

¹В.В. Прокопів, ^{1,2}О.Б. Костюк, ¹Б.С. Дзундза, ¹Т.М. Мазур, ²Л.В. Туровська,
¹О.М. Матківський, ¹М.В. Дейчаківський

Електричні властивості тонких шарів CdTe <Ca>

¹ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
Івано-Франківськ, Україна, e-mail: bohdan.dzundza@pnu.edu.ua

² Івано-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.

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.

Стаття поступила до редакції 15.10.2019; прийнята до друку 15.12.2019.

Вступ

Перспективним для сонячної енергетики є друге покоління фотоелементів де зазвичай використовуються такі тонкоплівкові матеріали: телурид кадмію (CdTe), суміш міді, індію, галію, селен. Як правило, товщина шару напівпровідника який поглинає світло становить всього від 1 до 3 мкм. Процес виробництва таких фотоелементів більш автоматизований і має значно меншу собівартість.

Незважаючи на те, що кадмій телурид володіє біполярною провідністю, отримання низькоомних кристалів або і-шарів р-типу продовжує залишатися актуальним завданням [1]. Це обумовлено потребою в р-п-переходах з малим послідовним опором, а також проблемою створення низькоомних контактів до високоомного р-CdTe. Крім того, тонкі плівки р-CdTe є перспективними для створення фотоелементів на основі гетероструктур CdS/CdTe, ІТО/CdTe і т.п. [1].

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

Досліджено залежності електричних властивостей одержаних плівок від технологічних факторів їх отримання.

I. Методика експерименту

Для отримання легованих плівок базовими підкладками служили пластинки розміром $5 \times 5 \times 2$ мм³, які вирізали з об'ємного кристалу CdTe. Вихідні компоненти для синтезу матеріалу брали чистотою 99,999. Перед легуванням пластинки проходили механічне і хімічне полірування в розчині $K_2Cr_2O_4:H_2O:HNO_3 = 4:20:10$ до отримання дзеркальної поверхні без механічних дефектів та ретельне відмивання в дистильованій воді. Легування проводили шляхом кип'ятіння підкладок у водяних суспензіях $Ca(NO_3)_2$ тривалість якого змінювалася від 15 до 60 хв. Поверхневі шари змінюють електронну провідність на діркову, що підтверджується зміною знаку термо-ерс. Після закінчення процесу дифузії, зразки декілька разів ретельно промивалися в кип'ячій дистильованій воді для видалення залишків солей.

Вимірювання електричних параметрів напівпровідникових плівок здійснювали на розробленій автоматизованій установці за класичною методикою, коли до зразка прикладається достатньо висока напруга і вимірюється струм який протікає через зразок. При вимірюванні плівкові зразки розташовувалися в тримачі типової конструкції [2] виконаному на фторопластовій основі з чотирма вимірювальними зондами та вбудованим еталонним

резистором для вимірювання струму цифровим мікрвольтметром. Тримач через рознімне з'єднання закріплюється в середині алюмінієвого циліндра у якому вмонтовані прецизійний давач температури РТ100. Виготовлення надійних омичних контактів, які не руйнують плівку і задовольняють всім необхідним вимогам [2, 3], проводилися методами осадження срібла в поєднанні з позолоченими притискними контактами або шляхом використання срібно-виснічних струмопровідних клеїв. Вибір основного контактного матеріалу визначався його роботою виходу, температурними і механічними властивостями. Контроль властивостей виготовлених контактів проводився шляхом аналізу ВАХ зразків [4]. Тип провідності визначався за знаком термо-ерс. [4].

