

УДК 621.315.592:535

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, А.М. Дмитрів

Подвійний термодинамічний n-p-перехід у кристалах телуриду кадмію, легованого хлором

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

Методом моделювання квазіхімічними реакціями дефектоутворення у легованих хлором кристалах телуриду кадмію при їх високотемпературному відпалі в парі компонентів (Cd, Te) описано утворення подвійного термодинамічного n-p-переходу. Одержано аналітичний вираз для визначення парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічним n-p-переходам. Наявність двох n-p-переходів пояснено утворенням антиструктурними дефектами Te_{Cd} . Знайдено константи рівноваги утворення комплексів $(Cl_{Te}V_{Cd})$ і антиструктурних дефектів Te_{Cd} . Визначені умови формування матеріалу n- і p-типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму.

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

Стаття постуила до редакції: 10.11.2002; прийнята до друку 12.12.2002.

I. Вступ

Телурид кадмію є напівпровідниковим матеріалом, перспективним для виготовлення лічильників γ -квантів, перетворювачів сонячної енергії в електричну і ін. [1]. Спектр оптичних і електричних параметрів кристалів CdTe можна змінювати введенням різних домішок. За умови реалізації n-p-переходу кристали є найбільш високоомні. Тому вивчення залежності інверсії типу провідності від тиску легкого компонента є необхідним для керованого вирощування високоомних кристалів обидвох типів провідності.

У роботі з позицій квазіхімічних підходів пояснено утворення термодинамічних n-p-переходів у кристалах CdTe:Cl. Уточнено технологічні умови, при яких ці переходи відбуваються.

II. Експеримент

Монокристали телуриду кадмію вирощували із розплаву методом Бріджмена. Легування кристалів проводили в процесі росту шляхом додавання в ампулу наважки $CdCl_2$. Досліджувалися кристали телуриду кадмію з домішкою хлору ($N_{Cl} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при відпалі під контрольованим тиском пари телуру чи кадмію в умовах високотемпературної рівноваги кристала з газовою фазою. Методика відпалу поляга-

ла в наступному. На першій стадії відпалу кристали витримували при високій температурі $\geq 1000 \text{ K}$ для встановлення термодинамічної рівноваги фаз кристал (CdTe) – газ (Cd, Te). Друга стадія відпалу – це повільне охолодження кристала до кімнатної температури і керування тисками телуру чи кадмію. Створювались такі умови відпалу зразків, при яких виключалась не тільки незначна сублимація кристала, але і склад зразка визначався заданим тиском пари одного компонента, а не змінювався за рахунок виходу із нього у ампулу іншого компонента.

Відпал проводили при температурах 1000 і 1173 K. Верхня границя температур відпалу 1173 K – це та температура, при якій ще не відбувається деформація зразка із-за сублимації телуриду кадмію. Нижня границя температур відпалу вибиралась із врахуванням тривалості дифузійних процесів, що визначала склад кристала. Час відпалу складав 24 год.[2, 3].

III. Квазіхімічний аналіз

Рівноважний стан дефектної підсистеми у кристалах телуриду кадмію, легованого хлором, при їх термічному відпалі у парі кадмію можна описати такими квазіхімічними рівняннями (див. таб.). З системи рівнянь I-IX концентрації точкових дефектів можна виразити через константи рівноваги квазіхімічних реакцій, парціальний тиск пари кадмію, вміст хлору та концентрацію електронів:

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у CdTe:Cl та їх константи рівноваги

