

В.В. Прокопів¹, Б.С. Дзундза^{1,2}, С.В. Шарин¹, Т.М. Мазур¹,
Л.В. Туровська³, О.М. Матківський¹

Електричні властивості тонких плівок кадмій телуриду, легованих кальцієм та літієм

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, Україна,
bohdan.dzundza@pnu.edu.ua

²Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

³Івано-Франківський національний медичний університет, Івано-Франківськ, Україна

Описано методику отримання тонких шарів кадмій телуриду р-типу провідності шляхом хімічного легування поверхні кристалів кадмій телуриду кальцієм або літієм.

Досліджено залежності електричних властивостей одержаних плівок від технологічних факторів їх отримання. Визначено провідність легованого шару, швидкість та глибину дифузії.

Ключові слова: кадмій телурид, провідність, концентрація, точкові дефекти, кальцій, літій.

Подано до редакції 28.04.2019; прийнято до друку 15.06.2020.

Вступ

На даний час одним з найбільш перспективних матеріалів для виготовлення фотоелементів є телурид кадмію [1]. Як правило, товщина шару напівпровідника, яка поглинає світло, становить всього від 1 до 3 мкм. Тому актуальним завданням напівпровідникового матеріалознавства залишається отримання і-шарів кадмій телуриду р-типу провідності. У зв'язку з цим важливим є пошук технологій створення на базових кристалах CdTe тонких приповерхневих шарів з новими властивостями, не впливаючи при цьому на основні параметри базового матеріалу.

В роботі описано методику отримання тонких шарів кадмій телурид р-типу провідності шляхом хімічного легування поверхні кристалів кадмій телуриду кальцієм та літієм.

Досліджено профіль розподілу концентрації Ca і Li за товщиною та залежності питомого опору одержаних плівок від технологічних факторів: часу легування та концентрації легуючого розчину.

I. Методика експерименту

Базові кристали телуриду кадмію вирощувались за класичним методом Бріджмена. Вони характеризуються n-типом провідності і питомим опором $\rho \sim 10^5$ Ом·см. З них вирізалися пластинки розміром $5 \times 5 \times 2$ мм³. Вихідні компоненти для синтезу злитків брали чистотою 99,999.

Підготовка пластин полягала в механічному поліруванні до отримання дзеркальної поверхні без механічних дефектів і хімічному поліруванні в розчині $K_2Cr_2O_4:H_2O:HNO_3 = 4:20:10$ з ретельним відмиванням в дистильованій воді.

Легування проводили шляхом кип'ятіння підкладок у водяних суспензіях $Ca(NO_3)_2$ або $LiNO_3$, тривалість якого змінювалася від 15 до 60 хв. Після закінчення процесу дифузії зразки декілька разів ретельно промивалися в киплячій дистильованій воді для видалення залишків солей.

Вимірювання електричних параметрів отриманих плівок здійснювали на розробленій автоматизованій установці за класичною методикою, коли до зразка прикладається достатньо висока напруга і вимірюється струм, який протікає через зразок [2].

Виготовлення надійних омичних контактів, які не руйнують плівку і задовольняють всім необхідним вимогам [3, 4], проводилися методами осадження срібла в поєднанні з позолоченими притискними контактами або шляхом використання срібно-висмісних струмопровідних клеїв. Контроль властивостей виготовлених контактів проводився шляхом аналізу ВАХ зразків [5, 6].

Тип провідності визначався за знаком термо-ерс [5]. Знак термо-ерс після обробки змінювався на протилежний, що підтверджувало зміну поверхневими шарами електронної провідності на діркову.

II. Електротехнічна модель опору прямокутного зразка

Оскільки легування впливає тільки на провідність поверхневого шару, то прямокутний зразок можна представити у вигляді паралелепіпеда висотою h і основою $l \times l$, який має леговані стінки ефективною товщиною d (рис. 1,а). Тоді лінійні розміри нелегованого кристалу будуть дорівнювати $h_0 = h - 2d$, $l_0 = l - 2d$, а його опір $R_0 = \rho_0 / h_0 = \rho_0 / (h - 2d)$, де ρ_0 – питомий опір нелегованого матеріалу. Крім того, така електротехнічна комірка буде мати ще чотири опори легованих бокових поверхонь R_{gl} , що включені паралельно, і два опори $R_{g\perp}$, послідовних до R_0 (рис. 1,б):