II. Електротехнічна модель опору прямокутного зразка

Оскільки легування впливає тільки на провідність поверхневого шару то прямокутний зразок можна представити вигляді паралелепіпеда висотою h і основою $l \times l$ який має леговані стінки ефективною товщиною d (рис. 1,а). Тоді лінійний розмір нелегованого кристалу буде 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_{gij} , що включені паралельно і два опори $R_{g\perp}$ послідовних до R_0 (рис. 1,б) [5]:

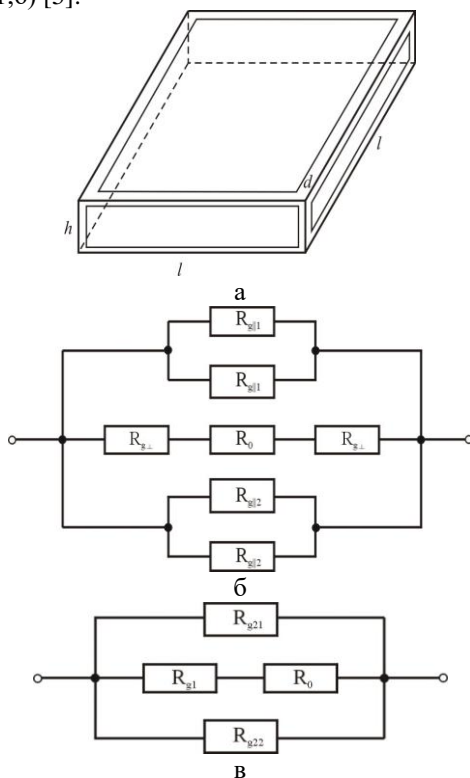


Рис. 1. Модель кристалу CdTe з легованою поверхнею (а), та її еквівалентна електротехнічна схема (б,в).

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

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

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

Тут ρ_g – питомий опір легованої області.

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

$$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_0 + R_{g\perp}} + \frac{1}{R_{g21}} + \frac{1}{R_{g22}}$$

$$R = \frac{(R_0 + R_{g\perp})R_{g21}R_{g22}}{R_{g21}R_{g22} + (R_0 + R_{g\perp})R_{g22} + (R_0 + R_{g\perp})R_{g21}} \quad (4)$$

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

$$\rho = Rh \quad (5)$$

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 шарів CdTe:Ca

R_0 , Ом	$3,45 \cdot 10^6$
h , см	0,2
l , см	0,5
ρ , Ом см	$6,90 \cdot 10^5$
$R_{g\perp}$, Ом см	2400
$R_{g\parallel}$, Ом см	900
$R_{g\perp}$, Ом см	600

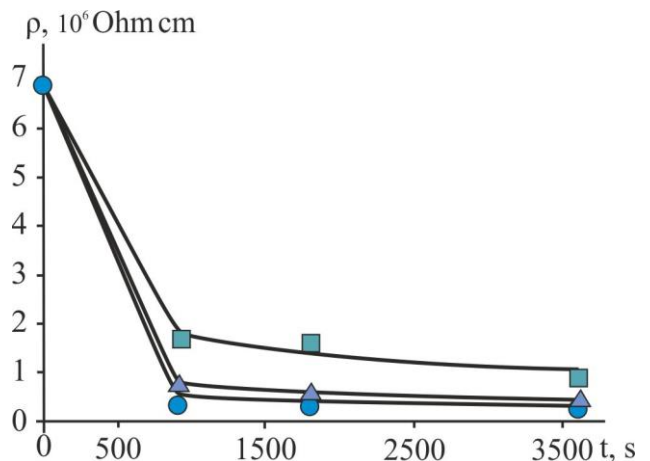


Рис. 2. Залежність питомого опору від часу легування (концентрації розчину ■ – 25 %, ▲ – 50 %, ● – 75 %).

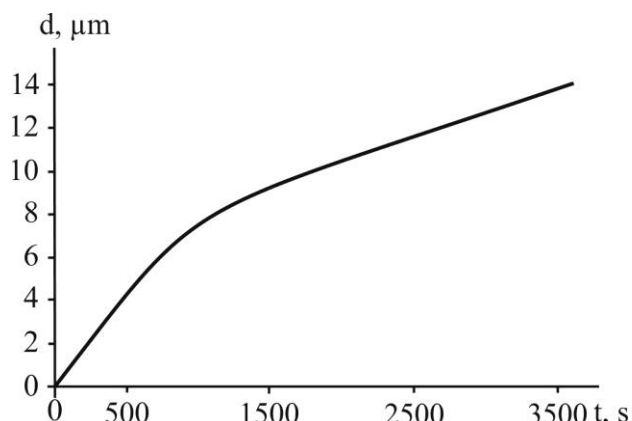


Рис. 3. Залежність товщини проникнення легуючої домішки від часу легування.