$$K = K^0 \exp(-\Delta H / kT)$$

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см^{-3} , Па)	ΔH , еВ
I	$0 \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_1 = np$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50
II	$\text{Cd}^V \Leftrightarrow \text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + \text{V}_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] \text{P}_{\text{Cd}}^{-1} n^2$	$3 \cdot 10^{52}$	1,47
III	$\text{Cd}^V \Leftrightarrow \text{Cd}_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [\text{Cd}_i^{2+}] n^2 \text{P}_{\text{Cd}}^{-1}$	$8 \cdot 10^{55}$	2,09
IV	$\text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + 2e^- \Leftrightarrow \text{V}_{\text{Cd}}^{2-} + \text{Cd}^V$	$K_{10} = [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] \text{P}_{\text{Cd}} n^{-2}$	$1 \cdot 10^{-7}$	1,14
V	$\text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + e^- \Leftrightarrow \text{V}_{\text{Cd}}^- + \text{Cd}^V$	$K_{11} = [\text{V}_{\text{Cd}}^-] \text{P}_{\text{Cd}} n^{-1}$	$8 \cdot 10^{11}$	2,08
VI	$\text{CdTe} + e^- \Leftrightarrow \text{Te}_i^- + \text{Cd}^V$	$K_{12} = [\text{Te}_i^-] \text{P}_{\text{Cd}} n^{-1}$	$4 \cdot 10^7$	1,19
VII	$\text{Cl}_{\text{Te}}^+ + \text{V}_{\text{Cd}}^{2-} \Leftrightarrow (\text{Cl}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^- \equiv \text{A}_{\text{Cl}}^-$	$K_{13} = [\text{A}_{\text{Cl}}^-] [\text{Cl}_{\text{Te}}^+]^{-1} [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]^{-1}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0,97
VIII	$\text{Te}_i^- + \text{V}_{\text{Cd}}^{2-} \Leftrightarrow \text{Te}_{\text{Cd}}^{2+} + 5e^-$	$K_{14} = [\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}] n^5 [\text{Te}_i^-]^{-1} [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{82}$	3,76
IX	$[\text{A}_{\text{Cl}}^-] + [\text{Cl}_{\text{Te}}^+] = \text{Cl}_{\text{tot}}$			
X	$n + [\text{V}_{\text{Cd}}^-] + 2[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] + [\text{Te}_i^-] + [\text{A}_{\text{Cl}}^-] = p + 2[\text{Cd}_i^{2+}] + 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + [\text{Cl}_{\text{Te}}^+] + 2[\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}]$			

$$[\text{V}_{\text{Cd}}^-] = K_{11} \cdot n / \text{P}_{\text{Cd}}; \quad (1)$$

$$[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] = K_{10} \cdot n^2 / \text{P}_{\text{Cd}}; \quad (2)$$

$$[\text{Te}_i^-] = K_{12} \cdot n / \text{P}_{\text{Cd}}; \quad (3)$$

$$[\text{Cd}_i^{2+}] = K_9 \cdot \text{P}_{\text{Cd}} / n^2; \quad (4)$$

$$[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] = K_8 \cdot \text{P}_{\text{Cd}} / n^2; \quad (5)$$

$$[\text{A}_{\text{Cl}}^-] = K_{10} K_{13} \text{Cl}_{\text{tot}} n^2 / (\text{P}_{\text{Cd}} + K_{10} K_{13} n^2); \quad (6)$$

$$[\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}] = K_{10} K_{12} K_{14} / \text{P}_{\text{Cd}} n^2. \quad (7)$$

Вирази для концентрації дефектів (1)-(7) з урахуванням умов матеріального балансу і повної електронейтральності (IX, X, табл.) дають можливість записати рівняння для визначення концентрації електронів n:

$$\text{An}^6 + \text{Bn}^5 + \text{Cn}^4 + \text{Fn}^3 - \text{Ln}^2 - \text{Mn} - \text{N} = 0. \quad (8)$$

Тут

$$\text{A} = 2K_{10}^2 K_{13} \text{P}_{\text{Cd}},$$

$$\text{B} = K_{10} K_{13} \text{P}_{\text{Cd}} (K_{11} + K_{12} + \text{P}_{\text{Cd}}),$$

$$\text{C} = K_{10} \text{P}_{\text{Cd}}^2 (K_{13} \text{Cl}_{\text{tot}} + 2),$$

$$\text{F} = \text{P}_{\text{Cd}}^2 (K_{11} + K_{12} + \text{P}_{\text{Cd}} - K_1 K_{10} K_{13}), \quad (9)$$

$$\text{L} = 2K_{10} K_{13} (\text{P}_{\text{Cd}}^3 (K_8 + K_9) +$$

$$+ K_{10} K_{12} K_{14}) + \text{P}_{\text{Cd}}^3 \text{Cl}_{\text{tot}},$$

$$\text{M} = K_1 \text{P}_{\text{Cd}}^3$$

$$\text{N} = (2\text{P}_{\text{Cd}}^4 (K_8 + K_9) + 2K_{10} K_{12} K_{14} \text{P}_{\text{Cd}}).$$

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

$$n_x = n - K_1 / n. \quad (10)$$

За умови, що термодинамічний n-p-перехід настає при $n = p$, з рівняння електронейтральності (табл. X)

