

УДК 621.315.592

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.33649

# ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ УМОВ ОТРИМАННЯ КРИСТАЛІВ CdTe:V НА ЇХ РІВНОВАЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**О. А. Парфенюк**

Доктор фізико-математичних наук, професор\*

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

**А. О. Курик**

Молодший науковий співробітник

Відділ напівпровідникових

детекторів іонізуючого випромінювання

Інститут фізики напівпровідників

ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

Проспект Науки, 41, м. Київ, Україна, 03028

E-mail: a.kuryk@isp.kiev.ua

**М. І. Ілащук**

Кандидат фізико-математичних наук, асистент\*

E-mail: m.ilashchuk@chnu.edu.ua

**Н. М. Гавалешко**

Кандидат фізико-математичних наук, доцент\*

E-mail: n.gavaleshko@chnu.edu.ua

**С. М. Чупира**

Кандидат фізико-математичних наук, доцент\*

E-mail: s.chupyra@chnu.edu.ua

\*Кафедра електроніки і енергетики

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича  
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, Україна, 58012

*Досліджено рівноважні характеристики монокристалічного CdTe:V, вирощеного методом Бріджмена, при двох концентраціях домішки у розплаві ( $5 \cdot 10^{18}$  і  $1 \cdot 10^{19}$ ) см<sup>-3</sup> та різних режимах охолодження злитків. Весь вирощений матеріал був напівізолюючий n-типу провідності ( $\rho_{300K} \approx 2 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{10}$ ) Ом·см. Установлена залежність властивостей кристалів (величина холлівської рухливості носіїв, термостабільність) від швидкості охолодження матеріалу після вирощування*

*Ключові слова: CdTe, домішка, компенсація, дефект, термостабільність, стехіометрія, електропровідність, рівновага, рухливість, напівізолюючий*

*Исследовано равновесные характеристики монокристаллического CdTe:V, выращенного методом Бриджмена, при двух концентрациях примеси в расплаве ( $5 \cdot 10^{18}$  и  $1 \cdot 10^{19}$ ) см<sup>-3</sup> и различных режимах охлаждения слитков. Весь выращенный материал был полужизолирующим n-типа проводимости ( $\rho_{300K} \approx 2 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{10}$ ) Ом·см. Установлена зависимость свойств кристаллов (величина холловской подвижности носителей, термостабильность) от скорости охлаждения материала после выращивания*

*Ключевые слова: CdTe, примесь, компенсація, дефект, термостабильность, стехиометрия, электропроводимость, равновесие, подвижность, полужизолирующий*

## 1. Вступ

Монокристалічний CdTe з майже власною концентрацією вільних носіїв вважається дуже перспективним для створення детекторів і спектрометрів іонізуючих випромінювань та використання у телекомунікаційних системах. Це пояснюється тим, що даний напівпровідник володіє цілим спектром цінних для практичного використання властивостей, у тому числі і високою чутливістю до дії іонізуючих випромінювань та одним з найбільших серед напівпровідникових матеріалів значенням електрооптичного коефіцієнта [1].

Сенсори, виготовлені на основі телуриду кадмію, мають досить високу ефективність реєстрації в широкому діапазоні температур (4,2–300 К). Для досягнення високих транспортних характеристик нерівноважних носіїв заряду, що визначаються добутком рухливості на час життя носіїв, в останні роки проведено багато пошукових досліджень по оптимізації технології вирощування напівізолюючих кристалів,

включаючи пошук легуючих домішок та їх наступну термообробку.

Дана робота присвячена вивченню компенсуючої дії атомів V у телуриді кадмію у залежності від умов вирощування кристалів.

## 2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Хоча CdTe уперше був вирощений більше 100 років тому, розроблення технології отримання великих за розмірами монокристалів зі стабільними в часі параметрами і практично власною провідністю все ще залишається актуальним завданням. Це пояснюється такими особливостями даної сполуки, як значна концентрація стехіометричних дефектів (у першу чергу  $V_{Cd}$ ) та схильність до самокомпенсації. Через те вирощений з розплав CdTe є, як правило, низькоомним матеріалом діркового типу провідності з невисокою термостабільністю.

