

©2014 р. В.П. Махній, Г.І.Бодюл, І.І.Герман, М.Ф.Павлюк\*

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

\*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ

## ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНИХ ДОМІШОК Ва ТА Са НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ

Шляхом низькотемпературного відпалу підкладинок *n*-CdTe у розчинах солей BaNO<sub>3</sub> і CaNO<sub>3</sub> створено шари *p*-типу провідності. Встановлено, що ізовалентні домішки Ва і Са стимулюють генерацію власних точкових дефектів акцепторного типу, енергії іонізації яких складають 40, 100 і 175 меВ. Оціночна концентрація вільних дірок у дифузійних шарах при 300 К становить  $(5-10)10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

**Ключові слова:** легування, дифузійні шари, телурид кадмію.

Низькотемпературным отжигом подложек *n*-CdTe в растворах солей BaNO<sub>3</sub> и CaNO<sub>3</sub> изготовлены слои *p*-типа проводимости. Установлено, что изовалентные примеси Ва и Са стимулируют генерацию собственных точечных дефектов акцепторного типа, энергии ионизации которых составляют 40, 100 и 175 мэВ. Оценочная концентрация свободных дырок в диффузионных слоях при 300 К составляет  $(5-10) 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

**Ключевые слова:** легирование, диффузионные слои, теллурид кадмия.

Were created layers of *p*-type conductivity based on *n*-CdTe. Established that isovalent impurities Ва and Са stimulate the generation of intrinsic point defects acceptor type. Енергія іонізації становить 40, 100 і 175 меВ. The estimated concentration of free holes in the diffusion layers at 300 К is  $(5-10) 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

**Keywords:** doping, diffusion layers, cadmium telluride.

Перспективність телуриду кадмію для створення різноманітних приладів функціональної електроніки стимулює дослідження, які спрямовані на вирішення низки актуальних технологічних задач. У першу чергу це стосується проблеми отримання об'ємних кристалів або шарів CdTe з високою дірковою провідністю, які є невід'ємною частиною випрямляючих структур з *p-n*-переходом. Зауважимо також, що на даний час відсутня надійна відтворювана технологія створення омичних контактів з малим питомим опором до *p*-CdTe. Аналіз літератури засвідчує, що типові акцепторні домішки мають низькі розчинність і коефіцієнти дифузії навіть при високих температурах, а також достатньо великі енергії іонізації [1].

У зв'язку з цим актуальною задачею є пошук шляхів підвищення діркової провідності телуриду кадмію, одним з яких може бути легування матеріалу ізовалентними домішками (ІВД). Вони, не завжди утворюють локальні рівні у забороненій зоні напівпро-

відника, однак, можуть стимулювати генерацію власних точкових дефектів (ВТД) донорного або акцепторного типу. Останнє визначається співвідношенням кристалохімічних параметрів ізовалентної домішки та атома кристалічної ґратки, якого вона заміщає [2]. Крім того, ІВД повинна мати високу розчинність у матриці, оскільки концентрація генерованих ВТД не може перевищувати концентрацію домішки [3]. У даній роботі робиться спроба досягнення високої діркової провідності телуриду кадмію шляхом коректного вибору типу ІВД і технології її введення.

Для отримання внаслідок ізовалентного легування ВТД акцепторного типу потрібно вибрати ІВД з врахуванням того в якій підґратці відбувається заміщення. При цьому згідно теорії необхідно, щоб ефективний заряд телуриду кадмію  $Q_{\text{CdTe}}^*$  був меншим від ефективного заряду бінарної сполуки (*D*·Te чи Cd·*D*), до якої входять ізовалентна

Таблиця 1. Кристалохімічні параметри деяких елементів II і VI груп.

елемент	Be	Mg	Ca	Zn	Cd	Ba	Hg	O	S	Se	Te
$X$	1,5	1,2	1,0	1,6	1,7	0,9	1,9	3,5	2,5	2,4	2,1
$r_{\text{ков}}, \text{Å}$	0,96	1,38	1,74	1,27	1,43	1,97	1,45	0,74	1,04	1,17	1,37

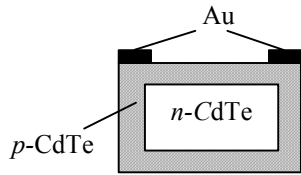


Рис. 1. Структура зразків n-CdTe з дифузійним р-шаром.

