

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  $\gamma$ -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	$K^0$ , ( $\text{см}^{-3}$ , Па)	$\Delta H$ , еВ
I	$0 \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_1 = np$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50
II	$\text{Cd}^V \Leftrightarrow \text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + \text{V}_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] P_{\text{Cd}}^{-1} n^2$	$3 \cdot 10^{52}$	1,47
III	$\text{Cd}^V \Leftrightarrow \text{Cd}_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [\text{Cd}_i^{2+}] n^2 P_{\text{Cd}}^{-1}$	$8 \cdot 10^{55}$	2,09
IV	$\text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + 2e^- \Leftrightarrow \text{V}_{\text{Cd}}^{2-} + \text{Cd}^V$	$K_{10} = [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] P_{\text{Cd}} n^{-2}$	$1 \cdot 10^{-7}$	1,14
V	$\text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + e^- \Leftrightarrow \text{V}_{\text{Cd}}^- + \text{Cd}^V$	$K_{11} = [\text{V}_{\text{Cd}}^-] P_{\text{Cd}} n^{-1}$	$8 \cdot 10^{11}$	2,08
VI	$\text{CdTe} + e^- \Leftrightarrow \text{Te}_i^- + \text{Cd}^V$	$K_{12} = [\text{Te}_i^-] P_{\text{Cd}} n^{-1}$	$4 \cdot 10^7$	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	$n + [\text{V}_{\text{Cd}}^-] + 2[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] + [\text{Te}_i^-] + [\text{A}_{\text{Cl}}^-] = p + 2[\text{Cd}_i^{2+}] + 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + [\text{Cl}_{\text{Te}}^+] + 2[\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}]$			

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$M = K_1 P_{\text{Cd}}^3$$

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

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  $P_{\text{Cd}}^*$ , що відповідає термодинамічним n-p-переходам:

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

Тут

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

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

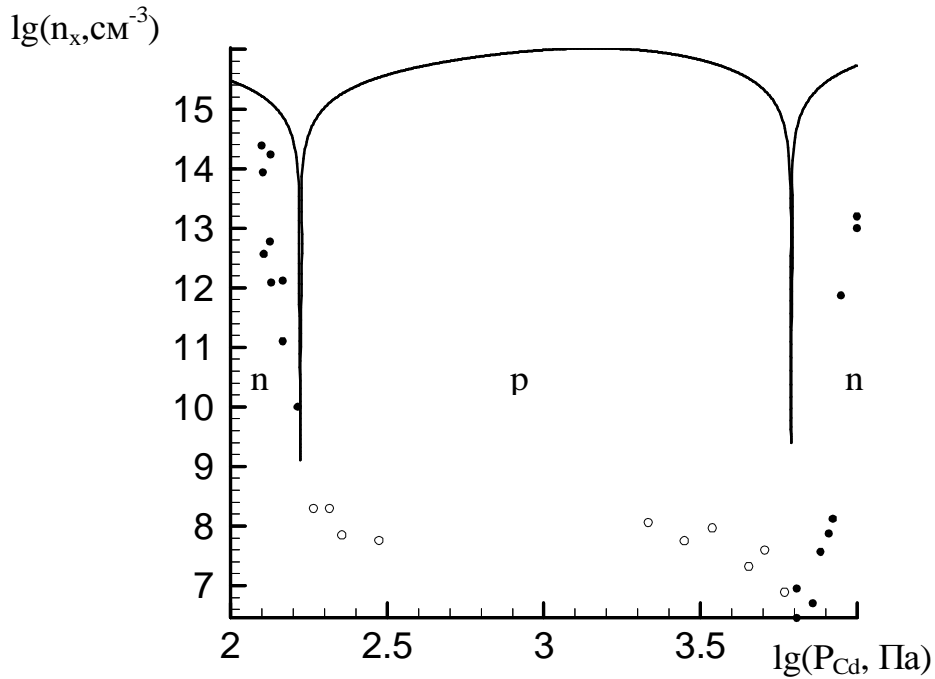
$$C = K_1^2 K_{10} (\text{Cl}_{\text{tot}} K_{13} + 2) + K_1^{3/2} (K_{11} + K_{12}); \quad (12)$$