Найчастіше високоомний телурид кадмію отримують, легуючи вихідний матеріал домішками, які утворюють мілкі донорні рівні (елементи III і VII груп) і компенсують власні дефекти акцепторного типу [2, 3]. Основним недоліком отриманих таким чином кристалів є те, що підвищення загального рівня легуючих атомів приводить до пониження часу життя вільних носіїв, зменшення їх рухливості і часто не забезпечує необхідну термостабільність. Крім того, вирощування телуриду кадмію з використанням такого легування є досить складним у технологічному відношенні, бо вимагає витримування у процесі кристалізації жорстких температурних режимів для співвимірності концентрацій донорних і акцепторних дефектів, які забезпечують компенсацію.

Більш простішим є отримання напівізолюючого CdTe при введенні домішок, які утворюють рівні, розміщені в області середини забороненої зони (Ge, Sn, Pb, V, Ti, Ni) [4]. Утворені при такому легуванні глибокі рівні "пінінгують" в околі свого розміщення рівноважний рівень Фермі, забезпечуючи цим напівізолюючий стан [5]. Технологічні умови вирощування таких кристалів є не такими строгими, як при використанні елементів III і VII груп.

З перерахованих легуючих елементів найменше досліджена компенсуюча дія домішок атомів групи заліза. Оскільки вони володіють власним магнітним моментом, властивості кристалів CdTe, легуваних елементами перехідної групи, вивчалися в основному оптичними, магнітними та магнітооптичними методами.

### 3. Мета і задачі досліджень

Метою даної роботи є вивчення впливу технологічних факторів (концентрація введеної домішки, температурні режими охолодження) на електрофізичні параметри та термостабільність кристалів CdTe:V.

Відомо, що для CdTe, вирощеного з рідкої фази, є властивими значні концентрації власних дефектів акцепторного типу ( $V_{Cd}$  і асоціати на їх основі), які визначають рівноважні параметри нелегованого матеріалу і компенсація яких приводить до отримання високоомних кристалів. Тому важливо знати зміну питомого опору матеріалу при різних кількостях  $V_{Cd}$  і легуючої донорної домішки. Для цього будемо досліджувати зразки, виготовлені з різних ділянок монокристалічних зливків, вирощених методом Бріджмена, оскільки концентрації власних дефектів і легуючих домішок змінюються по довжині кристала через явище сегрегації.

### 4. Методика вирощування кристалів CdTe:V для досліджень та проведення електрофізичних вимірювань

Зразки для досліджень виготовляли з різних ділянок двох кристалічних зливків, вирощених вертикальним методом Бріджмена з синтезованого матеріалу стехіометричного складу у ампулах з великим вільним об'ємом. Відмінності при отриманні зливків полягали у тому, що у одному з них (А) концентрація домішки V у розплаві ( $C_V^0$ ) дорівнювала  $1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$  і

швидкість охолодження ( $v$ ) після вирощування була 200 град/год, а у другому (Д), відповідно,  $C_V^0 = 5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$  та  $v = 50$  град/год.

З кожного зі зливків були виготовлено 3 зразки з нижньої (Н), середньої (С) та верхньої (В) частин. Коефіцієнт Холла  $R_H$  і електропровідність  $\sigma$  вимірювали на постійному струмі у температурному інтервалі 295–430 К. Глибину залягання робочих рівнів визначали за стандартними формулами [6] по нахилу залежностей  $\lg R_H = f(10/T)$  і  $\lg \sigma = f(10/T)$ .

З метою встановлення термостабільності кристалів, всі вимірювання проводили як у напрямку підвищення температури, так і у напрямку її наступного пониження.