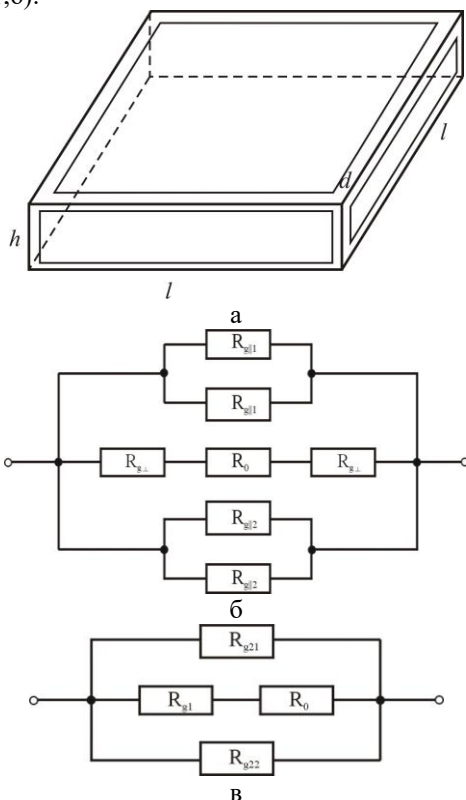


Рис. 1. Модель кристалу CdTe з легованою поверхнею (а) та її еквівалентна електротехнічна схема (б, в).

$$R_{g21} = \frac{1}{2} R_{gl1} = \frac{\rho_g}{2d} \quad (2)$$

$$R_{g22} = \frac{1}{2} R_{gl2} = \rho_g \frac{l}{2d(h-2d)}$$

$$R_{g1} = 2R_{g\perp} = \rho_g \frac{2d}{(1-2d)(h-2d)} \quad (3)$$

Тут ρ_g – питомий опір легованої області.

Враховуючи еквівалентну схему (рис. 1,в), загальний опір R_e буде визначатися співвідношенням:

$$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_0 + R_{g1}} + \frac{1}{R_{g21}} + \frac{1}{R_{g22}} \quad (4)$$

$$R = \frac{(R_0 + R_{g1})R_{g21}R_{g22}}{R_{g21}R_{g22} + (R_0 + R_{g1})R_{g22} + (R_0 + R_{g1})R_{g21}} \quad (5)$$

Знаючи опір електротехнічної комірки плівки R , можна визначити її еквівалентний питомий опір:

$$\rho = Rh \quad (6)$$

Беручи до уваги обґрунтоване твердження про те, що питомий опір всередині зразка (ρ_0) при легуванні поверхні не змінюється, а питомий опір поверхневого шару (ρ_g) залежить від концентрації легуючого розчину і ефективна товщина, на яку проникає легуюча домішка, залежить від температури легування та часу витримки в легуючому розчині, та маючи експериментальні дані для різних часів легування, можна визначити питомий опір та товщину легованого шару (рис. 2-4, табл. 1).

Таблиця 1

Параметри, розраховані з електротехнічної моделі для тонких легованих шарів CdTe

R_0 , Ом	$3,45 \cdot 10^6$
h , см	0,2
l , см	0,5
ρ_0 , Ом см	$6,90 \cdot 10^5$
ρ_g (Ca(NO ₃) ₂ 25 %), Ом см	2400
ρ_g (Ca(NO ₃) ₂ 50 %), Ом см	900
ρ_g , (LiNO ₃ 25 %), Ом см	250

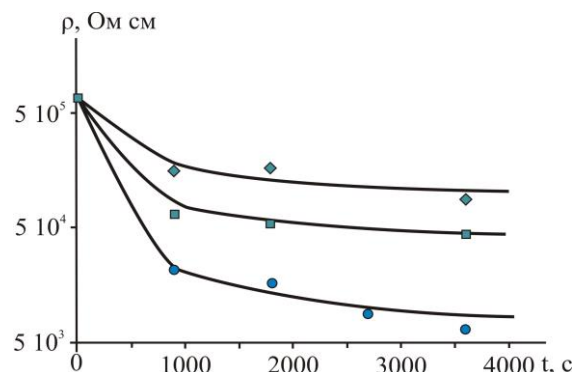


Рис. 2. Залежність питомого опору від часу легування (концентрації розчину \blacklozenge – 25 % Ca(NO₃)₂, \blacksquare – 50 % Ca(NO₃)₂, \circ – 25 % LiNO₃). Точки – експеримент, суцільна лінія – розрахунок за електротехнічною моделлю.