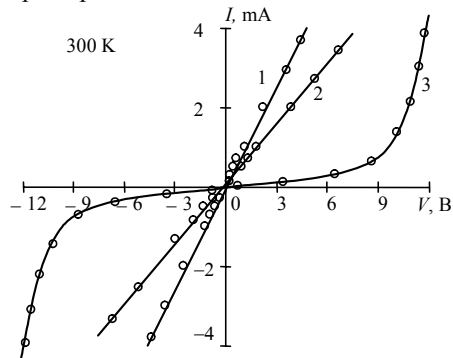


Рис. 2. Залежність  $I(V)$  між двома Au-контактами нанесеними на шари CdTe:Ba (1) і CdTe:Ca (2) та базові підкладки CdTe (3).

домішка  $D$  [3]. Зауважимо, що нерівності  $Q_{\text{CdTe}}^* < Q_{\text{DTe}}^*$  і  $Q_{\text{CdTe}}^* < Q_{\text{CdD}}^*$  справедливі при виконанні відповідних нерівностей електронегативностей  $X$  елементів нових сполук, тобто  $X_{\text{Cd}} > X_{\text{D}}$  і  $X_{\text{Te}} > X_{\text{D}}$ . Останнє впливає з виразу Полінга, який для бінарної сполуки  $AB$  має вигляд [2]

$$Q_{AB}^* = C_0 \left[ 1 - \exp\left(\frac{X_A - X_B}{2}\right)^2 \right], \quad (1)$$

де  $C_0$  – число пар зв'язків на атом. Для тетраедричної конфігурації, до якої відноситься і CdTe,  $C_0=4$ . Електронегативності Cd, Te та інших елементів II і VI груп таблиці Менделєєва, які можуть виступати в ролі ІВД наведено в таблиці 1.

Аналіз даних таблиці приводить до висновку, що нерівність  $X_{\text{Te}} > X_{\text{D}}$  взагалі не виконується, а  $X_{\text{Cd}} > X_{\text{D}}$  справедлива для всіх елементів II групи за винятком Hg. Натомість найбільш сильна остання нерівність виконується для Ва і Са, які власне, і були вибрані для легування телуриду кадмію.

Базовими підкладами слугували пластинки типорозміром  $4 \times 4 \times 1$  мм<sup>3</sup>, які вирізнялись з об'ємного кристалу CdTe. При кім-

натних температурах зразки мали електронну провідність величиною  $\sigma_n \approx 20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Перед легуванням пластинки проходили поетапні механічне і хімічне полірування, у результаті яких поверхня була дзеркальною. Легування здійснювалось шляхом кип'ятіння підкладок у водних суспензіях солей  $\text{CaNO}_3$  або  $\text{BaNO}_3$ , у результаті чого їх поверхневі шари змінюють електронну провідність на діркову, про що свідчить знак термо-ерс. Схематичне зображення зразків, пройшовших стадію обробки, наведено на рис.1, причому дифузійний шар утворюється на всіх поверхнях підкладки.

На одну з більших сторін пластини наносились смужки хімічного осажденного золота, які слугували омичними контактами до дифузійного шару. Лінійність вольтамперних характеристик (ВАХ) цих контактів підтверджує їх омичність, а також дірковий тип провідності отриманих шарів, криві 1 і 2 на рис.2. В той же час аналогічні контакти до базових підкладок n-CdTe є суто нелінійними(крива 3 на рис.2), що свідчить про наявність потенціального бар'єра між Au і телуридом кадмію. Струм при цьому контролюється обернено зміщеним контактом, причому вигляд ВАХ залишається незмінним при зміні полярності прикладеної напруги.

Для визначення деяких важливих параметрів отриманих шарів, зокрема, глибини залягання електрично активних рівнів  $E_a$  і концентрації вільних дірок  $p_0$ , необхідно знати абсолютні значення їх питомого опору  $\rho_p$  або провідності  $\sigma_p$ , які зв'язані простим співвідношенням

$$\rho_p^{-1} = \sigma_p = e \mu_p p_0. \quad (2)$$

Зауважимо, що рухливість  $\mu_p$  і концентрація дірок самі змінюються з температурою за відповідними законами [4].

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

Тут  $m$  змінюється від  $-3/2$  до  $3/2$  залежно від механізму розсіяння, а  $n=1$  або 2 для си-

льно- або слабокомпенсованого напівпровідника відповідно. Звернено увагу на те, що на досліді простіше вимірювати опір шару  $R_p$ , з якого потім легко розрахувати  $\rho_p$  (або  $\sigma_p$ ) за виразом

$$\rho_p = R_p \frac{S}{l} = R_p \frac{I_0 d}{l}; R_p d, \quad (4)$$

де  $l$  і  $d$  – довжина і товщина дифузійного шару а  $l_0$  – ширина золотого контакту, яка у нашому випадку співпадає з  $l$ . Коректність вимірювань  $R_p$  обумовлено тим, що дифузійний р-шар ізольований від низькоомної п-підкладки високоомною і-областю, яка їх електрично розв'язує.

