

УДК 621.315.592:535

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

Донорна і акцепторна дія талію у кристалах CdTe:Tl

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: freik@pu.if.ua

За умови донорної дії талію у CdTe при низьких концентраціях носіїв струму ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) і акцепторної при високих ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) пояснено експериментальні залежності n_x від температури відпалу та парціального тиску пари кадмію. Розраховано залежність концентрації дефектів та реалізацію n-p-переходу у кристалах CdTe:Tl від технологічних факторів.

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

Стаття постуила до редакції: 12.11.2003; прийнята до друку 18.12.2003.

I. Вступ

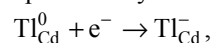
Телурид кадмію привертає увагу дослідників у зв'язку із можливостями його використання в областях нелінійної оптики, радіаційної дозиметрії, оптоелектроніки [1]. Він характеризується широким комплексом фізико-хімічних властивостей: великий атомний номер та ширина забороненої зони; можливість отримання матеріалу як n- так і р-типу провідності; широкий діапазон значень питомого опору; високе пропускання в ІЧ-області та ін. Легування матеріалу власними компонентами та домішковими атомами дозволяє модифікувати властивості сполуки у певному напрямку і отримувати матеріал з потрібними характеристиками та структурною досконалістю.

Талій – одна з домішок, поведінка якої в CdTe чітко не з'ясована, що, очевидно, пов'язано із складністю технологічного процесу легування та невеликою розчинністю домішки. Температурні залежності розчинності талію в CdTe [2] носять ретроградний характер з максимальними значеннями $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $P_{\text{Cd, min}}$ і $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $P_{\text{Cd, max}}$ ($T = 1173^\circ\text{K}$). Зменшення P_{Cd} підвищує розчинність талію у всьому температурному діапазоні, що свідчить про утворення твердих розчинів заміщення у підгратці кадмію.

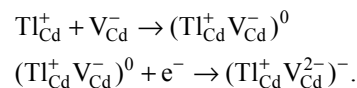
При легуванні телуриду кадмію домішками III групи Періодичної системи (In, Ga, Al) одержують матеріал електронної провідності. Можна було б чекати донорної дії і талію в CdTe. Але, як показує аналіз наведених нижче джерел, ще і тепер залишаються дискусійними питання природи і зарядового стану талію у підгратці кадмію. Так, в роботі Кисельової із співробітниками [3] вказано про

одержання, при легуванні талієм, матеріалу n- і р-типу провідності. На думку Уолта [4], талій може проявляти амфотерні властивості, може бути як донорною, так і акцепторною домішкою, будучи в моновалентному стані. На основі аналізу ЕПР кристалів системи CdTe:Tl, вирощених методом Бріджмена, зроблено припущення про утворення центра $\text{Tl}_{\text{Cd}}^{2+}$ [5].

Зменшення концентрації електронів у порівнянні з нелегованим матеріалом, встановлене в [6] при вимірюваннях провідності CdTe:Tl як функції парціального тиску парів кадмію P_{Cd} при температурах $973\text{-}1173^\circ\text{K}$, свідчить, на думку авторів, про наявність в кристалі акцепторів. І такими акцепторними центрами можуть виступати як



так і асоціати



Також були проведені вимірювання електричних характеристик кристалів CdTe:Tl при кімнатних температурах. В усіх випадках одержували достатньо високоомний матеріал діркової провідності.

Іншого характеру дані одержані в [7] при високотемпературних вимірюваннях ефекту Холла для зразків CdTe:Tl. Порівняння експериментальних кривих із залежностями для нелегованого CdTe показує, що введення Tl дещо підвищує концентрацію електронів. Це свідчить, що атоми Tl в CdTe чинять донорну дію, тобто проявляють валентний стан (III).

На основі запропонованих моделей дефектної підсистеми матеріалу як в [2], так і в [7] з допомогою

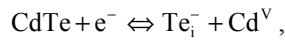
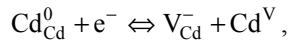
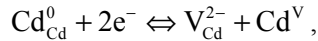
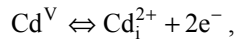
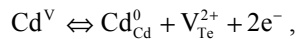
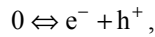
методу апроксимації побудовані лише залежності концентрацій дефектів та вільних носіїв заряду від активності домішки. Апроксимаційні діаграми є наближеними і неповно описують дефектний стан кристалів, зокрема на межі областей апроксимації. Крім того, на даний момент існує достатньо багато експериментального матеріалу, який ще не мав відповідного теоретичного пояснення.