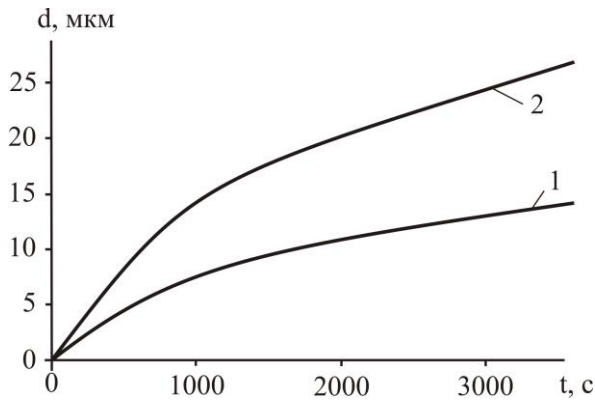


Рис. 3. Залежність товщини проникнення легуючої домішки від часу легування (1 – Ca, 2 – Li).

Якщо ж концентрація атомів у деякому приповерхневому шарі є сталою величиною N_0 , тобто на місце атомів, що продифундували вглиб зразка, підходять нові (необмежене джерело), то розподіл домішки за глибиною визначається згідно рівняння:

$$N(x,t) = N_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right). \quad (7)$$

Тут D – коефіцієнт дифузії йонів Ca або Li, x – координата, t – час.

Концентрацію легуючого йону визначається як

$$N_0 = \frac{m}{M} V^{-1} N_A, \quad (8)$$

де m – маса речовини, M – молярна маса, V – об'єм.

Таблиця 2

Параметри легуючих домішок

Легуючий розчин	Ca(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	LiNO ₃
Концентрація розчину, %	25	50	25
$N_0, \text{см}^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{20}$	$1,8 \cdot 10^{21}$	$2,2 \cdot 10^{21}$
$D, \text{см}^2/\text{с}$	$3,00 \cdot 10^{-12}$		$1,05 \cdot 10^{-11}$

Можна побудувати профіль розподілу концентрації за товщиною для різних часів легування (рис. 4)

Розрахований коефіцієнт дифузії для йонів Li виявився більш ніж у тричі вищий, ніж для йонів Ca, так як йонний радіус Li значно менший (76 пм проти 99 пм для Ca), а розрахована питома електропровідність поверхневого шару n-типу при однакових концентраціях легуючої домішки і часах витримки виявляється вищою більш ніж на порядок, що і дозволило зменшити загальний опір в 10-20 разів при переході від легування Ca до легування Li.

Дослідження вольт-амперної характеристики показало наявність чіткого p-n переходу між легованою поверхнею і нелегованим внутрішнім об'ємом зразка (рис. 5)

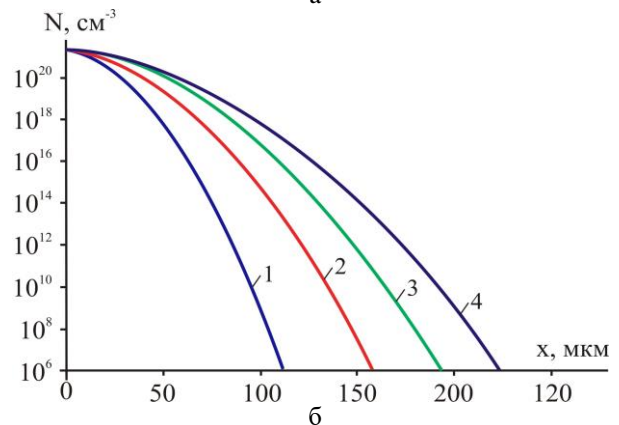
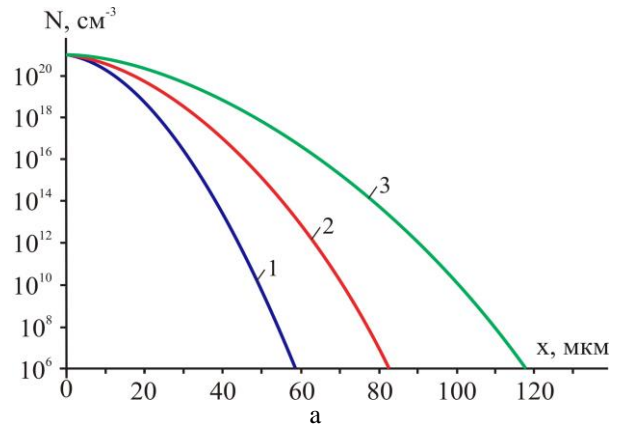


Рис. 4. Профіль розподілу концентрації Ca (а) та Li (б) за товщиною для різних часів легування 1 – 15 хв, 2 – 30 хв, 3 – 45 хв, 4 – 60 хв.