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

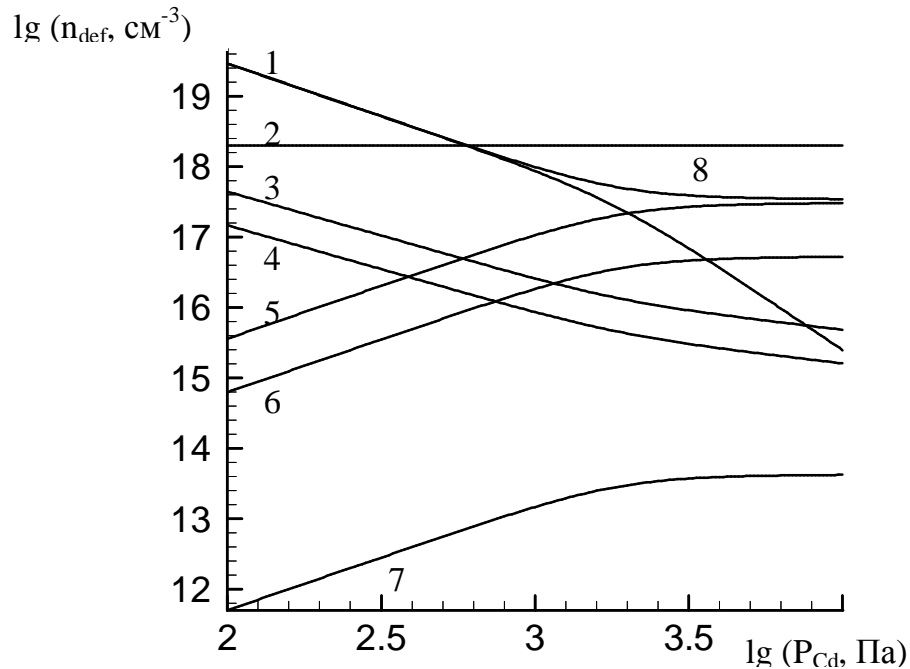
$$+ 2K_{10} (K_1^3 K_{10} K_{13} - K_{12} K_{14})$$

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

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  $Cl_{tot} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .



**Рис. 2.** Залежність розрахованих згідно (1)-(7) значень концентрації точкових дефектів від парціального тиску пари кадмію у кристалах CdTe:Cl: 1 –  $[Te_{Cd}^{2+}]$ ; 2 –  $[A_{Cl}^-]$ ; 3 –  $[V_{Cd}^-]$ ; 4 –  $[Te_i^-]$ ; 5 –  $[Cd_i^{2+}]$ ; 6 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ; 7 –  $[Cl_{Te}^+]$ ; 8 –  $[V_{Cd}^{2-}]$ .

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  $\text{CdTe}:\text{Cl}$  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  $P_{\text{Cd}}$  концентрація електронів n зменшується і при тиску  $P_{\text{Cd1}}^*$  настає термодинамічний n-p-перехід. Відпал кристалів при парціальному тиску пари кадмію в межах від  $P_{\text{Cd1}}^*$  до  $P_{\text{Cd2}}^*$  дає діркову провідність. При тиску  $P_{\text{Cd2}}^*$  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  $\text{Te}_i$  приймає великі значення  $\geq 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Займаючи тетраедричне міжвузля,  $\text{Te}_i$  має високу зовнішню релаксацію і буде притягуватися до областей, де напруги кристалічної ґратки можуть бути усунені, тобто в області високої концентрації  $\text{V}_{\text{Cd}}$ , в яких відбувається релаксація і зсув сусідніх атомів. Це сприяє утворенню антиструктурного дефекта  $\text{Te}_{\text{Cd}}$  [2].

Збільшення парціального тиску пари кадмію призводить до зменшення концентрації  $[\text{Te}_i]$ , що зміщує вліво 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 зменшу-

ється і при тиску  $P_{\text{Cd1}}^*$  настає р-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  $\text{Cl}_{\text{Te}}^+$  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  $\text{CdTe}:\text{Cl}$  описано утворення подвійного термодинамічного n-p-переходу з врахуванням антиструктурного дефекту  $\text{Te}_{\text{Cd}}$ . Знайдено константи рівноваги утворення комплексів  $(\text{Cl}_{\text{Te}}\text{V}_{\text{Cd}})$  і антиструктурних дефектів  $\text{Te}_{\text{Cd}}$ . Одержано аналітичний вираз для визначення парціального тиску пари кадмію  $P_{\text{Cd}}^*$ , що відповідає термодинамічному n-p-переходу, а також вирази для визначення концентрацій акцепторних комплексів  $[(\text{Cl}_{\text{Te}}^+\text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$  і антиструктурних дефектів  $[\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}]$ .

Розраховані барична залежність концентрацій носіїв струму і переважаючих атомних дефектів.

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

*Д.М. Фреїк – д.х.н., професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедрою 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  $\text{A}^2\text{B}^6$  / Перев. под ред. С.А. Медведева, Мир, М. (1970).
- [2] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. Самокомпенсация в  $\text{CdTe}:\text{Cl}$  в условиях фазового равновесия кристалл-пар кадмия (теллура) // *ФТП*, **32**(2), сс. 159-163 (1998).
- [3] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. Антиструктурные дефекты  $\text{Te}_{\text{Cd}}$  в кристаллах  $\text{CdTe}$  // *Письма в ЖТФ*, **23**(4), сс. 30-34 (1997).
- [4] П.М. Фочук, О.О. Коров'яноко, О.Е. Панчук. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в  $\text{CdTe}$  // *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  $\text{CdTe}$ , 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.