У даній роботі за теорією квазіхімічних реакцій дефектоутворення Крегера [8] на основі розв'язання повного рівняння електронейтральності проведено аналіз дефектної підсистеми CdTe:TI.

II. Квазіхімічний аналіз

Для аналізу дефектного стану CdTe:TI розглянуто дві моделі, в яких припускалося, що домішка чинить або донорну, або акцепторну дію.

Високотемпературну рівновагу дефектів матеріалу при їх термічному відпалі описано наступними квазіхімічними реакціями (індекс V – пара; Cd_{Cd} – атоми кадмію у вузлі; Cd_i, Te_i – міжвузлові атоми кадмію і телуру відповідно; V_{Cd}, V_{Te} – вакансії в обох підгратках; e⁻ – електрони; h⁺ – дірки; -, + – знаки заряду):



$$K_i = np; \quad (1)$$

$$K_{V_{Te}2} = [V_{Te}^{2+}]P_{Cd}^{-1}n^2; \quad (2)$$

$$K_{Cd_i2} = [Cd_i^{2+}]n^2P_{Cd}^{-1}; \quad (3)$$

$$K_{V_{Cd}2} = [V_{Cd}^{2-}]P_{Cd}n^{-2}; \quad (4)$$

$$K_{V_{Cd}1} = [V_{Cd}^-]P_{Cd}n^{-1}; \quad (5)$$

$$K_{Te_i1} = [Te_i^-]P_{Cd}n^{-1}. \quad (6)$$

Система одержаних рівнянь дає можливість визначити концентрацію дефектів через константи рівноваги квазіхімічних реакцій $K = K_0 \cdot \exp(-\Delta H / kT)$ (таблиця), парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} та концентрацію домішки TI_{tot} :

$$[V_{Cd}^-] = K_{V_{Cd}1} \cdot n / P_{Cd}; \quad (7)$$

$$[V_{Cd}^{2-}] = K_{V_{Cd}2} \cdot n^2 / P_{Cd}; \quad (8)$$

$$[Te_i^-] = K_{Te_i1} \cdot n / P_{Cd}; \quad (9)$$

$$[Cd_i^{2+}] = K_{Cd_i2} \cdot P_{Cd} / n^2; \quad (10)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K_{V_{Te}2} \cdot P_{Cd} / n^2. \quad (11)$$

Рівняння електронейтральності матеріалу:

$$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] \pm TI_{tot} = p + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}]. \quad (12)$$

В рівнянні електронейтральності концентрація талію TI_{tot} береться із знаком “+” у випадку акцепторної дії домішки і “-” коли талій виступає донором. На основі співвідношень (7-11) та умови електронейтральності (12) знайдено рівняння для

визначення концентрації носіїв заряду електронів:

$$A \cdot n^4 + B \cdot n^3 \pm C \cdot n^2 - D \cdot n - E = 0. \quad (13)$$

Тут

$$\begin{aligned} A &= 2 \cdot K_{V_{Cd}2}; \\ B &= K_{V_{Cd}1} + K_{Te_i1} + P_{Cd}; \\ C &= TI_{tot} \cdot P_{Cd}; \\ D &= K_i \cdot P_{Cd}; \\ E &= 2 \cdot P_{Cd}^2 \cdot (K_{Cd_i2} + K_{V_{Te}2}); \end{aligned} \quad (14)$$

Знак “+” перед коефіцієнтом C у випадку акцепторної дії домішки і “-” коли талій виступає донором.

Розрахована і експериментальна холлівська концентрація пов'язані співвідношенням:

$$n_x = n - p = n - K_i n^{-1}. \quad (15)$$

Тиск пари кадмію, при якому відбувається перехід з p- до n-типу провідності, знайдено з умови $n = p$:

$$A \cdot P_{Cd}^{*2} \pm B \cdot P_{Cd}^* - C = 0. \quad (16)$$

Тут

$$\begin{aligned} A &= 2 \cdot (K_{Cd_i2} + K_{V_{Te}2}); \\ B &= K_i \cdot TI_{tot}; \\ C &= 2 \cdot K_{V_{Cd}2} \cdot K_i^2 + (K_{V_{Cd}1} + K_{Te_i1}) \cdot K_i^{3/2}, \end{aligned} \quad (17)$$

“+” – акцепторна дія домішки;

“-” – донорна дія домішки.