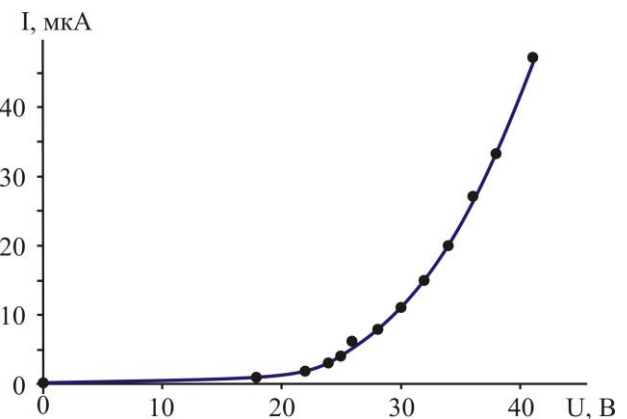


Рис. 5. Вольт-амперна характеристика p-n переходу між легованою йонами Li поверхнею і нелегованим внутрішнім об'ємом зразка. Концентрація легуючого розчину – 25 %, час легування – 60 хв.

III. Кристалоквазіхімічний аналіз

Легування кальцієм. Кальцій, будучи елементом II групи, відіграє в кадмій телуриді роль ізовалентної домішки, яка не завжди утворює локальні рівні в забороненій зоні напівпровідника, проте може стимулювати генерацію власних точкових дефектів донорного або акцепторного типу [7].

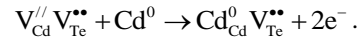
Якщо вважати, що кальцій входить у вузли катіонної підгратки, то ефективний заряд сполуки

CaTe буде більшим, ніж CdTe, тобто $Q_{CdTe}^* < Q_{CaTe}^*$. При зазначеній нерівності ізовалентна домішка сприяє генерації власних точкових дефектів акцепторного типу (вакансій кадмію V_{Cd} і міжвузлового телуру Te_i). Ефективні заряди розраховувалися за формулою Полінга з урахуванням електронегативності елементів Cd, Ca і Te [8].

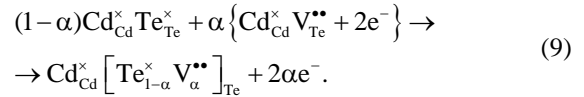
Для якісного опису дефектоутворення у кристалічних структурах зручно використовувати метод кристалоквазіхімічного аналізу, який був успішно реалізований для моделювання дефектної підсистеми кристалів у системах на основі телуриду свинцю [8]. Кристалоквазіхімічний підхід заснований на суперпозиції кристалоквазіхімічних кластерів базової та легуючої сполук [9]. Ці кластери формуються на основі антиструктури, яка має вигляд $V_{Cd}^{//}V_{Te}^{**}$ для телуриду кадмію, де $V_{Cd}^{//}$ і V_{Te}^{**} – двозарядні вакансії кадмію та телуру, “/” та “•” позначають відповідно негативні та позитивні заряди. Враховуючи запропоновану модель дефектної підсистеми тонких плівок CdTe [10-12],

відповідні кристалоквазіхімічні формули можна представити наступним чином.