одержимо вираз для парціального тиску кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічним n-p-переходам:

$$\text{AP}_{\text{Cd}}^4 + \text{BP}_{\text{Cd}}^3 - \text{CP}_{\text{Cd}}^2 - \text{FP}_{\text{Cd}} + \text{L} = 0. \quad (11)$$

Тут

$$\text{A} = 2(K_8 + K_9);$$

$$\text{B} = 2K_1 K_{10} K_{13} (K_8 + K_9) + \text{Cl}_{\text{tot}} K_1;$$

$$\text{C} = K_1^2 K_{10} (\text{Cl}_{\text{tot}} K_{13} + 2) + K_1^{3/2} (K_{11} + K_{12}); \quad (12)$$

$$\text{F} = K_1^{5/2} K_{10} K_{13} (K_{11} + K_{12}) +$$

$$+ 2K_{10} (K_1^3 K_{10} K_{13} - K_{12} K_{14})$$

$$\text{L} = 2K_1 K_{10}^2 K_{12} K_{13} K_{14}$$

Числові значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій I-VI взяті з [4], а ентальпію

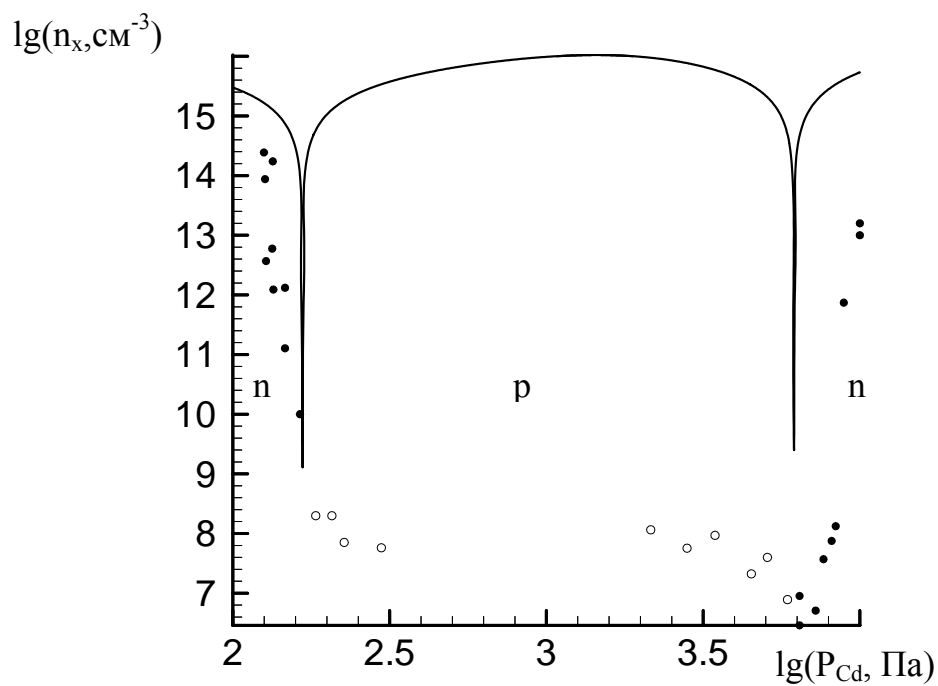


Рис. 1. Концентрація вільних носіїв заряду в кристалах CdTe:Cl в залежності від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} при температурі відпалу $T = 1173$ К. Експеримент [2, 3]: темні точки \bullet – n, світлі точки \circ – p). Суцільна лінія – розрахунок згідно (8)-(10). Концентрація хлору $Cl_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

утворення антиструктурного дефекта $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ – з [2], комплексу $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}\text{Cl}_{\text{Te}}^+)^-$ – з [5]. Передекспоненційні множники K_{13}^0 і K_{14}^0 знайшли як підгоночні параметри при апроксимації рівнянням (8) експериментальних точок (рис. 1).

IV. Обговорення результатів

Результати розрахунку, отримані на основі теоретичних моделей і експериментальні дані, наведені на рис. 1, 2. Із графіків видно, що при відпалі кристалів CdTe:Cl змінюються не тільки холлівська концентрація вільних носіїв заряду, але і тип провідності. Як видно з рис. 1 при низькому значенні парціального тиску пари кадмію ($P_{\text{Cd}} \sim 10^2$ Па) кристали мають n-тип провідності. Із збільшенням P_{Cd} концентрація електронів n зменшується і при тиску P_{Cd1}^* настає термодинамічний n-p-перехід. Відпал кристалів при парціальному тиску пари кадмію в межах від P_{Cd1}^* до P_{Cd2}^* дає діркову провідність. При тиску P_{Cd2}^* тип провідності міняється знову на електронний і концентрація електронів різко зростає. Зазначимо, що для одержання низьких значень парціального тиску пари кадмію відпал проводять в парі телуру.

