

УДК 535.3, 535.51, PACS: 78.20.C, 78.66

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, І.М. Ліщинський
Вплив технологічних факторів і легуючої домішки індію на дефектну систему і тип провідності у телуриді кадмію

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000 Україна*

Методом моделювання квазіхімічними реакціями високотемпературної рівноваги дефектів описано зміну типу провідності у телуриді кадмію під впливом технологічних факторів і легуючої домішки індію. Одержано аналітичний вираз для визначення парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному n-p-переходу, для чистого і з домішкою індію телуриду кадмію. Визначені умови формування матеріалу n- і p-типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму. Умови реалізації термодинамічного n-p-переходу пояснено температурними і баричними залежностями концентрації дефектів.

Ключові слова: телурид кадмію, індій, дефекти, квазіхімія, константи рівноваги.

.Стаття поступила до редакції: 10.11.2001; прийнята до друку 12.03.2002.

I. Вступ

Для практичних цілей потрібно мати можливість отримувати матеріал як електронного так і діркового типу провідності. Телурид кадмію – єдиний матеріал із сполук $A^{II}B^{VI}$ (за винятком халькогенідів ртуті), в якому можна одержати ярко виражену провідність p- і n-типу і навіть вироджений n-тип. Змінювати тип провідності можна відпадом

кристалів у парах компонентів, а також легуванням. Однією з домішок, яка найкраще надається до цього є індій.

Не дивлячись на значну кількість робіт з дослідження дефектного стану чистого і легованого індієм телуриду кадмію [1-8], до цих пір не встановлено чітко умови (тиск, температура, концентрація домішки), при яких змінюється тип провідності, хоча відомо, що оптимальними електричними параметрами володіють кристали одержані саме у цій

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду кадмію, легованих індієм, та їх константи рівноваги $K = K^0 \exp(-\Delta H / kT)$ [8].

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (cm^{-3} , Па)	ΔH , eV
I	$0 \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_1 = np$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50
II	$Cd^V \Leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [V_{Te}^{2+}]P_{Cd}^{-1}n^2$	$3 \cdot 10^{57}$	1,47
III	$Cd^V \Leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [Cd_i^{2+}]n^2P_{Cd}^{-1}$	$8 \cdot 10^{60}$	2,09
IV	$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$	$K_{10} = [V_{Cd}^{2-}]P_{Cd}n^{-2}$	$1 \cdot 10^{-15}$	1,14
V	$Cd_{Cd}^0 + e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^V$	$K_{11} = [V_{Cd}^-]P_{Cd}n^{-1}$	$8 \cdot 10^6$	2,08
VI	$CdTe + e^- \Leftrightarrow Te_i^- + Cd^V$	$K_{12} = [Te_i^-]P_{Cd}n^{-1}$	395	1,19
VII	$In_{Cd}^+ + V_{Cd}^{2-} \Leftrightarrow (In_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-$	$K_{13} = [A_{In}^-][In_{Cd}^+]^{-1}[V_{Cd}^{2-}]^{-1}$	$6 \cdot 10^{-21}$	-0,92
VIII	$[In_{Cd}^+] + [A_{In}^-] = In_{tot}$			
IX	$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] + [A_{In}^-] = p + 2[Cd_i^{2+}] + [In_{Cd}^+] + 2[V_{Te}^{2+}]$			

області. В даній роботі з позицій квазіхімічних підходів досліджено умови реалізації термодинамічного n-p-переходу в CdTe та CdTe:In.

II. Квазіхімічні рівняння утворення атомних дефектів

Рівноважний стан дефектної підсистеми у кристалах CdTe і CdTe:In при їх термічному відпалі у парі кадмію можна описати системою квазіхімічних рівнянь (див. таб.).

З рівнянь I-VII концентрації точкових дефектів можна виразити через константи рівноваги квазіхімічних реакцій, парціальний тиск пари кадмію, вміст індію та концентрацію електронів:

$$[V_{Cd}^-] = K_{11}n / P_{Cd}; \quad (1)$$

$$[V_{Cd}^{2-}] = K_{10}n^2 / P_{Cd}; \quad (2)$$

$$[Te_i^-] = K_{12}n / P_{Cd}; \quad (3)$$

$$[Cd_i^{2+}] = K_9P_{Cd} / n^2; \quad (4)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K_8P_{Cd} / n^2; \quad (5)$$

