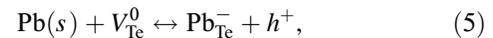


Протеканию процессов самокомпенсации (1)–(3) способствует повышение содержания легирующей примеси в кристалле в виде донорных дефектов замещения  $Pb_{Cd}^+$ , которые, согласно теории квазихимических реакций дефектообразования Крегера [13], вызывают увеличение содержания заряженных вакансий кадмия и соответственно смещение равновесия в реакциях образования ассоциатов (2), (3) в правую сторону, т.е. в сторону увеличения  $[(Pb_{Cd}^+V_{Cd}^{2-})^-]$ . Кристаллы CdTe(Pb) при 300 К всегда имеют  $p$ -тип проводимости, дополнительно подтверждая, что в качестве основных акцепторных примесных дефектов следует рассматривать ассоциаты  $(Pb_{Cd}^+V_{Cd}^{2-})^-$ . Тогда для сильно легированных кристаллов CdTe(Pb) приближенное уравнение электронейтральности будет иметь следующий вид:

$$[Pb_{Cd}^+] = [(Pb_{Cd}^+V_{Cd}^{2-})^-]. \quad (4)$$

Отметим, что при 300 К ассоциаты в кристаллах присутствуют в несколько большем количестве, чем простые доноры.

Исходя из близости атомных радиусов Te (0.17 нм) и Pb (175 нм) можно предположить также образование дефектов акцепторного типа  $(Pb_{Te}^-)$  и более сложных с их участием  $(Pb_{Cd}^+Pb_{Te}^-)^0$  (хотя экспериментально такие центры не обнаружены):



Выше были проанализированы процессы компенсации с учетом только дефектов, образованных на основе примесных атомов свинца. Полное уравнение электронейтральности должно учитывать все возможные типы заряженных дефектов:

$$[h^+] + [Pb_{Cd}^+] + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}] = [e^-] + [(Pb_{Cd}^+V_{Cd}^{2-})^-] + [Pb_{Te}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [V_{Cd}^-]. \quad (7)$$

Тогда

$$[e^-] = [h^+] + [Pb_{Cd}^+] + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}] - [(Pb_{Cd}^+V_{Cd}^{2-})^-] - [Pb_{Te}^-] - 2[V_{Cd}^{2-}] - [V_{Cd}^-]. \quad (8)$$

При  $T > 700^\circ\text{C}$  и максимальном  $P_{Cd}$  концентрация электронов с достаточной точностью может быть рассчитана по уравнению, в котором сохранены по 2 основных типа донорных и акцепторных точечных дефектов:

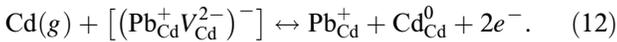
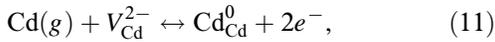
$$[e^-] = [Pb_{Cd}^+] + 2[Cd_i^{2+}] - [(Pb_{Cd}^+V_{Cd}^{2-})^-] - 2[V_{Cd}^{2-}]. \quad (9)$$

Рассмотрим ситуацию для образца Pb5 на начальном этапе измерений (рис. 2). При 500°C концентрация электронов в образце  $\sim 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и практически не зависит от  $P_{\text{Cd}}$ . Это позволяет предположить, что она определяется преобладанием  $[\text{Pb}_{\text{Cd}}^+]$  над  $[(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$ , поскольку вклад  $[\text{Cd}_i^{2+}]$  и  $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$  при этой температуре незначителен [14]. Приближенное уравнение электронейтральности имеет вид

$$[e^-] = [\text{Pb}_{\text{Cd}}^+] - [(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]. \quad (10)$$

При 600°C концентрация электронов в 1.5–2 раза выше, чем при 500°C, и уже наблюдается зависимость  $n$  от давления паров Cd (рис. 2, кривая 1). Хотя при уменьшении  $P_{\text{Cd}}$  концентрация электронов падает, она все же остается существенно выше, чем в нелегированном CdTe. Это связано с усилением роли собственных донорных дефектов  $\text{Cd}_i^{2+}$  в процессе образования электронов при нагревании (поскольку концентрация  $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$  в этих условиях мала, ею можно пренебречь) [15].

