

УДК 535.37

В.П. Махній<sup>1</sup>, Т.М. Мазур<sup>2</sup>, М.М. Березовський<sup>1</sup>, О.В. Кінзерська<sup>1</sup>, В.В. Прокопів<sup>2</sup>

## Діркова провідність тонких шарів кадмій телуриду з домішками Li та Ca

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 58000,  
м. Чернівці, Україна

<sup>2</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, 76018,  
м. Івано-Франківськ, Україна, e-mail: tetyana.m.mazur@gmail.com

Низькотемпературним відпалом підкладок n-CdTe у водяних суспензіях солей LiNO<sub>3</sub> та Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> створені шари р-типу провідності. Оціночна концентрація вільних дірок в дифузійних шарах при 300 К становить (5-50)·10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>.

**Ключові слова:** кадмій телурид, провідність, ізовалентна домішка, точкові дефекти, енергія іонізації.

Стаття поступила до редакції 16.09.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### Вступ

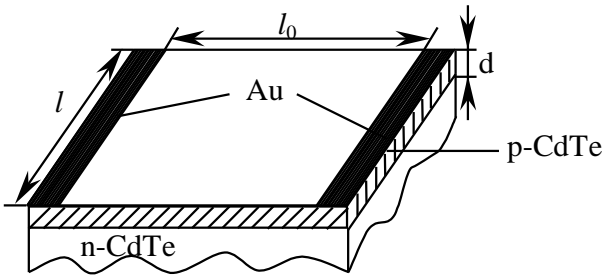
Незважаючи на те, що кадмій телурид володіє біполярною провідністю, отримання низькоомних кристалів або і-шарів р-типу продовжує залишатися актуальним завданням [1, 2]. Це обумовлено потребою в р-п-переходах з малим послідовним опором, а також проблемою створення низькоомних омичних контактів до високоомного р-CdTe. Крім того, тонкі плівки р-CdTe є перспективними для створення фотоелементів на основі гетероструктур CdS/CdTe, ITO/CdTe і т.п. [3]. Проте, незважаючи на ряд переваг тонкоплівкових варіантів приладів в порівнянні з кристалічними, до теперішнього часу, на жаль, відсутні відтворювані технології синтезу тонких плівок CdTe на чужорідних підкладках з необхідними параметрами.

З врахуванням викладеного в якості підкладок доцільніше використовувати монокристалічний кадмій телурид, методи вирощування якого розроблені досить добре [1, 2]. При виборі ж способу і режимів створення на таких підкладках шарів з дірковою провідністю необхідно дотримуватися умов, які не викликають зміни основних параметрів базового матеріалу. Такою, зокрема, може виявитися технологія введення легуючої домішки з водяної суспензії її солей, яка була успішно реалізована авторами [4] для отримання діркової провідності  $\sigma \approx 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при 300 К з використанням солі Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

У даній роботі описаний спосіб використаний для легування CdTe іншими домішками, в якості яких обрані Li та Ca.

### I. Взірці та методи досліджень

Базовими підкладками служили пластинки розміром 4×4×1 мм<sup>3</sup>, які вирізалися з об'ємного кристалу CdTe. В області кімнатних температур взірці володіли електронною провідністю величиною  $\sigma_n \approx 0,05 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Перед легуванням пластинки проходили механічне і хімічне полірування в розчині K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub> = 4:20:10 та ретельне відмивання в дистильованій воді. В результаті цих обробок поверхня підкладок візуально сприймається дзеркальною, без будь-яких помітних механічних пошкоджень. В результаті кип'ятіння підкладок у водяних суспензіях LiNO<sub>3</sub> і Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> їх поверхневі шари змінюють електронну провідність на діркову, що підтверджується зміною знаку термо-ЕРС. Після закінчення процесу дифузії, тривалість якого була обрана 30 хв, зразки 3-5 разів ретельно промивалися в кип'ячій дистильованій воді для видалення залишків солей. Схематичне зображення зразків, які пройшли стадію кип'ятіння наведено на рис. 1, причому дифузійний р-шар утворюється на всіх поверхнях підкладки.



**Рис. 1.** Схематичне зображення структури об'єктів дослідження.

На одну з великих сторін пластинки хімічним осадженням наносилися смужки золота, які служили омичними контактами до дифузійного шару. Лінійність вольтамперних характеристик (ВАХ) цих контактів підтверджує їх омичність, а також дірковий тип провідності отриманих шарів. Відзначимо, що аналогічні контакти до базових підкладок є нелінійними, що свідчить про наявність потенційного бар'єру між Au і n-CdTe. Енергії активації  $E_a$  електрично активних центрів легування Li і Ca шарів знаходилися з температурних залежностей опору  $R$  між двома омичними контактами. Температуру можна було змінювати в межах 300-480 К і підтримувати в процесі вимірювання ВАХ з точністю  $\pm 0,5$  К.