Електронний тип провідності при низьких значеннях парціального тиску пари кадмію можна пояснити за рахунок утворення антиструктурного дефекта $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ за реакцією VIII (рис. 2, крива 1). Відомо, що при високих температурах концентрація Te_i приймає великі значення $\geq 10^{16}$ см⁻³. Займаючи тетраедричне міжвузля, Te_i має високу зовнішню релаксацію і буде притягуватися до областей, де напруги кристалічної ґратки можуть бути усунені, тобто в області високої концентрації V_{Cd} , в яких відбувається релаксація і зсув сусідніх атомів. Це сприяє утворенню антиструктурного дефекта Te_{Cd} [2].

Збільшення парціального тиску пари кадмію призводить до зменшення концентрації $[\text{Te}_i]$, що зміщує ліво рівновагу реакції VIII і в результаті чого концентрація антиструктурного дефекта $[\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}]$ падає, причому більш стрімко ніж зменшується концентрація $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$. Тому концентрація електронів n зменшується і при тиску P_{Cd1}^* настає p-тип провідності,

який визначається в основному вакансіями у катіонній підґратці $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$. Відносна сталість концентрації вільних носіїв заряду при подальшому зростанні парціального тиску пари кадмію пов'язана із самокомпенсацією Cl_{Te}^+ вакансіями $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$. Подальше зменшення концентрації вакансій кадмію $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$, обумовлене ростом парціального тиску пари кадмію, призводить до p-n-переходу і росту концентрації електронів n.

V. Висновки

На основі квазіхімічного моделювання високотемпературної рівноваги дефектів при відпалі кристалів CdTe:Cl описано утворення подвійного термодинамічного n-p-переходу з врахуванням антиструктурного дефекту Te_{Cd} . Знайдено константи рівноваги утворення комплексів $(\text{Cl}_{\text{Te}}\text{V}_{\text{Cd}})$ і антиструктурних дефектів Te_{Cd} . Одержано аналітичний вираз для визначення парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному n-p-переходу, а також вирази для визначення концентрацій акцепторних комплексів $[(\text{Cl}_{\text{Te}}\text{V}_{\text{Cd}})^-]$ і антиструктурних дефектів $[\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}]$.

Розраховані барична залежність концентрацій носіїв струму і переважаючих атомних дефектів.

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

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;

А.М. Дмитрів – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] Физика и химия соединений A^2B^6 / Перев. под ред. С.А. Медведева, Мир, М. (1970).
- [2] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. Самокомпенсация в CdTe<Cl> в условиях фазового равновесия кристалл-пар кадмия (теллура) // *ФТП*, **32**(2), сс. 159-163 (1998).
- [3] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. Антиструктурные дефекты Te_{Cd} в кристаллах CdTe // *Письма в ЖТФ*, **23**(4), сс. 30-34 (1997).
- [4] П.М. Фочук, О.О. Коров'янко, О.Е. Панчук. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 475-480 (2001).
- [5] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев. О взаимодействии примесей и дефектов решетки в кристаллах CdTe, легированных хлором // *ФТП*, **10**(1), сс. 162-(1976).

D.M. Freik, V.V. Prokopiv, U.M. Pysklynetsj, A.M. Dmytriv

Double Thermodynamics n-p-Junction on Cadmium Telluride Crystals, Doped by Chlorine

*Physical-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

By methods of modeling quasichemical reactions of defect formation on cadmium telluride crystals, doped by chlorine at their high-temperature annealing on pair of components (Cd, Te) the formation of double thermodynamics n-p-junction is describe. Analytics expression for calculated partial pressure of cadmium pair P_{Cd}^* , which correspond to thermodynamics n-p-junction is receive. The formation of two junction is explain by formation of antistructural defect Te_{Cd} . Equilibrium constants of $(Cl_{Te}V_{Cd})$ complexes formation and antistructural defects Te_{Cd} were define. It is determine the condition of formation material of the n- and p-types of conductivity with known carriers concentration.