### 5. Результати досліджень та їх обговорення

Параметри зразків, виготовлені зі зливків А і В, наведені, відповідно, у табл. 1, 2. Видно, що обидва вирощені зливки характеризуються малими значеннями рівноважних концентрацій і є досить однорідними по довжині. Холлівська рухливість електронів зменшується у напрямку до верхньої частини кристалів.

**Зливок А.** Питомий опір всіх зразків, незалежно від того, з якої частини зливка вони отримані, перевищував  $10^9$  Ом·см. Встановлено, що зразки з початку та середини кристалу володіли монополярною електронною провідністю. Концентрація електронів, визначена з холлівських вимірювань, була в межах  $n = (4+7) \times 10^6 \text{см}^{-3}$ , що практично відповідає власній провідності.

При вимірюванні залежностей  $R_H = f(T)$  і  $\rho = f(T)$  на зразках Н, С і В встановлено, що при підвищенні температури спостерігаються два нахили (рис. 1), причому вищим температурам відповідає більше значення тангенса кута (розраховані значення енергії активації процесів наведено у табл. 1). При наступному пониженні температури низькотемпературна дільниця зникає.

Таблиця 1

Параметри зразків CdTe:V (А) при 300К

Тип провідності	Пит. опір $\rho \cdot 10^{-9}$ , Ом·см	Коеф. Холла $R_H$ , $\text{см}^3/\text{Кл}$	Концент. електронів $n$ , $\text{см}^{-3}$	Холл. рухлив. $\mu_n$ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Глибина залягання рівня $\Delta E$ , eВ
Зразок Н					
n	2.19	$1,4 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^6$	585	0.87
Зразок С					
n	2.34	$9,0 \cdot 10^{11}$	$6,9 \cdot 10^6$	539	0,78
Зразок В					
інверсія	1,69				0,77

Існують дві причини пояснення двох нахилів на залежностях  $R_H = f(T)$  і  $\rho = f(T)$ :

1) перебування зразків у нерівноважному стані після їх розміщення у вимірній установці, спричиненому їх попереднім освітленням;

2) зміна при нагріванні зарядового стану швидкодифундуючих фонових домішок (у першу чергу міді), що приводить до генерування додаткових донорних дефектів і, відповідно, зміни умов компенсації матеріалу.

Так пояснюють появу двох нахилів на температурних залежностях коефіцієнта Холла і електропровідності, які є типовим для CdTe:Cl [7].

Таблиця 2

Параметри зразків CdTe:V (Д) при 300К

Тип провідності	Пит. опір $\rho \cdot 10^{-9}$ , Ом·см	Коеф. Холла $R_H$ , см <sup>3</sup> /Кл	Концент. електронів $n$ , см <sup>-3</sup>	Холл. рухлив. $\mu_H$ , см <sup>2</sup> /В·с	Глибина залягання рівня $\Delta E$ , eВ
Зразок Н					
n	10.9	$3,3 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^6$	285	0.83
Зразок С					
n	9.66	$1,1 \cdot 10^{11}$	$5,9 \cdot 10^6$	137	0,79
Зразок В					
n	5.49	$6,4 \cdot 10^{11}$	$9,7 \cdot 10^6$	127	0,87

Оскільки у досліджуваних зразках CdTe:V температури, при яких спостерігається зміна нахилів експериментальних залежностей, приблизно на 30 °С нижчі, ніж для зразків CdTe:Cl, ми вважаємо обґрунтованим перше пояснення.

Рухливість носіїв у температурному інтервалі досліджень зменшувалась з ростом температури за законом  $\mu_e = T^\alpha$  (де  $\alpha = -(0,13 \pm 0,15)$ ) (рис. 2).