## II. Обговорення результатів досліджень

Для оцінки концентрації вільних дірок  $p_0$  і енергії йонізації  $E_a$  електрично активних центрів скористаємося відомим виразом для електропровідності

$$\sigma_p = e \cdot \mu_p \cdot p_0 \quad (1)$$

При цьому  $\sigma_p$  складним чином залежить від температури внаслідок різних законів зміни  $\mu_p(T)$  і  $p_0(T)$  які відповідно до [5] описуються виразами виду

$$\mu_p(T) \sim T^m \text{ і } p_0 \sim T^{3/2} \exp(-E_a / nkT). \quad (2)$$

Тут  $m$  залежить від механізму розсіювання носіїв і змінюється від  $-3/2$  до  $3/2$ , а  $n = 1$  або  $n = 2$  для сильно або слабокомпенсованого напівпровідника. Звернемо увагу на те, що на досвіді набагато простіше вимірювати опір шару  $R_p$ , вираз для якого включає  $\sigma_p$ , тобто

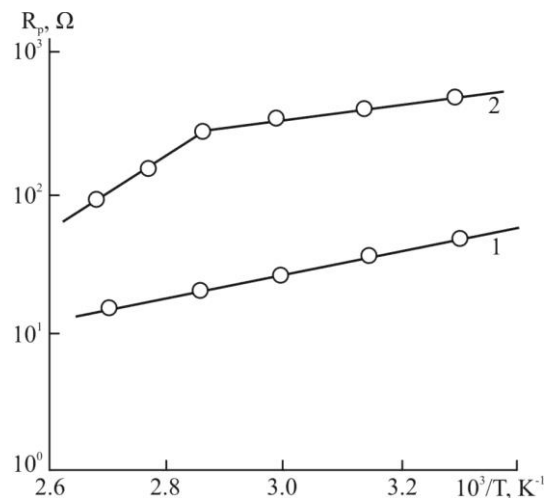
$$R_p = \frac{l_0}{\sigma_p \cdot S} = \frac{l_0}{\sigma_p \cdot l \cdot d} \quad (3)$$

Тут  $d$  – товщина дифузійного шару,  $l$  – ширина омичного Au-контакту,  $l_0$  – відстань між ними, рис. 1. Коректність вимірювання  $R_p$  обумовлена тим, що дифузійний  $p$ -шар ізольований від низькоомної  $n$ -підкладки високоомною  $i$ -областю,

яка їх електрично «розв'язує».

Енергію йонізації електрично активних центрів можна знайти із залежності  $R_p(T)$ , допустивши, що вона визначається, головним чином, експоненційним множником для  $p_0(T)$  у формулі (1). Це підтверджується даними рис. 2, з якого видно, що досліджувані залежності  $R_p(T)$  в координатах  $\ln R_p - 10^3/T$  являють собою прямі, енергетичний нахил яких збігається з  $E_a$ . Розрахункові значення енергій з урахуванням сильної компенсації становлять 120 меВ для шарів CdTe:Li та 100 меВ і 175 меВ для шарів CdTe:Ca відповідно. Для полегшення ідентифікації виявлених центрів проведемо якісний аналіз механізмів дефектоутворення для використовуваних домішок. При цьому слід врахувати як розміщення цих елементів в таблиці Менделєєва, так і їх атомів у кристалічній решітці CdTe. Крім того, Ca будучи елементом II групи відіграє в кадмій телуриді роль ізовалентної домішки (ІВД), яка на відміну від звичайної домішки типу Li не завжди утворює локальні рівні в забороненій зоні напівпровідника, проте може стимулювати генерацію власних точкових дефектів (ВТД) донорного або акцепторного типу [6]. У зв'язку з цим, участь цих двох представників I і II групи таблиці Менделєєва в процесах дефектоутворення CdTe вимагає більш детального розгляду для кожної із домішок.

Атоми Li, в принципі, можуть утворювати два типи рівнів (акцепторний і донорний) в залежності від позиції, яку займають в кристалічній ґратці CdTe. Перебуваючи у вузлах катіонної (кадмієвої) підґратки, літій утворює акцепторні центри з енергією йонізації  $\sim 70$  меВ [2], що не узгоджується з енергією  $E_a$ , знайденою із залежності,  $R_p(T)$ , крива 1 на рис. 2. У зв'язку з цим слід допустити, що діркова провідність шарів CdTe: Li обумовлена так званим А-центром, до складу якого входять



**Рис. 2.** Температурні залежності опору між двома омичними контактами для шарів CdTe: Li (1) і CdTe: Ca (2).

негативні двозарядні вакансії кадмію  $V_{Cd}''$  і невеликий донорний рівень, утворений міжвузловим атомом літію  $Li_i$  [2].