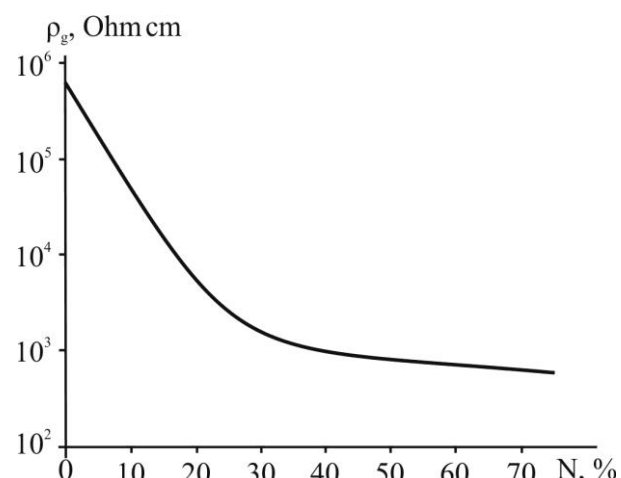


Рис. 4. Залежність питомого опору легованого шару.

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

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

Тут D – коефіцієнт дифузії іонів Ca , x – координата, t – час.

Концентрація іонів Ca визначається як

$$N_0 = \frac{m}{M} V^{-1} N_A$$

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

Таблиця 2

Параметри легованого тонкого шару CdTe: Ca

	25 %	50 %	75 %
N, cm^{-3}	$1,5 \cdot 10^{20}$	$3,0 \cdot 10^{20}$	$4,5 \cdot 10^{20}$
$D, \text{cm}^2/\text{s}$	$3,00 \cdot 10^{-12}$		

Можна побудувати профіль розподілу концентрації за товщиною для різних часів легування (рис. 5)

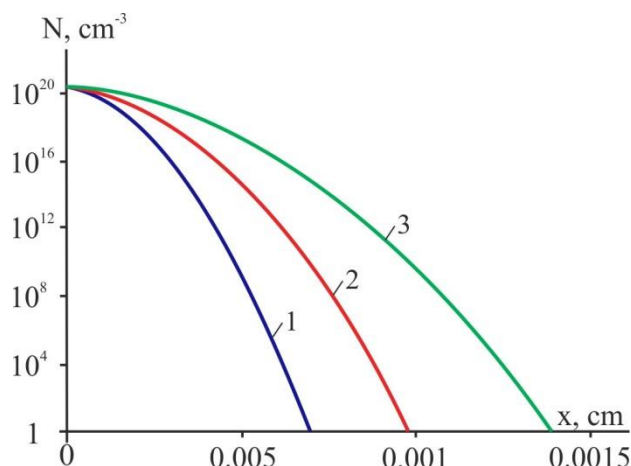


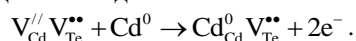
Рис. 5. Профіль розподілу концентрації за товщиною для різних часів легування 1–15 хв, 2–30 хв, 3–60 хв.

Ca , 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 [6].

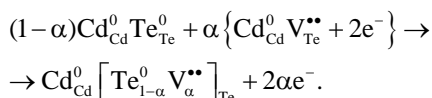
Для отримання в результаті ізовалентного легування Ca власних дефектів акцепторного типу (вакансій кадмію V_{Cd} і міжвузлового телуру Te_i) необхідно, щоб ефективний заряд кадмій телуриду Q_{CdTe}^* був меншим від ефективного заряду сполуки, в які входять ізовалентні домішки. Якщо вважати, що кальцій входить у вузли катіонної підґратки, то ефективний заряд сполуки CaTe буде більшим ніж CdTe , тобто $Q_{\text{CaTe}}^* < Q_{\text{CdTe}}^*$. (Відзначимо, що ефективні заряди розраховувалися за формулою Полінга з урахуванням електронегативності елементів Cd , Ca і Te [6]). При зазначеній нерівності ізовалентна домішка сприяє генерації власних точкових дефектів акцепторного типу, якими є V_{Cd} і Te_i .