Кристалоквазіхімічний кластер n-CdTe (надлишок кадмію в межах області гомогенності):

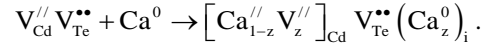


Тоді кристалоквазіхімічна формула n-CdTe:



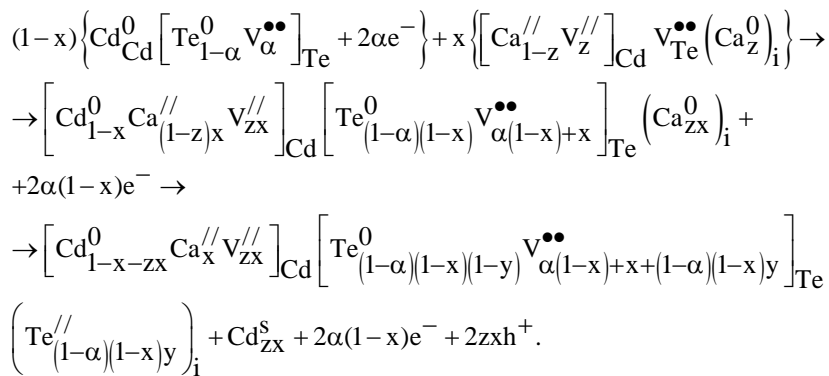
Тут α – початкове відхилення від стехіометрії на боці Cd, e^- – електрон, “x” позначає нейтральний заряд.

Легуючий кластер для домішки кальцію:



Тут z – коефіцієнт диспропорціонування кальцію в кристалічній структурі CdTe.

Кристалоквазіхімічна формула n-CdTe:Ca як суперпозиція легуючого кластеру і базової сполуки (9):



Тут x – атомна частка кальцію, y – коефіцієнт диспропорціонування телуру в кристалічній структурі CdTe, h^+ – дірка.

Легування літієм. При вивченні взаємодії точкових дефектів та механізмів дифузії літію у кристалах CdTe авторами [13-16] розглядалася можливість утворення, крім дефектів заміщення Li_{Cd} , які діють як мілкі акцептори, також міжвузлового літію Li_i , який є мілким донором.

Акцепторну дію літію при легуванні кадмій телуриду за умови заміщення ним кадмію можна пояснити наступним чином. У кристалічній ґратці, в якій кристалізується CdTe, йони кадмію і телуру двозарядні: Cd^{2+} і Te^{2-} відповідно. Це пов'язано з тим, що атоми кадмію з конфігурацією валентних електронів Cd ($5s^2 5p^0$) віддають два електрони на хімічний зв'язок, тобто $Cd (5s^2 5p^0) \rightarrow Cd^{2+} (5s^0 5p^0)$, а атоми телуру приймають їх:

$Te (5s^2 5p^4) \rightarrow Te^{2-} (5s^2 5p^6)$. Утворення вакансій у катіонній підґратці чи заміна кадмію одновалентною домішкою (напр., Li) призводить до зміни як заряду, так і характеру зв'язку із сусіднім атомом Te. При

цьому атоми літію Li віддають по одному електрону, коли заміщають Cd, та компенсують лише одну

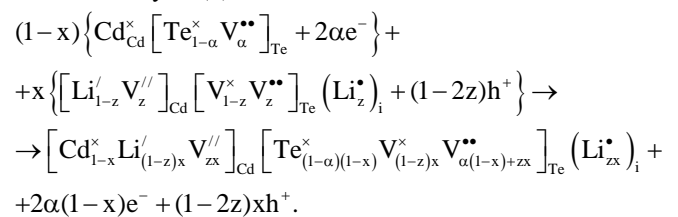
дірку, тому діють як акцептори: $Li (2s^1) \xrightarrow{-e^-} Li^+ (2s^0)$.

Легуючий кластер для домішки літію запишеться наступним чином:



тут z – коефіцієнт диспропорціонування літію в кристалічній структурі CdTe.

Кристалоквазіхімічну формулу n-CdTe:Li отримаємо як суперпозицію легуючого кластеру і базової сполуки (9):



Тут x – атомна частка літію.

Висновки

1. Описано спосіб отримання тонких шарів кадмій телуриду р-типу провідності шляхом хімічного легування поверхні кристалів кадмій телуриду кальцієм чи літієм.

2. Досліджено залежності електричних властивостей одержаних плівок від технологічних факторів їх отримання. Визначено провідність легованого шару, швидкість та глибину дифузії. Показано, що перехід від легування Са до легування Li дозволяє зменшити загальний опір в 10-20 разів.

3. Запропоновано кристалоквазіхімічні моделі дефектоутворення для n-CdTe:Ca та n-CdTe:Li, які якісно описують акцепторну дію домішок. Пояснено механізм генерації власних точкових дефектів

акцепторного типу V_{Cd}^{2-} і Te_i^{2-} при легуванні ізовалентною домішкою кальцію. Показано, що у випадку n-CdTe:Li домінуючим є механізм заміщення літієм катіонних позицій.