$$[A_{In}^-] = In_{tot} / (P_{Cd}K_{13}^{-1}K_{10}^{-1}n^{-2} + 1); \quad (6)$$

$$[In_{Cd}^+] = In_{tot} - [A_{In}^-]. \quad (7)$$

Вирази для концентрації дефектів з урахуванням умови повної електронейтральності (IX, табл.) дають можливість записати рівняння для визначення концентрації електронів n у чистому (8) і легуваному (10) телуриді кадмію:

$$An^4 + Bn^3 - Cn - F = 0. \quad (8)$$

Тут

$$A = 2K_{10};$$

$$B = K_{11} + K_{12} + P_{Cd};$$

$$C = K_1P_{Cd}; \quad (9)$$

$$F = 2P_{Cd}^2(K_8 + K_9);$$

$$An^6 + Bn^5 + Cn^4 + Fn^3 - Ln^2 - Mn - P = 0. \quad (10)$$

Тут

$$A = 2K_{10}^2K_{13};$$

$$B = K_{10}K_{13}(K_{11} + K_{12} + P_{Cd});$$

$$C = K_{10}P_{Cd}(K_{13}In_{tot} + 2);$$

$$F = P_{Cd}(K_{11} + K_{12} - K_1K_{10}K_{13} + P_{Cd}); \quad (11)$$

$$L = P_{Cd}^2(2K_{10}K_{13}(K_8 + K_9) + In_{tot});$$

$$M = P_{Cd}^2K_1;$$

$$P = 2P_{Cd}^3(K_8 + K_9).$$

Холлівську концентрацію носіїв струму n_X , що визначають на експерименті, знаходять з умови, що $n_X = n - p$. Маючи на увазі, що $p = K_1 / n$, то

$$n_X = n - K_1 / n. \quad (12)$$

Оскільки термодинамічний n-p-перехід настає за умови $n = p$, то на основі рівнянь електронейтральності одержимо вираз для парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному n-p-переходу, для чистого телуриду кадмію:

$$P_{Cd}^* = \left(\frac{(K_1)^{3/2} \cdot (K_{11} + K_{12} + 2 \cdot K_{10} \cdot (K_1)^{3/2})}{2 \cdot (K_8 + K_9)} \right)^{1/2} \quad (13)$$

і легуваного індієм телуриду кадмію:

$$AP_{Cd}^{*3} + BP_{Cd}^{*2} - CP_{Cd}^* - F = 0. \quad (14)$$

Тут

$$A = 2(K_8 + K_9);$$

$$B = K_1(2K_{10}K_{13}(K_8 + K_9) + In_{tot}); \quad (15)$$

$$C = K_1(K_1^{1/2}(K_{11} + K_{12}) + K_1K_{10}(K_{13}In_{tot} + 2));$$

$$F = K_1^2K_{10}K_{13}(K_1^{1/2}(K_{11} + K_{12}) + 2K_1K_{10}).$$

III. Обговорення результатів

На рис. 1-5 наведені залежності концентрації дефектів та носіїв струму від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} і температури відпалу T для нелегуваного і з домішкою індію телуриду кадмію. Розрахунок зроблено згідно співвідношень

(1)-(14). Із графіків видно, що при відпалі як кристалів CdTe так і CdTe:In змінюється не тільки концентрація носіїв струму, але і тип провідності. При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію P_{Cd} одержуємо матеріал p-типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок p , інверсія провідності з p- на n-тип (термодинамічний n-p-перехід) і подальше зростання концентрації електронів n . Домішка індію зміщує термодинамічний n-p-перехід в сторону менших значень парціального тиску пари кадмію P_{Cd} (рис. 1, 2, 6).

Зміна температури відпалу T впливає у протилежному напрямі на зміну холлівської концентрації носіїв струму (рис. 3-5). При низьких

температурах відпалу T одержуємо матеріал n -типу провідності. Із підвищенням T спочатку відбувається зменшення концентрації електронів,

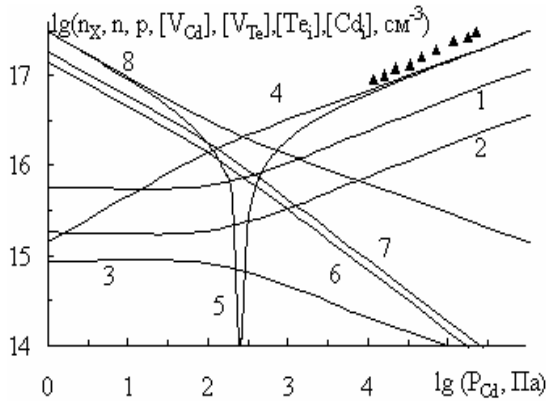


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів в CdTe від тиску кадмію P_{Cd} при температурі відпалу $T = 1070$ К:
1 – $[Cd_i^{2+}]$; 2 – $[V_{Te}^{2+}]$; 3 – $[V_{Cd}^{2-}]$; 4 – n ; 5 – n_x ; 6 – $[Te_i^-]$; 7 – $[V_{Cd}^-]$; 8 – p , \blacktriangle – експеримент [9].