Серия измерений при более высоких температурах (700°C) и давлениях паров Cd, где весьма существенна  $[\text{Cd}_i^{2+}]$ , привела к дальнейшему увеличению  $n$  приблизительно в 2 раза (рис. 2, кривая 2), что может быть обусловлено протеканием следующих реакций:



Некоторое падение  $n$  по мере приближения к области максимального давления паров Cd может быть вызвано увеличением  $[\text{V}_{\text{Te}}^0]$  — концентрации вакансий, которые преобладают при этой температуре, и протеканием процессов (5), (11), (12).

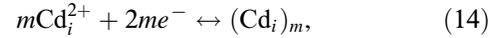
После измерений при высоких температурах (900°C), во время которых в кристалле образуются также значительные количества вакансий Cd, возврат к более низкой температуре ( $T = 600^\circ\text{C}$  — рис. 2, кривая 3) сопровождается уменьшением  $n$ , что объясняется процессом образования ассоциатов (уравнение (3)). В этом случае приближенное уравнение электронейтральности приобретает следующий вид:

$$[e^-] = [\text{Pb}_{\text{Cd}}^+] + [\text{Cd}_i^{2+}] - [(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]. \quad (13)$$

Наблюдаемое увеличение  $n$  и тангенса угла наклона  $\gamma$  зависимостей  $\lg n = f(10^3/T)$  при дальнейшем повышении температуры (700–900°C) до значений, характерных для нелегированного CdTe, ( $\gamma = 0.3$ ) связано с протеканием процессов самокомпенсации и существованием части атомов Pb в виде  $\text{Pb}_{\text{Cd}}^+$ , а другой — в виде  $(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$ . Направление и величина таких изменений близки к характерным для кристаллов нелегированного CdTe.

Следует отметить, что в отличие от кристаллов CdTe(Sn), которые при комнатных температурах практически всегда обладают проводимостью  $n$ -типа, кристаллы CdTe(Pb) характеризуются дырочной проводимостью. Как отмечалось ранее, это связано с тем, что концентрация  $\text{V}_{\text{Cd}}$  в кристаллах CdTe(Pb) выше вследствие

более значительной растворимости Pb в CdTe. Косвенным подтверждением этого предположения является сравнение концентрационных зависимостей удельного сопротивления кристаллов CdTe, легированных оловом и свинцом [14,16]. При охлаждении большая часть  $\text{Cd}_i^{2+}$  выпадает из твердого раствора, образуя включения второй фазы,



а  $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$  и  $[(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$  „замораживаются“. Поэтому после охлаждения до 300 К можно предположить доминирование акцепторных дефектов, чему соответствует уравнение электронейтральности

$$[h^+] = [(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-] + 2[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] - [\text{Pb}_{\text{Cd}}^+]. \quad (15)$$

Следует отметить, что  $[\text{Pb}_{\text{Cd}}^+]$  и  $[(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$  связаны между собой через полную концентрацию свинца:

$$[\text{Pb}] = [\text{Pb}_{\text{Cd}}^+] + [(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]. \quad (16)$$

Заметим, что в уравнении (16) учитывается только электрически активная часть примеси.

Отношение  $[\text{Pb}_{\text{Cd}}^+]/[(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$  в процессе термообработки может варьироваться. В первую очередь на него влияют высокая температура и низкие давления пара Cd, т.е. условия, которые способствуют возникновению в кристалле значительных концентраций  $\text{V}_{\text{Cd}}$ .