Енергію іонізації електрично активних центрів можна знайти використовуючи вирази (2) і (4) допустивши, що  $\sigma_p(T)$  визначається, головним чином, експоненціальним множником. Це підтверджується даними рис.3, з якого видно, що експериментальні залежності  $R_p(T)$  координатах  $\ln R_p - 10^3/T$  являють собою прямі, нахил яких відповідає  $E_a$ . Розраховані значення енергій активації з врахуванням сильної компенсації р-шару становлять  $\sim 40$  мВ для CdTe:Ba та 100 мВ і 175 мВ для CdTe:Ca відповідно.

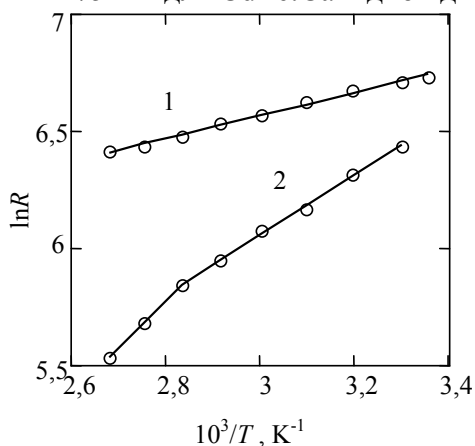


Рис. 3. Температурні залежності опору шарів CdTe:Ba (1) і CdTe:Ca (2).

На завершення оцінимо концентрацію вільних дірок у дифузійних шарах при кімнатних температурах. Якщо прийняти товщину шарів з домішками Ba і Ca однаковими і такою, що не перевищує 10 мкм, то отримаємо з (4) для  $\rho_p$  значення 1 Ом·см і 2 Ом·см відповідно. Враховуючи типову рухливість дірок, яка у p-CdTe складає  $\sim 50$  см<sup>2</sup>/В·с, от-

римуємо що їх концентрація у дифузійних шарах знаходиться у межах  $(5-10)10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Це є досить високими значеннями, зважаючи на аномально низьку ( $\sim 400$  К) температуру легування

Зауважимо, що висока діркова провідність шарів викликана саме дифузією легуючих домішок, а не утворенням нової хімічної сполуки p-типу внаслідок відпалу, що підтверджується наступними експериментальними фактами. Перший з них полягає в ідентичності диференціальних спектрів оптичного відбивання шарів і підкладок, що свідчить про їх однакову ширину забороненої зони. По-друге, результати рентгенофлуоресцентного аналізу вказують на високу концентрацію домішок  $N_{дом}$  у легуваних шарах, яка досягає  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>, однак суттєво перевищує максимальну концентрацію рівноважних дірок ( $\sim 10^{17}$  см<sup>-3</sup>). Така велика різниця  $N_{дом}-p_0$  свідчить з одного боку про те, що легуючі атоми можуть входити не тільки в катіонні вузли, а з іншого – про більш складний ансамбль утворених ВТД, до складу якого можуть входити не лише  $V_{Cd}$  і  $Te_i$ , але й інші центри. Крім того, приведені значення  $p_0$  мають оціночний характер внаслідок невизначеності товщини шару, що потребує окремих досліджень.

Отже, наведені результати переконливо свідчать про можливість отримання високої діркової провідності в CdTe ізовалентними домішками II групи. Подальші дослідження мають бути спрямовані на розробку методу визначення товщини дифузійних шарів, а також на встановлення складу дефектів та їх основних параметрів.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Properties of narrowgap cadmium based compounds. INSPEC, the Institution of Electrical Engineers. – London: United Kingdom, 1994. – 597 с.
2. Махній В.П., Раранський М.Д. Точкові дефекти в алмазоподібних напівпровідниках. – Чернівці: Рута, 2002. – 112с.
3. Махній В.П., Раранський М.Д. Фізично-хімічні основи створення та аналізу точкових дефектів у напівпровідниках. – Чернівці: Рута, 2003. – 135с.
4. Шалимова К.В. Фізика полупроводников. – М.: Энергоатомизда, 1985. – 392с.