

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, І.В. Горічок

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ n-p-ПЕРЕХІД У КРИСТАЛАХ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ, ЛЕГОВАНИХ ІНДІЄМ

На основі квазіхімічного моделювання високотемпературної рівноваги дефектів при відпалі кристалів телуриду кадмію, легованих індієм, одержано аналітичний вираз для визначення парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному n-p-переходу. Побудовані фазові діаграми рівноваги телуриду кадмію, легованого індієм, визначені умови формування матеріалу n- і p-типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму.

Вступ

Кристали $CdTe$, вирощені по методу Бріджмена, як правило, мають дірковий тип провідності. Для одержання n- $CdTe$ проводять легування. Однією з домішок, яка найкраще надається до цього є індії.

Не дивлячись на значну кількість робіт з дослідження поведінки

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду кадмію, легованих індієм, та їх константи рівноваги

$$K = K^0 \exp(-DH / kT) [8].$$

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

цієї домішки у *CdTe* [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 в області близькій до термодинамічного *n-p*-переходу. Умови при яких змінюється тип провідності у нелегованому телуриді кадмію досліджувався у роботі [9]. Метою даної роботи є дослідження з позицій квазіхімічних підходів впливу технологічних факторів на електричні параметри *CdTe*, легованого індієм, зокрема, умов при яких відбувається термодинамічний *n-p*-перехід.

Квазіхімічні рівняння утворення атомних дефектів

Рівноважний стан дефектної підсистеми у кристалах телуриду кадмію, легованих індієм, при їх термічному відпалі у парі кадмію можна описати такими квазіхімічними рівняннями (див.таб.)

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

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

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

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

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

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

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

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

Вирази для концентрації дефектів (1) - (7) з урахуванням умови повної електронейтральності (IX, табл.) дають можливість записати рівняння для визначення концентрації електронів *n*:

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

Тут

$$\begin{aligned} A &= 2K_{10}^2 K_{13}; \\ B &= K_{10} K_{13} (K_{11} + K_{12} + P_{Cd}); \\ C &= K_{10} P_{Cd} (K_{13} In_{tot} + 2); \\ F &= P_{Cd} (K_{11} + K_{12} - K_1 K_{10} K_{13} + P_{Cd}); \\ L &= P_{Cd}^2 (2K_{10} K_{13} (K_8 + K_9) + In_{tot}); \end{aligned} \quad (9)$$

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

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

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

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

Оскільки термодинамічний n - p -перехід настає за умови $n = p$, то на основі рівняння електронейтральності (8) одержимо вираз для парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному n - p -переходу:

$$AP_{Cd}^{*3} + BP_{Cd}^{*2} - CP_{Cd}^* - F = 0. \quad (8')$$

Тут

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

$$B = K_1(2K_{10}K_{13}(K_8 + K_9) + In_{tot}); \quad (9)$$

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

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

I. Обговорення результатів

Результати розрахунку залежності концентрації дефектів згідно співвідношень (1) - (7) та носіїв струму (10) від температури відпалу T і парціального тиску пари кадмію P_{Cd} при заданому значенні концентрації індію In_{tot} відповідно наведені на рис. 1, 2. Із графіків видно, що при відпалі кристалів $CdTe : In$ змінюються 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 (рис. 1). Температура відпалу T впливає у протилежному напрямку на зміну холлівської концентрації носіїв струму (рис. 2). При низьких температурах відпалу T одержуємо матеріал n -типу провідності. Із підвищенням T спочатку відбувається зменшення концентрації електронів, настання n - p -переходу, а потім подальше зростання концентрації дірок (рис. 2). Підвищення температури відпалу призводить до того, що термодинамічний n - p -перехід відбувається при більш високих значеннях парціального тиску