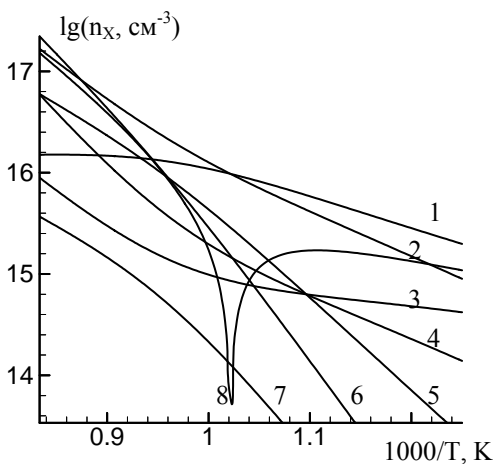


Рис. 3. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів від температури відпалу у кристалах CdTe: 1 – n , 2 – p , 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[Cd_i^{2+}]$, 5 – $[Te_i^-]$, 6 – $[V_{Cd}^-]$, 7 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 8 – $[n_x]$. Парціальний тиск пари кадмію $P_{Cd} = 10^2$ Па.

збільшення концентрації дірок. Введення домішки індію призводить до того, що термодинамічний n - p -перехід відбувається при більш високих значеннях температур відпалу T (рис. 3-6).

Описана зміна холлівської концентрації носіїв струму пояснюється залежностями концентрації дефектів від технологічних факторів і вмісту

індію, що призводить до виникнення n - p -переходу, а потім подальше зрос

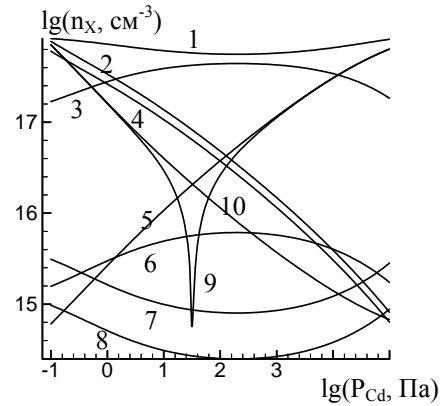


Рис. 2. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів у кристалах CdTe:In від парціального тиску пари кадмію: 1 – $[In_{Cd}^+]$, 2 – $[V_{Cd}^-]$, 3 – $[A_{In}^-]$, 4 – $[Te_i^-]$, 5 – n , 6 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 7 – $[Cd_i^{2+}]$, 8 – $[V_{Te}^{2+}]$, 9 – n_x , 10 – p . Температура відпалу $T = 1070$ К, концентрація індію $In_{tot} = 10^{18}$ cm^{-3} .

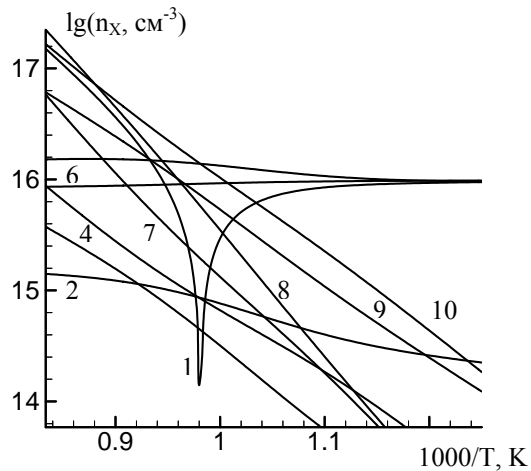


Рис. 4. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів у кристалах CdTe:In від температури відпалу: 1 – n_x , 2 – $[A_{In}^-]$, 3 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 4 – $[V_{Te}^{2+}]$, 5 – $[In_{Cd}^+]$, 6 – n , 7 – $[Cd_i^{2+}]$, 8 – $[V_{Cd}^-]$, 9 – $[Te_i^-]$, 10 – p . Парціальний тиск пари кадмію $P_{Cd} = 10^2$ Па, концентрація індію $In_{tot} = 10^{16}$ cm^{-3} .