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 [7, 8]. Кристалоквазіхімічний підхід заснований на суперпозиції кристалоквазіхімічних кластерів базової та легуючої сполук [9]. Ці кластери формуються на основі антиструктури, яка має вигляд $V_{\text{Cd}}'' V_{\text{Te}}^{**}$ 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], відповідні кристалоквазіхімічні формули можна представити наступним чином.

Кристалоквазіхімічний кластер $n\text{-CdTe}$ (надлишок кадмію в межах області гомогенності):

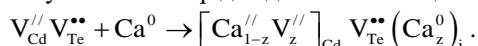


Тоді кристалоквазіхімічна формула $n\text{-CdTe}$:



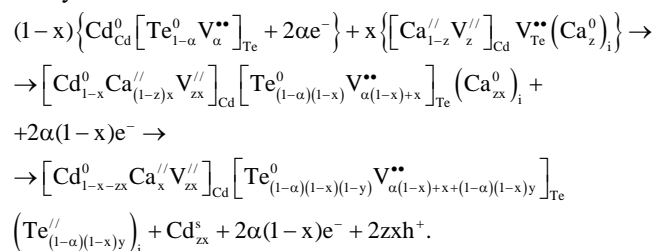
Тут α – початкове відхилення від стехіометрії на боці Cd, e^{-} – електрон.

Легуючий кластер для домішки кальцію:



Тут z – коефіцієнт диспропорціонування кальцію в кристалічній структурі CdTe.

Суперпозиція легуючого кластеру і базової сполуки n-CdTe:Ca:



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

Висновки

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

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

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

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

Костюк О.Б. – к. ф.-м. н., асистент кафедри медичної інформатики, медичної та біологічної фізики, старший науковий співробітник;

Мазур Т.М. – аспірант;

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

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

Дейчаківський М.В. – аспірант.

- [1] V.P. Makhniy, T.M. Mazur, M.M. Berezovsky, O.V. Kinzerska, V.V. Prokopiv, Physics and Chemistry of Solid State 19(4), 313 (2018)
- [2] Е.В. Кучис, Методы исследования эффекта Холла (Советское радио, Москва, 1974).
- [3] Н.Ф. Ковтонюк, Измерение параметров полупроводниковых материалов (Металлургия, Москва, 1970).
- [4] T.M. Razykov, K.M. Kuchkarov, B.A. Ergashev, A.N. Hubbimov, M.K. Khakkulov, Physica 13, 572 (2002).
- [5] Я.П. Салій, І.М. Фрейк, Фізика і хімія твердого тіла 5(1), 94 (2004).
- [6] V.P. Makhniy, Physics and Chemistry of Point Defects in Semiconductors (Chernivtsi National University, Chernivtsi, 2014).
- [7] D. Freik, L. Turovska, Chemistry and Chemical Technology 7(4), 375 (2013).
- [8] L.V. Turovska, Physics and Chemistry of Solid State 20(2), 190 (2019) (doi: 10.15330/pcss.20.2.190-195).
- [9] S.S. Lisniak, Inorganic Materials 29(9), 1913 (1992).
- [10] T. Mazur, V. Prokopiv, L. Turovska, Molecular Crystals and Liquid Crystals 671(1), 85 (2018) (doi: 10.1080/15421406.2018.1542088).

¹V.V. Prokopiv, ^{1,2}O.B. Kostyuk, ¹B.S. Dzundza, ¹T.M. Mazur, ²L.V. Turovska, ¹O.M. Matkivskiy, ¹M.V. Deychakivskiy

Electrical properties of CdTe<Ca> thin layers

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

²Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

The technique of obtaining thin layers of cadmium telluride of p-type conductivity by chemical doping of the surface of cadmium telluride crystals by calcium is described.

The dependences of the electrical properties of the obtained films on the technological factors of their production are investigated. The conductivity of the doped layer, velocity and depth of diffusion are determined.

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