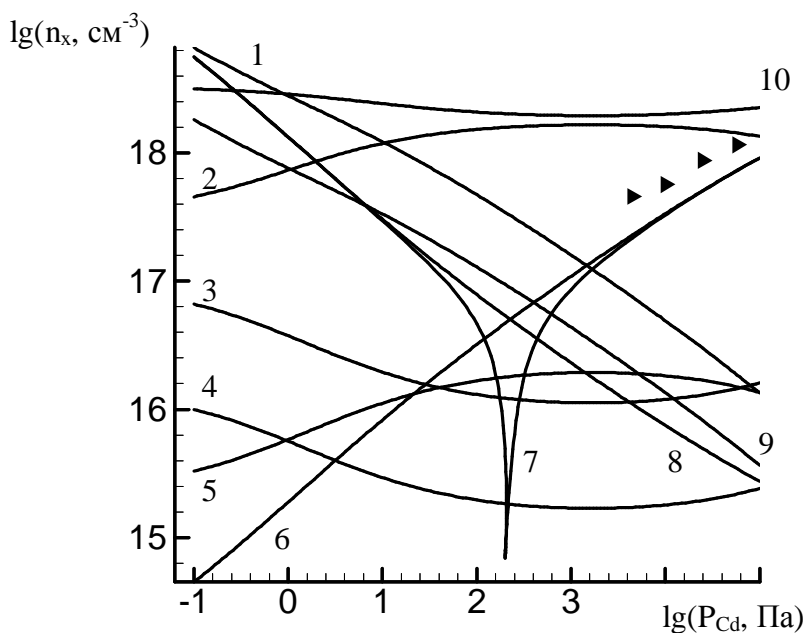


Рис.1. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів у кристалах CdTe:In від парціального тиску пари кадмію: 1 – $[V_{Cd}^-]$; 2 – $[A_{In}^-]$; 3 – $[Cd_i^{2+}]$; 4 – $[V_{Te}^{2+}]$; 5 – $[V_{Cd}^{2-}]$; 6 – n ; 7 – n_x ; 8 – p ; 9 – $[Te_i^-]$; 10 – $[In_{Cd}^+]$; ▲ – експеримент [8]. Концентрація індію $In_{tot} = 3.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, температура відпалу $T = 1073 \text{ К}$.

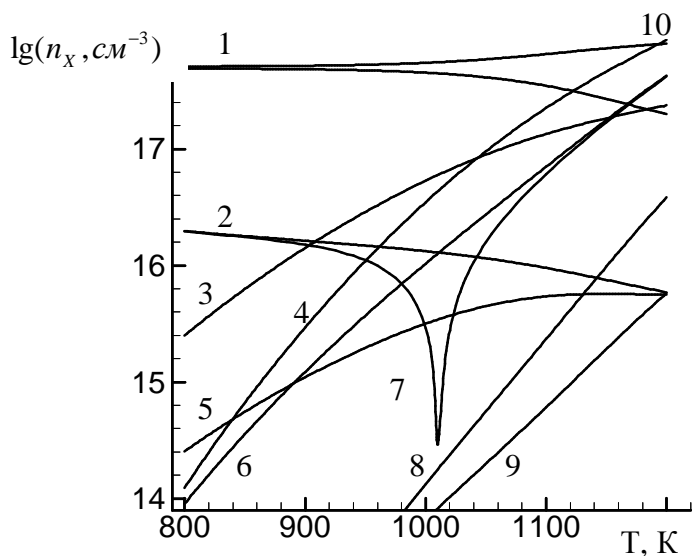


Рис.2. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів у CdTe:In від температури відпалу: 1 – $[A_{In}^-]$; 2 – n ; 3 – $[Te_i^-]$; 4 – $[V_{Cd}^-]$; 5 – $[V_{Cd}^{2-}]$; 6 – p ; 7 – N_x ; 8 – $[Cd_i^{2+}]$; 9 – $[V_{Te}^{2+}]$; 10 – $[In_{Cd}^+]$. Концентрація індію $In_{tot} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, парціальний тиск пари кадмію $P_{Cd} = 10 \text{ Па}$.

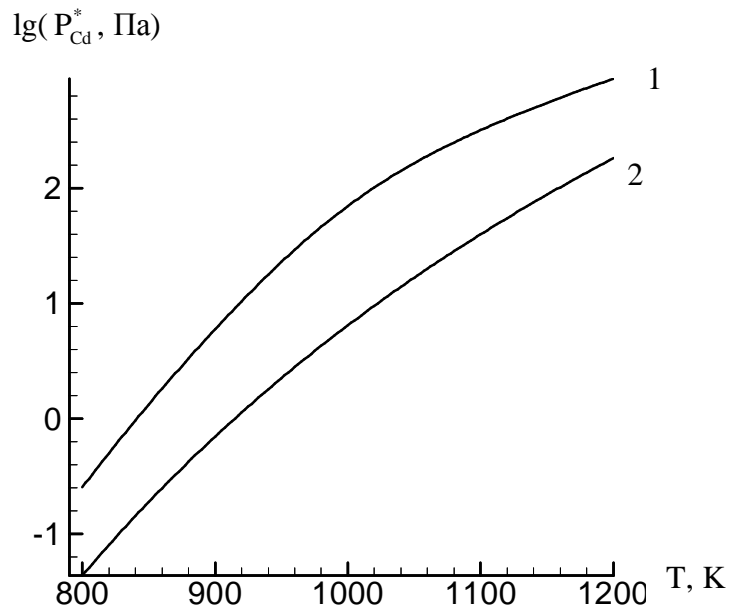


Рис.3. Залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному *n-p*-переходу, у кристалах *CdTe:In* від температури відпалу при різних концентраціях індію In_{tot} , $см^{-3}$: 1 – 10^{16} ; 2 – 10^{18} .