індію
В нелегованому телуриді кадмію при низьких температурах відпалу n -тип обумовлений двократно іонізованими вакансіями телуру V_{Te}^{2+} і міжвузлового кадмію Cd_i^{2+} (рис. 1). При легуванні невеликими дозами індію ($In_{tot} = 10^{16}$ cm^{-3}) n -тип

обумовлюється в основному – In_{Cd}^+ , а при

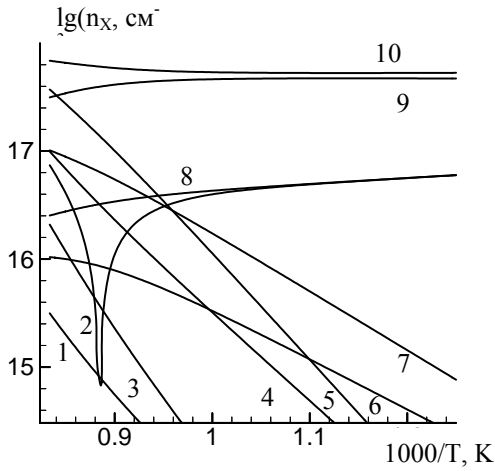


Рис. 5. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів у кристалах CdTe:In від температури відпалу: 1 – $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$, 2 – n_x , 3 – $[\text{Cd}_i^{2+}]$, 4 – p , 5 – $[\text{V}_{\text{Cd}}^-]$, 6 – $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$, 7 – $[\text{Te}_i^-]$, 8 – n , 9 – $[\text{A}_{\text{In}}^-]$, 10 – $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$. Парціальний тиск пари кадмію $P_{\text{Cd}} = 10^2$ Па, концентрація індію $\text{In}_{\text{tot}} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

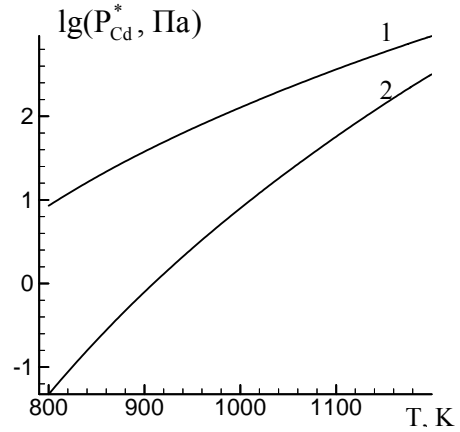


Рис. 6. Залежність парціального тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному n-p-переходу, від температури відпалу: 1 – CdTe, 2 – CdTe + 10^{18} cm^{-3} In.

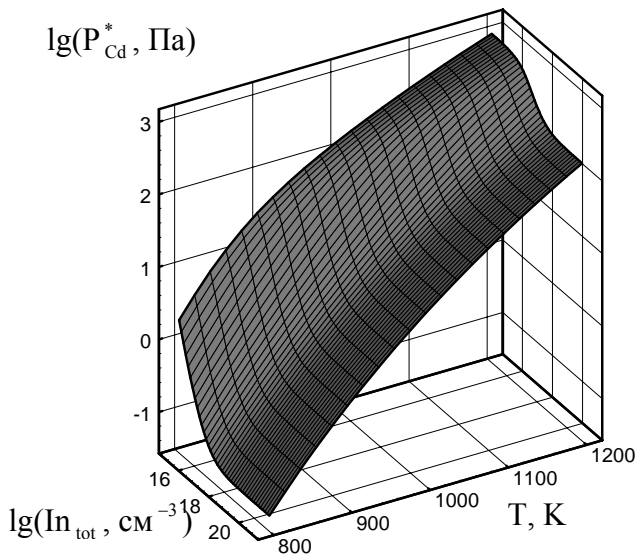


Рис. 7. Просторова залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному n-p-переходу, у кристалах CdTe:In від вмісту індію та температури відпалу.