## 4. Заключение

Впервые исследованы электрические свойства кристаллов CdTe(Pb) при высоких температурах в атмосфере паров Cd. Показано, что при значительной концентрации Pb образование точечных дефектов в материале определяется процессами самокомпенсации. Часть примеси находится в виде  $\text{Pb}_{\text{Cd}}^+$ , другая в виде ассоциатов  $(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$ . В зависимости от температуры,  $P_{\text{Cd}}$  и предыстории образца можно изменять структуру точечных дефектов CdTe в значительных пределах. Термообработка при высоких температурах способствует увеличению  $[(\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$ , а при высоких давлениях  $P_{\text{Cd}}$  — увеличению  $[\text{Pb}_{\text{Cd}}^+]$ .

## Список литературы

- [1] А.В. Савицкий, О.А. Парфенюк, М.И. Илащук, А.И. Савчук, С.Н. Чупыра. ФТП, **38** (5), 516 (2004).
- [2] П.М. Горлей, О.А. Парфенюк, М.И. Илащук, К.С. Ульяницкий, В.Р. Бурячек, С.Н. Чупыра. Неорган. матер., **39** (11), 1306 (2003).
- [3] О.Э. Панчук, Л.П. Щербак, П.И. Фейчук. Изв. РАН. Неорган. матер., **14** (11), 506 (1978).
- [4] Л.П. Щербак, Е.С. Никонюк, О.Э. Панчук, А.В. Савицкий, П.И. Фейчук, В.В. Матлак. Изв. АН СССР. Неорган. матер., **13** (3), 415 (1977).

- [5] E. Rzepka, Y. Marfaing, M. Cuniot, R. Triboulet. Mater. Sci. Eng., **B16**, 262 (1993).
- [6] W. Jantsch, G.J. Hendorfer. Cryst. Growth, **101**, 404 (1990).
- [7] R.M. Bilbe, J.E. Nicholls, J.J. Davies. Phys. Status Solidi, **121**, 339 (1984).
- [8] G. Brunthaller, W. Jantsch, U. Kaufman, J. Schneider. Phys. Rev. B, **31**, 1239 (1985).
- [9] K. Shcherbin, S. Odoulov, F. Ramaz, B. Farid, B. Briat, H.J. von Bardeleben, I. Rarenko, Z. Zacharuk, O. Panchuk, P. Fochuk. Optics and Optoelectronics, **2**, 924 (1998).
- [10] K. Shcherbin, V. Volkov, V. Rudenko, S. Odoulov, A. Borshch, Z. Zakharuk, I. Rarenko. Phys. Status Solidi A, **183** (2), 337 (2001).
- [11] F.T. Smith. Metal. Trans., **1** (3), 617 (1970).
- [12] S.S. Chern, H.R. Vydyanath, F.A. Kroger. Sol. St. Chem., **14** (1), 33 (1975).
- [13] F. Kroger. *Химия несовершенных кристаллов*. (М., Мир, 1969) с. 654.
- [14] А.В. Савицкий, О.А. Парфенюк, М.И. Илащук, П.А. Павлин. Изв. АН СССР. Неорганич. матер., **25** (11), 1848 (1989).
- [15] P. Fochuk, O. Panchuk. Phys. Chem. Sol. St., **5** (10), 137 (2004).
- [16] О.А. Парфенюк, А.В. Савицкий, П.А. Павлин, Л.А. Альбота. Изв. вузов. СССР. Физика, **4**, 66 (1986).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electrical properties of CdTe(Pb) single crystals at high temperatures

P. Fochuk, O. Parfenyuk, O. Panchuk

Chernovtsy National University,  
58012 Chernovtsy, Ukraine

**Abstract** For the first time electrical properties of CdTe(Pb) single crystals at high temperatures (400–900°C) under a well defined Cd vapour pressure (0.001–3 atm) have been investigated. Temperature and pressure dependencies of specific conductivity and Hall coefficient were measured. Lower electron concentration comparatively that in undoped CdTe evidences about increase of Pb impurity point defect concentration. The results are explained using Kroger's quasichemical defect formation theory assuming a possibility for Pb to exist as separate species ( $\text{Pb}_{\text{Cd}}^+$ ) and as included in associates ( $\text{Pb}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$ )<sup>-</sup>.