Прокопів В.В. – к. ф.-м. н., професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Дзундза Б.С. – к. ф.-м. н., доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Шарин С.Б. – д. ф.-м. н., проректор з науково-педагогічної роботи;

Мазур Т.М. – аспірант;

Туровська Л.В. – к. х. н., доцент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики;

Матківський О.М. – к. ф.-м. н., старший науковий співробітник кафедри фізики та хімії твердого тіла.

- [1] D.M. Freik, V.M. Chobanyuk, O.S. Krunutsky, I.V. Gorichok, *Physics and Chemistry of Solid State* 13(3), 744 (2012).
- [2] V.V. Prokopiv, B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, T.M. Mazur, L.V. Turovska, O.M. Matkivskiy, M.V. Deychakivskiy, *Physics and Chemistry of Solid State* 20(4), 372 (2019) (<https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.372-375>).
- [3] Е.В. Кучис, *Методы исследования эффекта Холла* (Советское радио, Москва, 1974).
- [4] Н.Ф. Ковтонюк, *Измерение параметров полупроводниковых материалов* (Металлургия, Москва, 1970).
- [5] Т.М. Razykov, К.М. Kuchkarov, В.А. Ergashev, А.Н. Hubbimov, М.К. Khakkulov, *Physica* 13, 572 (2002).
- [6] R. Dunets, B. Dzundza, M. Deichakivskiy, V. Mandzyuk, A. Terletsky, O. Poplavskiy, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 1/9(103), 32 (2020) (<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.195253>).
- [7] V.P. Makhniy, *Physics and Chemistry of Point Defects in Semiconductors* (Chernivtsi National University, Chernivtsi, 2014).
- [8] D. Freik, L. Turovska, *Chemistry and Chemical Technology* 7(4), 375 (2013).
- [9] S.S. Lisniak, *Inorganic Materials* 29(9), 1913 (1992)
- [10] V.V. Prokopiv, I.V. Gorichok, U.M. Pisklinets, *Inorganic Materials* 45(10), 1097 (2009).
- [11] T. Mazur, V. Prokopiv, L. Turovska, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 671(1), 85 (2018) ([doi: 10.1080/15421406.2018.1542088](https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542088)).
- [12] I.V. Horichok, H.Y. Hurhula, V.V. Prokopiv, M.A. Pylyponiuk, *Ukrainian Journal of Physics* 61(11), 992 (2016) [doi: 10.15407/ujpe61.11.0992](https://doi.org/10.15407/ujpe61.11.0992)
- [13] M. Restle, K. Bharuth-Ram, H. Quintel, C. Ronning, H. Hofsäss, U.Wahl, S.G. Jahn, *Journal of Crystal Growth* 161(1-4), 168 (1996) [doi: 10.1016/0022-0248\(95\)00629-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00629-X)
- [14] V. Ostheimer, S. Lany, J. Hamann, H. Wolf, T. Wichert, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 68(23) (2003) [doi: 10.1103/PhysRevB.68.235206](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.235206).
- [15] M.A. Berding, A. Sher, M. Van Schilfgaarde, *Journal of Electronic Materials* 27(6), 573 (1998) [doi: 10.1007/s11664-998-0017-3](https://doi.org/10.1007/s11664-998-0017-3)
- [16] R. Zielinska-Purgal, J. Piwowarczyk, M. Nazarewicz, *Physica Status Solidi B-Basic Research* 186(2), 355 (1994) [doi: 10.1002/pssb.2221860203](https://doi.org/10.1002/pssb.2221860203).

V.V. Prokopiv¹, B.S. Dzundza^{1,2}, S.V. Sharyn¹, T.M. Mazur¹, L.V. Turovska³,
O.M. Matkivskyi¹

Electrical properties of cadmium telluride thin films doped with calcium and lithium

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, bohdan.dzundza@pnu.edu.ua*

²*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*

³*Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

The technique for obtaining thin layers of p-type cadmium telluride by chemical doping of the surface of cadmium telluride crystals with calcium or lithium has been described.

The dependences of the electrical properties of the obtained films on the technological factors of their preparation have been investigated. The conductivity of the doped layer, rate and depth of diffusion have been determined.

Keywords: cadmium telluride, conductivity, concentration, point defects, calcium, lithium.