III. Обговорення результатів

Результати розрахунків, проведених на основі співвідношень (14-17) представлені на рисунках 1-6. При концентраціях домішки талію порядку $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ модель дефектної підсистеми з

Таблиця

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій

$K = K_0 \cdot \exp(-\Delta H / kT)$ у CdTe [9]

Константи	K_0 (см^{-3} , Па)	ΔH (еВ)
K_i	$5 \cdot 10^{39}$	1,50
$K_{V_{Te}2}$	$3 \cdot 10^{52}$	1,47
K_{Cd_i2}	$8 \cdot 10^{55}$	2,09
$K_{V_{Cd}2}$	$1 \cdot 10^{-7}$	1,14
$K_{V_{Cd}1}$	$8 \cdot 10^{11}$	2,08
K_{Te_i1}	$4 \cdot 10^7$	1,19

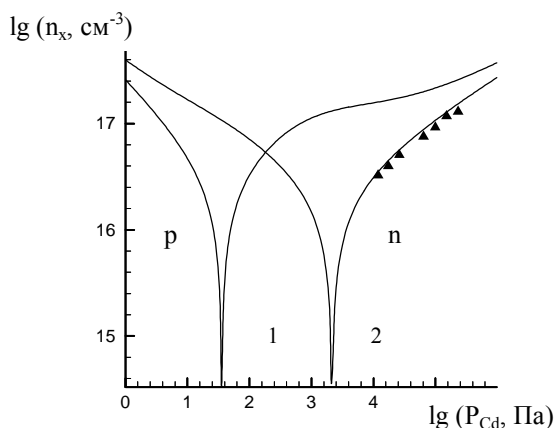


Рис. 1. Холлівська концентрація носіїв заряду як функція парціального тиску пари кадмію у кристалах CdTe:Тl: 1 – донорна дія домішки; 2 – акцепторна дія домішки. Температура відпалу $T = 1073$ К, концентрація талію $Tl_{tot} = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Суцільні лінії – розрахунок, ▲ – експеримент [6].

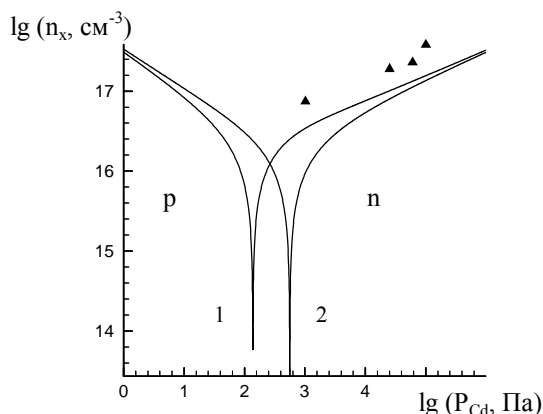


Рис. 2. Холлівська концентрація носіїв заряду як функція парціального тиску пари кадмію у кристалах CdTe:Тl: 1 – донорна дія домішки; 2 – акцепторна дія домішки. Температура відпалу $T = 1073$ К, концентрація талію $Tl_{tot} = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Суцільні лінії – розрахунок, ▲ – експеримент [7].

врахуванням акцепторної дії домішки у CdTe адекватно описує експеримент (рис. 1, крива 2), тоді як донорна дія домішкових центрів талію цього не забезпечує (рис. 1, крива 1). Протилежний результат отримуємо при концентраціях талію $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Саме розрахунок на основі припущення про донорний вплив домішкових атомів у сполучі значно краще корелює з експериментальними точками (рис. 2, крива 1).

Характер кривих холлівської концентрації вільних носіїв заряду (рис. 1, 2) пояснюється залежностями концентрації точкових дефектів у матеріалі (рис. 3, 4). У всьому діапазоні

технологічних факторів (тиск пари кадмію P_{Cd} , температура відпалу T та концентрація домішки Tl_{tot}) можна виділити три області із переважанням різного виду та зарядового стану точкових дефектів. У випадку акцепторної дії талію області I і II відповідає простір під поверхнею P_{Cd}^* , а III – над поверхнею P_{Cd}^* , причому область II безпосередньо прилягає до цієї поверхні (рис. 5). Діркова провідність при низьких P_{Cd} (рис. 3) зумовлена як однократно іонізованими вакансіями кадмію V_{Cd}^- (область I), так і домішковими