Для отримання ж в результаті ізовалентного легування Ca власних дефектів акцепторного типу (вакансій кадмію  $V_{Cd}$  і міжвузлового телуру  $Te_i$ ) необхідно, щоб ефективний заряд кадмій телуриду  $Q_{CdTe}^*$  був меншим від ефективного заряду сполуки, в які входять ІВД. Якщо вважати, що кальцій входить у вузли катіонної підґратки, то ефективний заряд сполуки CaTe буде більшим ніж CdTe, тобто  $Q_{CaTe}^* < Q_{CdTe}^*$ . (Відзначимо, що ефективні заряди розраховувалися за формулою Полінга з урахуванням електронегативності елементів Cd, Ca і Te [6]). При зазначеній нерівності ІВД сприяє генерації ВТД акцепторного типу, якими є  $V_{Cd}$  і  $Te_i$ . Разом з тим, і в цьому випадку енергії активації (крива 2 на рис. 2) не узгоджуються з енергіями іонізації зазначених центрів, що свідчить про більш складний ансамбль утворених ВТД. З'ясування ж причин цих розбіжностей, вимагають додаткових досліджень, зокрема, низькотемпературної люмінесценції, що виходить за рамки цієї роботи.

На закінчення оцінимо концентрацію вільних дірок в дифузійних шарах при кімнатних температурах, приймаючи товщину  $d = 10$  мкм для зразків обох типів. З огляду на типову рухливість дірок  $\mu_p \approx 50$  см<sup>2</sup>/В·с [2] отримаємо, що  $p_0$  в

отриманих шарах знаходиться в межах  $(5-50) \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Це досить високі значення, беручи до уваги аномально низьку ( $\sim 400$  К) температуру легування.

## Висновки

Таким чином, наведені результати переконливо свідчать про можливість отримання досить високої діркової провідності в CdTe шляхом низькотемпературного відпалу підкладок у водяній суспензії солей LiNO<sub>3</sub> і Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Подальші дослідження повинні бути спрямовані на розробку методів визначення товщини дифузійних шарів, а також встановлення складу точкових дефектів і їх основних параметрів.

**Махній В.П.** - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри оптики та видавничо-поліграфічної справи;

**Мазур Т.М.** - аспірант;

**Березовський М.М.** - кандидат фізико-математичних наук, старший співробітник кафедри оптики та видавничо-поліграфічної справи;

**Кінзерська О.В.** - кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;

**Прокопів В.В.** - професор, кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1]. Properties of narrowgap cadmium based compounds (INSPEC, The institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 1994).
- [2]. D. V. Korbutyak, S. V. Melnychuk, E. V. Korbut, M. M. Borysyuk, Cadmium telluride: impurity-defect states and detector properties (Ivan Fedorov, Kiev, 2000).
- [3]. K. Chopra, S. Das, Thin-film solar cells (MIR, Moscow, 1986).
- [4]. V. P. Makhniy, I. I. German, G. I. Bodyul, Method for obtaining Hd-conductive CdTe layers. Patent of Ukraine for Utility Model UA №107086, Byul. №10, 25.05.2015.
- [5]. I. V. Shalimova, Semiconductor Physics (Energoatom, Moscow, 1985).
- [6]. V. P. Makhniy, Physics and Chemistry of Point Defects in Semiconductors (Chernivtsi National University, Chernivtsi, 2014).

V.P. Makhniy<sup>1</sup>, T.M. Mazur<sup>2</sup>, M.M. Berezovsky<sup>1</sup>, O.V. Kinzerska<sup>1</sup>, V.V. Prokopiv<sup>2</sup>

## Hole Conductivity of Thin Layers of Cadmium Telluride with Li and Ca Impurities

<sup>1</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University 2, Kotsyubinsky Str., Chernivtsi., 58000, Ukraine

<sup>2</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: [tetyana.m.mazur@gmail.com](mailto:tetyana.m.mazur@gmail.com)

Low-temperature annealing of n-CdTe substrates in aqueous suspensions of LiNO<sub>3</sub> and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> salts created p-conductivity layers. The estimated concentration of free holes in diffusion layers at 300K is  $(5-50) \cdot 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>.

**Keywords:** cadmium telluride, conductivity, isovalent impurity, point defects, ionization energy.