значному вмісті індію ($\text{In}_{\text{tot}} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) – In_{Cd}^+ і асоціатами A_{In}^- . Із збільшенням температури відпалу T концентрації всіх дефектів, за винятком In_{Cd}^+ , A_{In}^- зростають. При цьому зростання концентрації однократно іонізованих вакансій кадмію V_{Cd}^- і міжвузлового телуру Te_i^- відбувається

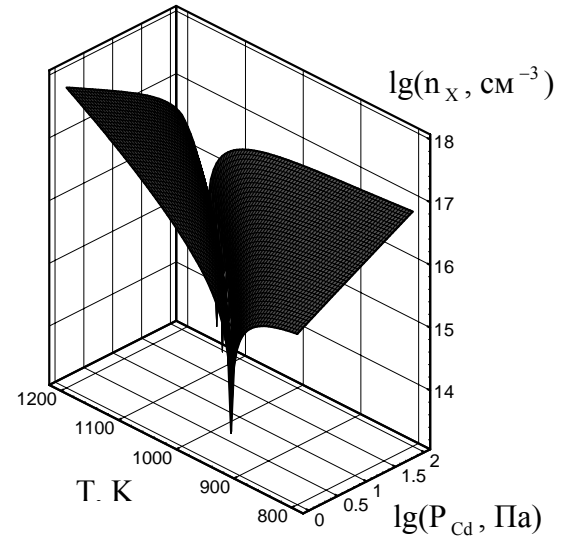


Рис. 8. Просторова фазова n_x - P_{Cd} - T -діаграма рівноваги CdTe:In ($\text{In}_{\text{tot}} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

більш стрімко. Цим і обумовлюється зменшення концентрації електронів n , інверсія типу провідності, подальше зростання концентрації дірок p із збільшенням температури відпалу.

Аналогічними міркуваннями пояснюється і барична залежність холлівської концентрації.

IV. Висновки

1. З позицій квазіхімічних підходів знайдено залежності концентрації дефектів і носіїв струму від температури відпалу, парціального тиску пари кадмію, вмісту легуючої домішки індію, одержано аналітичний вираз для визначення парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному n-p-переходу для чистого і легованого індієм телуриду кадмію.

2. Визначені технологічні умови формування матеріалу n- і p-типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму.

3. Пояснено зміну холлівської концентрації носіїв струму залежностями концентрації дефектів від технологічних факторів і вмісту індію

Д.М. Фреїк – д.х.н., професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

В.В. Прокопів – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики твердого тіла;

У.М. Писклинець – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

І.М. Ліщинський – к.ф.-м.н., доцент кафедри експериментальної і теоретичної фізики.

- [1] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1972. – 554с.
- [2] Фейчук П.И., Панчук О.Э., Савицкий А.В. Дефектная структура CdTe, легированного In // *Легирование полупроводников*. – М.: Наука, сс. 72-75 (1982).
- [3] Панчук О.Э., Фейчук П.И., Щербак Л.П. Электропроводность CdTe, легированного индием, при высоких температурах // *Неорган. материалы*, **19**(3), сс. 362-365 (1983).
- [4] Панчук О.Э., Фейчук П.И., Панчук И.Э. Исследование системы CdTe-In // *Неорган. материалы*, **9**(8), сс. 1437-1439 (1973).
- [5] Фейчук П.И., Панчук О.Э., Щербак Л.П. Диффузия In и отклонение от стехиометрии в CdTe // *Неорган. материалы*, **15**(10), сс. 1762-1765 (1979).
- [6] Fochuk P., Korovjanko O., Panchuk O. High-temperature point defect equilibrium in CdTe modelling // *J. Cryst. Growth*, **197**, pp. 603-606 (1999).
- [7] Fochuk P., Korovjanko O., Turkevych I., Panchuk O., Siffert P. Defekt chemistry in CdTe<In> crytals // *J. Cryst. Growth*, **207**, pp. 273-277 (1999).
- [8] Фочук П.М., Коров'яно О.О., Панчук О.Е. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 475-480 (2001).
- [9] Никонюк Е.С., Панчук О.Э., Фейчук П.И., Кучма Н.И., Щербак Л.П. Электрическая активность таллия в CdTe // *Неорган. материалы*, **22**(10), сс. 1646-1650 (1986).

D.M. Freik, V.V. Prokopiv, U.M. Pysklynetsj, I.M. Lischynsky

The Change of Conductivity Type on Cadmium Telluride at the Influence of the Both Technology Factors and Doped Impurity by Indium

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: prk@pu.if.ua*

By method of simulation quasichemical reactions of hyperthermal equilibrium of defects change of the conductivity type in cadmium telluride under influencing of technology factors and dopant of indium is describe. The analytical expression for definition of partial pressure a pair of a cadmium P_{Cd}^* is obtained, which one responds thermodynamic n-p-junction, for both clean and with an impurity of indium of the cadmium telluride. Certain conditions material formation of n- and p-type of conductivity with given carriers concentration. Conditions of implementation thermodynamic n-p-junction is explained from temperature and presses by relations of defects concentration