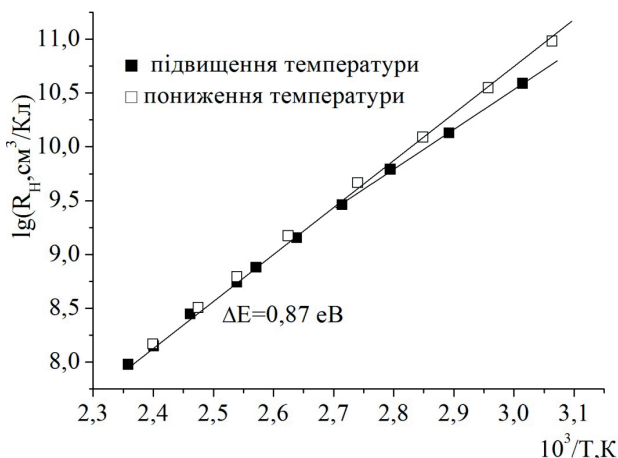


Рис. 1. Типова температурна залежність коефіцієнта Холла для зразків, виготовлених зі зливка А (отримана на зразку Н)

Нижчі значення рухливості порівняно зі значеннями  $\mu$  при розсіюванні лише на теплових коливаннях ґратки ( $\mu_{300K} \approx 1000$  см<sup>2</sup>/В·с) і її слабка температурна залежність свідчать про одночасну участь кількох механізмів розсіювання. Відомо [8], що у напівізолюючих кристалах одним з визначальних є розсіювання на об'ємних заряджених неоднорідностях, які модулюють край відповідних зон і спричиняють бар'єри для протікання струму.

На відміну від нижньої і середньої частин кристала, провідність у яких була монополярною – електронною, провідність зразка В носила змішаний характер у всьому температурному інтервалі вимірювань. Це підтверджувалося малими значеннями холлівської напруги і тим, що її знак був різним для двох пар холлівських контактів. Така “розтягнута” область інверсії є властивою для кристалів напівізолюючого CdTe:V і може бути пояснена близькими значеннями перерізів захоплення електронів і дірок глибокими центрами, які виникають при легуванні CdTe домішкою ванадію. Вона не спостерігається, наприклад, у кристалах CdTe:Ge [9].

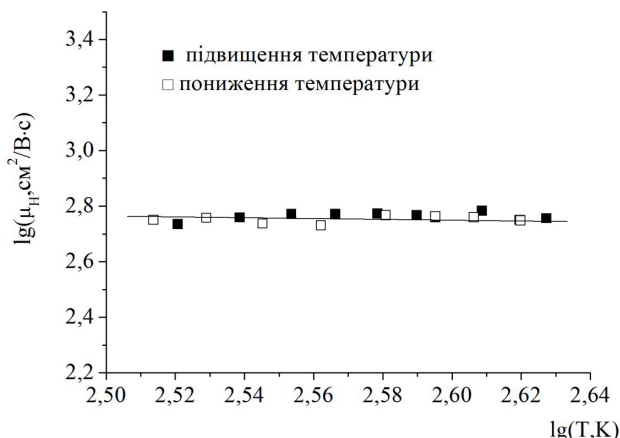


Рис. 2. Типова температурна залежність холлівської рухливості для зразків, виготовлених зі зливка А (отримана на зразку Н)

Зливко Д. У зразках, виготовлених зі зливка Д, у процесі вимірного циклу відбувалися незворотні зміни у напрямку зменшення  $R_H$  (максимальні значення – до 2 разів) і  $\mu_H$ , при чому рухливість набувала активаційного характеру (рис. 3, 4).

Наведені на рис. 3, 4 залежності  $lg R_H = f(10^3/T)$  для власної провідності та  $lg \mu = f(lg T)$  для електронів у CdTe при розсіюванні на теплових фонах розрахована на основі [10].