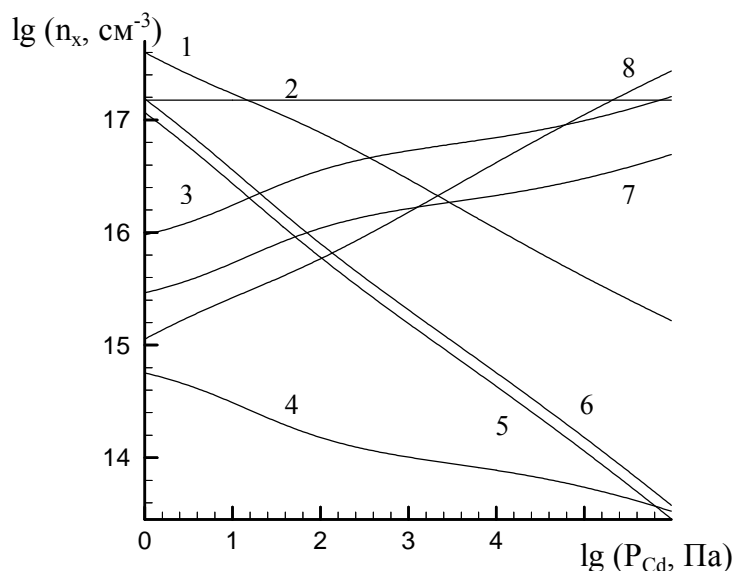


Рис. 3. Залежність концентрації точкових дефектів у кристалах CdTe:Тl (акцепторна дія домішки) від парціального тиску пари кадмію: 1 – p , 2 – $[Tl_{Cd}^-]$, 3 – $[Cd_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 5 – $[Te_i^-]$, 6 – $[V_{Cd}^-]$, 7 – $[V_{Te}^{2+}]$, 8 – n . Температура відпалу $T = 1073$ К, концентрація талію $Tl_{tot} = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

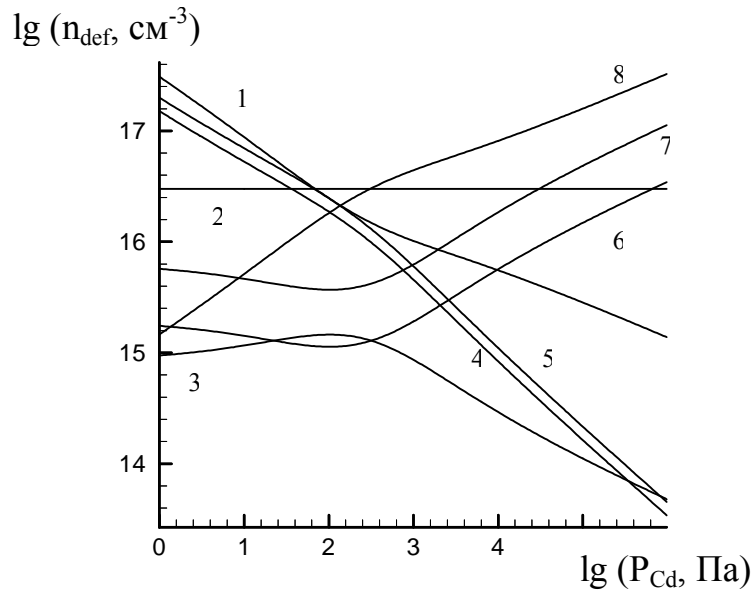


Рис. 4. Залежність концентрації точкових дефектів у кристалах CdTe:Тl (донорна дія домішки) від парціального тиску пари кадмію: 1 – р, 2 – $[Ti_{Cd}^+]$, 3 – $[V_{Cd}^-]$, 4 – $[Te_i^-]$, 5 – $[V_{Cd}^-]$, 6 – $[V_{Te}^{2+}]$, 7 – $[Cd_i^{2+}]$, 8 – n. Температура відпалу $T = 1073$ К, концентрація талію $Tl_{tot} = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

центрами Tl_{Cd}^- (область II), n-тип провідності матеріалу дають донорні власні дефекти Cd_i^{2+} (область III). У випадку донорної дії талію на відміну від акцепторної область II буде розміщуватися безпосередньо над поверхнею P_{Cd}^* (рис. 6). Оскільки з ростом парціального тиску пари кадмію концентрації акцепторних власних точкових дефектів різко падають, то при врахуванні донорного впливу домішки у вузькій області значень P_{Cd} домінуюча роль належить центрам Tl_{Cd}^+ , які будуть відповідальними за n-тип провідності матеріалу в цьому проміжку (область

II).

Підвищення температури відпалу зміщує термодинамічний n-p-перехід у область вищих значень парціальних тисків пари кадмію у зв'язку із ростом концентрацій вакансій кадмію V_{Cd} (рис. 5, 6). Збільшення вмісту домішки призводить до того, що інверсія типу провідності відбувається при більш високих P_{Cd} у випадку акцепторної дії атомів талію, а при врахуванні їх донорної природи – при нижчих значеннях парціального тиску пари кадмію.