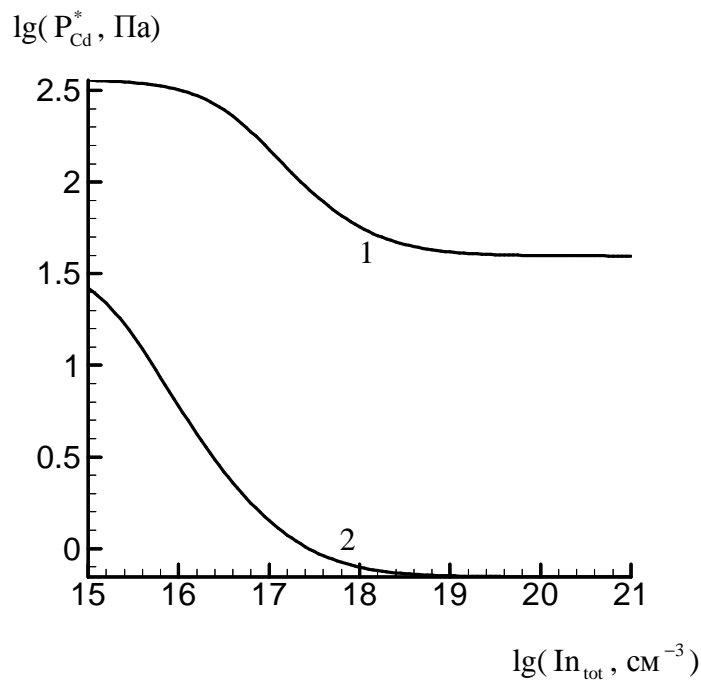


Рис.4. Залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному *n-p*-переходу, у кристалах *CdTe:In* від вмісту індію для різних температур відпалу T , K : 1 – 1100; 2 – 900.

пари кадмію P_{Cd}^* (рис. 3). Збільшення вмісту індію зміщує *n-p*-

перехід у область нижчих значень парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* і вищих значень температур відпалу T (рис. 3-8).

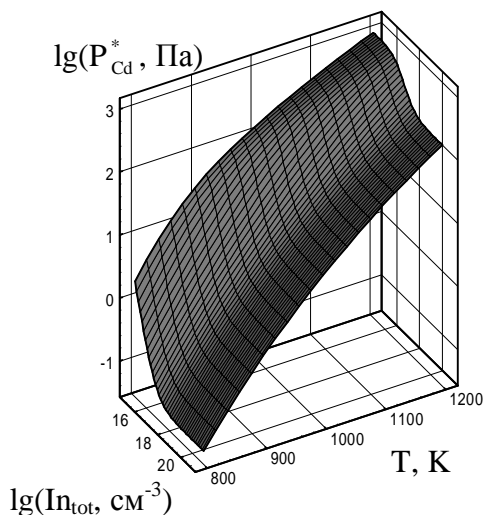


Рис.5. Просторова залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному n-p-переходу, у кристалах CdTe:In від вмісту індію та температури відпалу.

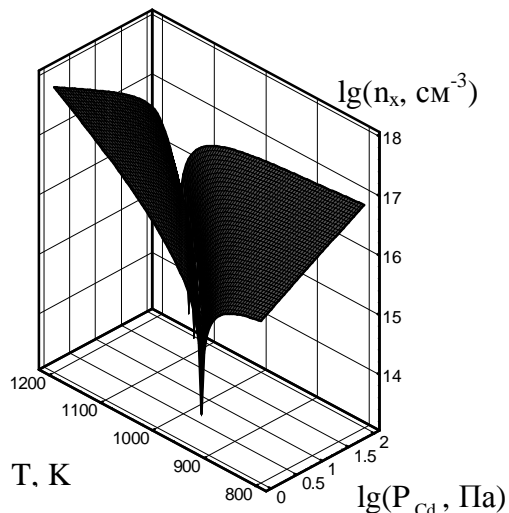


Рис.6. Розрахункова просторова фазова n_x - P_{Cd} - T -діаграма рівноваги CdTe:In ($In_{tot} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