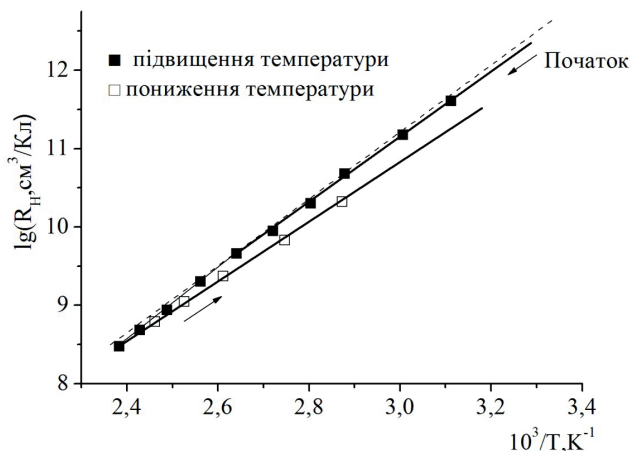


Рис. 3. Типова температурна залежність коефіцієнта Холла зразків, виготовлених зі зливка Д (отримана на зразку Н). Штрихова лінія – теоретична залежність  $R_H$  для випадку власної провідності

З наведених графічних залежностей випливає наступне. Як видно з табл. 2, відношення  $\rho_H/\rho_V \approx 2$ , а  $R_H/R_V \approx 5$ , де:  $\rho_H$ ,  $\rho_V$ ,  $R_H$ ,  $R_V$  – питомі опори та коефіцієнти Холла зразків Н і В, відповідно. Оскільки  $\mu_H$  у досліджуваних кристалах незначно змінюється з температурою, то у випадку монополярної (електронної) провідності відношення  $\rho_H/\rho_V$  і  $R_H/R_V$  мали би бути приблизно однаковими, що не спостерігається. Це дає основу стверджувати, що провідність зразків, виготовлених із зливка Д, носить змішаний характер у всьому температурному інтервалі вимірювань. Про біполярний характер провідності у легovanому ванадієм телуриді кадмію повідомили у [11]. Зростання питомої провід-

ності у другій фазі вимірного циклу (охолодження) може бути спричинене додатковою генерацією дірок.

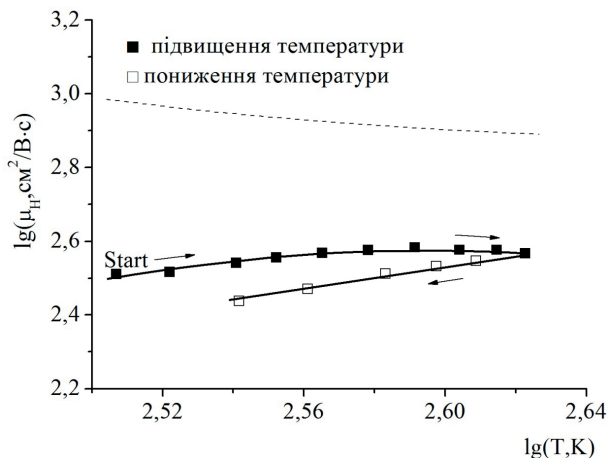


Рис. 4. Типова температурна залежність холлівської рухливості електронів у зразках, виготовлених зі зливка Д (отримана на зразку Н). Штрихова лінія – теоретична залежність  $\mu_n$  при розсіюванні на теплових коливаннях ґратки

На всіх трьох зразках  $\mu_n$  після досягнення максимальної температури при наступному охолодженні зменшується. Залежність типу  $\mu_n \sim T^\alpha$ , де  $\alpha > 1$ , є характерною для переважачого розсіювання на іонізованих домішках, або при існуванні у кристалі великомасштабних заряджених включень, які модулюють край дозволених зон енергій, створюючи цим бар'єри для протікання струму [8].

Обидва ці пояснення не можуть бути застосовані для пояснення отриманих нами результатів з наступних причин.

1. Для того, щоб іонізовані домішки помітно змінювали величину рухливості при  $T > 300$  К, їх концентрація має бути  $\geq 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Додаткове утворення таких значних концентрацій іонізованих точкових дефектів

при нагріванні в температурному інтервалі  $T \leq 430$  К мало ймовірно.