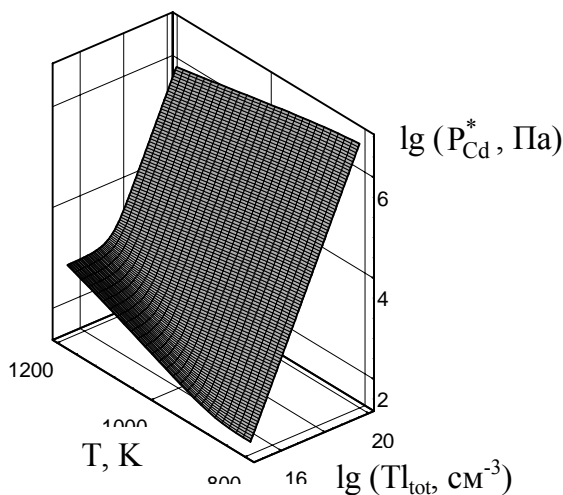


Рис. 5. Просторова залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному n-p-переходу, у кристалах CdTe:Тl від вмісту талію (акцепторна дія домішки) Tl_{tot} та температури відпалу T .

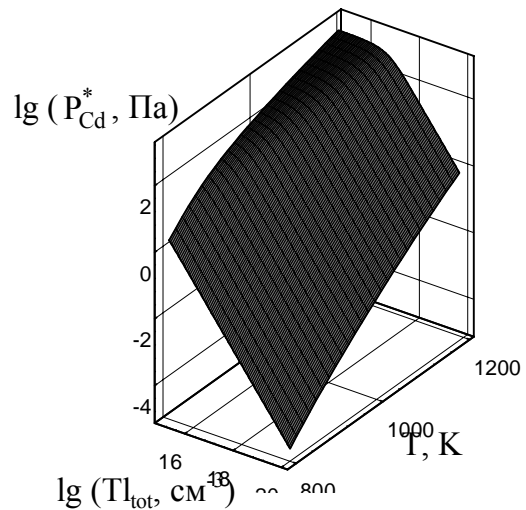


Рис. 6. Просторова залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному n-p-переходу, у кристалах CdTe:Тl від вмісту талію (донорна дія домішки) Tl_{tot} та температури відпалу T .

IV. Висновки

1. Показано, що при концентраціях $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ талій поводить себе як точковий дефект донорного типу. Для узгодження із експериментальними даними при вмісті домішкових цетрів $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ слід враховувати їх акцепторну дію в матеріалі.
2. Знайдено залежності концентрації дефектів і вільних носіїв заряду від температури відпалу та парціального тиску пари кадмію.
3. Визначено умови отримання матеріалу n- і p-

типу провідності.

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.

- [1] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисик. *Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості*. Іван Федоров, К. 198 с (2000).
- [2] П.И. Фейчук. *Исследование механизма внедрения примесей элементов III группы в CdTe*. Автореф. дис. ... к.х.н., Черновцы, 20 с (1980).
- [3] П.К. Киселева, Б.Т. Коломиец. О роли примесей во внутреннем фотоэффекте в CdTe и ZnTe. – В кн.: *Фотоэлектрические и оптические свойства в полупроводниках*. Изд-во АН УССР, К. сс. 99-106 (1959).
- [4] F.V. Wald, R.O. Bell. A study of solution (THM) grown Tl-doped CdTe // *Rev. Phys. Appl.*, **12**(2), pp. 203-204 (1977).
- [5] R.C. Du Varney, A.K. Garrison. Electron paramagnetic resonance of divalent thallium in cadmium telluride // *Phys. Rev. B*, **12**(1), p. 10 (1975).
- [6] Е.С. Никонюк, О.Э. Панчук, П.И. Фейчук, Н.И. Кучма, Л.П. Щербак. Электрическая активность таллия в CdTe // *Изв АН СССР Неорган материалы*, **22**(10), сс. 1646-1650 (1986).
- [7] О.О. Коров'яно. *Квазіхімічні реакції між дефектами в CdTe, легованому металами III А-підгрупи*. Дис. ... к. х. н., Чернівці, 165 с (2003).
- [8] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. 554 с (1972).
- [9] П.М. Фочук, О.О. Коров'яно, О.Е. Панчук. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 475-480 (2001).

D.M. Freik, V.V. Prpkopiv, U.M. Pysklynetsj, M.I. Beley

Donor and Acceptor Influence of Thallium on CdTe:Tl Crystals

'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

At the both of donor influence of thallium on CdTe at the low carrier concentration ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) and acceptor influence of thallium at the high concentration ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) the experimental dependence of n_x us annealing temperature and partial pressure of cadmium vapor are explain. The dependence of defect concentration and realization of n-p-junction on CdTe:Tl crystals from technology factors are calculation.