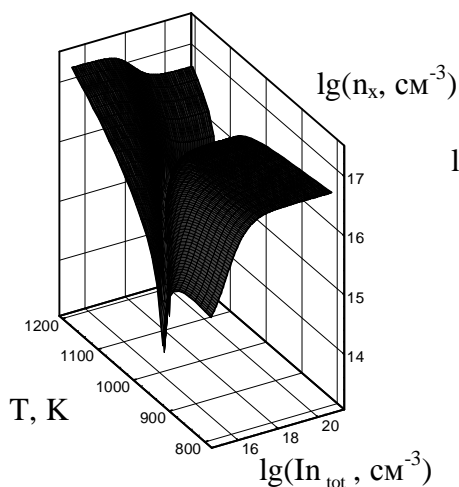


Рис.7. Розрахункова просторова фазова n_x - In_{tot} - T -діаграма рівноваги CdTe:In ($P_{Cd} = 50 \text{ Па}$).

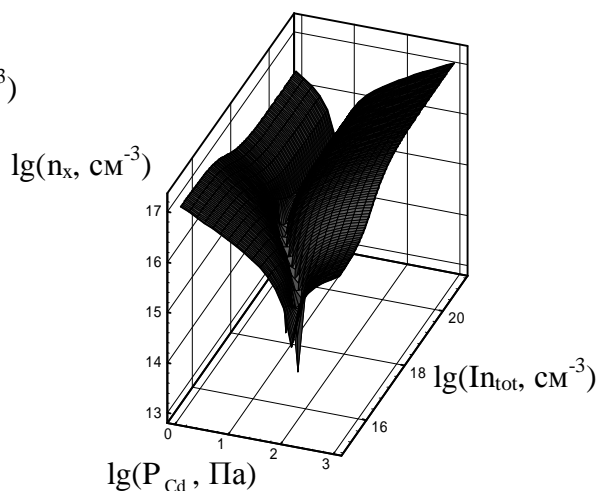


Рис.8. Розрахункова просторова фазова n_x - P_{Cd} - In_{tot} -діаграма рівноваги CdTe:In ($T = 1000\text{K}$).

Висновки

1. На основі квазіхімічного моделювання високотемпературної рівноваги дефектів при відпалі кристалів телуриду кадмію, легованих індієм, одержано аналітичний вираз для визначення парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному $n-p$ -переходу.
2. Розрахована залежність P_{Cd}^* від температури відпалу та вмісту індію.
3. Побудовані просторові фазові діаграми рівноваги $CdTe:In$, що дозволяють знаходити значення технологічних факторів процесу відпалу кристалів (температура відпалу T , парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} , концентрація домішки In_{tot}) для формування матеріалу n - p -типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму.

On the basis of quasichemistry the modeling of high-temperature balance of defects at annealing of Cadmium Telluride crystals, doped by Indium, the analytical expression for definition of partial pressure of Cadmium pair P_{Cd}^ , are received which correspond to thermodynamic $n-p$ -transition. The phase diagrams of Cadmium Telluride balance, doped by Indium is constructed, the conditions of formation of a material n - or p -type conductivity with the given concentration of current carriers are determined*

- [1]. Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
- [2]. П.И. Фейчук, О.Э. Панчук, А.В. Савицкий. Дефектная структура CdTe, легированного In // Легирование полупроводников. – М.: Наука, 1982. – С. 72-75.
- [3]. О.Э. Панчук, П.И. Фейчук, Л.П. Щербак. Электропроводность CdTe, легированного индием, при высоких температурах // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т.19. – №3. – С. 362 – 365.
- [4]. О.Э. Панчук, П.И. Фейчук, И.Э. Панчук. Исследование системы CdTe-In // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т.9. – №8. – С. 1437-1439.
- [5]. П.И. Фейчук, О.Э. Панчук, Л.П. Щербак. Диффузия In и отклонение от стехиометрии в CdTe // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1979. – Т.15. – №10. – С. 1762-1765.
- [6]. P. Fochuk, O. Korovjanko, O. Panchuk. High-temperature point defect equilibrium in CdTe modelling // J. Cryst. Growth. – 1999. – V.197. – P. 603-606.
- [7]. P. Fochuk, O. Korovjanko, I. Turkevych, O. Panchuk, P. Siffert. Defekt chemistry in CdTe<In> crystals // J. Cryst. Growth. – 1999. – V.207. – P. 273-277.
- [8]. П.М. Фочук, О.О. Коров'янюк, О.Е. Панчук. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №3. – С. 475-480.
- [9]. Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець. Термодинамічний $n-p$ -перехід у кристалах телуриду кадмію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3. – №1. – С. 58-62.