2. При вимірюванні ВАХ зразків, у яких є великомасштабний потенціальний рельєф, повинні спостерігатися відхилення від лінійності при малих напруженостях електричного поля. На зразках із зливка Д нелінійностей ВАХ не спостерігалось.

Отже, провідність матеріалу зливка Д носить біполярний характер. Процеси, які протікають при нагріванні зразків CdTe:V під час вимірювань, у результаті яких додатково генеруються дірки, вимагають додаткового вивчення.

## 6. Висновки

Домішка V проявляє у CdTe компенсуючу та стабілізуючу дію.

Весь вирощений матеріал був напівізолюючий, n-типу провідності ( $\rho_{300K} \approx 2 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{10}$ ) Ом·см, достатньо однорідний по довжині злитків, причому холлівська рухливість електронів зменшувалася у напрямку до верхньої частини кристала. Електричні параметри зразків, які швидше охолоджувалися після вирощування, не змінювалися після проведення вимірного циклу. Нагрівання повільніше охолоджених кристалів супроводжувалося незворотними змінами у напрямку збільшення концентрації вільних носіїв та зменшення рухливості. Причиною спостережуваних змін може бути додаткове генерування дефектів акцепторного типу при нагріванні, яке впливає на умови компенсації.

У напівізолюючих кристалах CdTe:V не виявлено існування прямого зв'язку між концентрацією легуючої домішки у розплаві та рівноважними параметрами зразків.

При аналізі названих процесів у вирощених зразках необхідно враховувати вплив на них всього спектру власних і домішкових дефектів, концентрація яких суттєво залежить від технологічних особливостей отримання кристалів.

## Література

1. Marfaing, Y. State of the art and prospects of photorefractive CdTe [Text] / Y. Marfaing // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 197, Issue 3. – P. 707–717. doi: 10.1016/s0022-0248(98)00767-2
2. Höschl, P. Preparation of cadmium telluride single crystals for nuclear detectors [Text] / P. Höschl, P. Polivka, V. Prosser, S. Sakalas A. // Czechoslovak Journal of Physics. – 1975. – Vol. B25, Issue 5. – P. 585–596. doi: 10.1007/bf01589432
3. Koushik, B. What causes high resistivity in CdTe [Text] / B. Koushik, M.-H. Du // New Journal of Physics. – 2012. – Vol. 14, Issue 6. – P. 063020. doi: 10.1088/1367-2630/14/6/063020
4. Moravec, P. Deep levels in semi-insulating CdTe [Text] / P. Moravec, M. Hage-Ali, L. Chibani, P. Siffert // Materials Science and Engineering: B. – 1993. – Vol. B16, Issue 1-3. – P. 223–227. doi: 10.1016/0921-5107(93)90049-s
5. Fiederle, M. Modified compensation model of CdTe [Text] / M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwarz, K.W. Benc, W. Stadler, D. M. Hofmann, V. K. Meyer // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 84, Issue 12. – P. 6689–6692. doi: 10.1063/1.368874
6. Киреев, П. С. Физика полупроводников [Текст] / П. С. Киреев. - М.: Высшая школа, 1968. - 590 с.
7. Savitsky, A. V. Relaxation processes in CdTe(Cl) crystals [Text] / A. V. Savitsky, O. A. Parfenyuk, M. I. Ilashchuk, P. M. Fochouk, N. D. Korbutyak // Semicond. Sci. Technol. – 2000. – Vol. 15. – P. 263–266.
8. Аркадьева, Е. Н. Электрические свойства полупроводящих кристаллов теллурида кадмия, легированного хлором [Текст] / Е. Н. Аркадьева, О. А. Матвеев // ФТП. – 1976. – Т. 10, № 11. – С. 2153–2156.
9. Матлак, В. В. Электропроводность полупроводящего CdTe [Текст] / В. В. Матлак, М. И. Илашук, О. А. Парфенюк, А. В. Савицкий // ФТП. – 1977. - Т. 11, № 12. – С. 2287–2291.

10. Девлин, С. С. Свойства переноса. Физика и химия соединений АПВІV [Текст] / С. С. Девлин; пер. с англ.; под ред. С. А. Медведева. – М.: Мир, 1970. – С. 418–624.
11. Парфенюк, О. А. Рівноважні властивості напівізолюючих кристалів CdTe:V [Текст] / О. А. Парфенюк, М. І. Ілащук, К. С. Ульяницький, І. В. Ніколаєвич // ФІЗ. І ХІМ. ТВ. ТІЛА. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 540–545.

*У статті представлено результати експериментальних та теоретичних досліджень синтезованих золотих нанострижнів з подальшою метою їх легуванням у холестеричні рідкі кристали з метою створення активних матеріалів первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу. Визначено нелінійні коефіцієнти поглинання та показники заломлення при дії лазерного випромінювання низької потужності*

*Ключові слова: золоті нанострижні, нелінійні коефіцієнти, холестеричні рідкі кристали, оптичні сенсори газу*

*В статье представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований синтезированных золотых наностержней с дальнейшей целью их легирования в холестерические жидкие кристаллы с целью создание активных материалов первичных преобразователей для оптических сенсоров газа. Определены нелинейные коэффициенты поглощения и показатели преломления при воздействии лазерного излучения низкой мощности*

*Ключевые слова: золотые наностержни, нелинейные коэффициенты, холестерические жидкие кристаллы, оптические сенсоры*

УДК 532.783

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.31875

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЯВИЩА ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ В МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНКАХ ПРИ НИЗЬКОІНТЕНСИВНОМУ ЗБУДЖЕННІ

З. М. Микитюк

Доктор фізико-математичних наук, професор\*

E-mail: zmykytyuk@polynet.lviv.ua

О. Є. Сушинський

Кандидат фізико-математичних наук, доцент\*

E-mail: orestsy@yahoo.com

М. В. Вісьтак

Кандидат фізико-математичних наук, доцент

Кафедра біофізики

Львівський національний медичний

університет ім. Д. Галицького

вул. Пекарська, 69, м. Львів, Україна, 79010

E-mail: vistak\_maria@ukr.net

В. С. Петришак

Аспірант\*

E-mail: vasylpetryshak@gmail.com

Т. В. Пристай

Аспірант\*

E-mail: taraslnu@gmail.com

\*Кафедра електронних приладів

Національний університет "Львівська політехніка"

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

### 1. Вступ

Одним із пріоритетних напрямків органічної електроніки є рідкокристалічна електроніка, яка базується на використанні електрооптичних ефектів у рідких кристалах (РК), покладених в основу створення елементів, пристроїв електронної техніки, а саме дисплеїв, сенсорів, елементів інтегральної оптики, лазерів, модуляторів, оптоелектронних систем і т.п. Доповнюють цей напрямок досягнення в наноелектроніці, а саме, створення нанорозмірних частинок (НРЧ) та модифікація ними рідкокристалічних матеріалів. Нанорозмірні частинки володіють унікальними властивостями, відмінними від властивостей атомів і молекул, з яких вони складаються. На сьогодні досягнуто

значного прогресу в технології синтезу НРЧ. Створено цілу гаму НРЧ з нескінченно різноманітними за типом матеріалами, причому постійно виявляються нові практично з більшості елементів періодичної таблиці та їх сполук.

Рідкі кристали характеризуються мезоморфною фазою та поєднують у собі властивості як твердих тіл, так і рідин. Особливістю рідких кристалів є існування слабких дисперсійних сил між молекулами та їхня висока орієнтуюча здатність. Тому внесення наночастинок у рідкі кристали приводить до їх певної орієнтації та зміни під зовнішнім впливом.

Одним із перспективних напрямків досліджень є вивчення нанорозмірних частинок для модифікування оптичних та електрооптичних характеристик рідких