

І.В. Горічок

## Антиструктурні дефекти у кристалах CdTe:Te

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: goritchok@rambler.ru*

Проведено розрахунок концентрацій вільних носіїв заряду і точкових дефектів у монокристалах кадмій телуриду гранично насиченому Кадмієм та Телуром. Визначено тип домінуючих власних точкових дефектів, що обумовлюють електричні властивості матеріалу. Встановлено, що переважаючим точковим дефектом в кристалах з надлишком халькогену є антиструктурний  $\text{Te}_{\text{Cd}}$ .

**Ключові слова:** термодинамічний потенціал, антиструктурні дефекти, кадмій телурид.

*Стаття постуила до редакції 23.04.2008; прийнята до друку 15.12.2008.*

### Вступ

Одним зі способів отримання кристалів кадмій телуриду з заданими властивостями є проведення двотемпературного відпалу попередньо вирощених монокристалів, в процесі якого можна ефективно керувати структурою точкових дефектів, які визначають більшість електричних та оптичних властивостей матеріалу.

Незважаючи на значну кількість робіт в яких досліджувалась структура точкових дефектів кадмій телуриду, залишається нерозв'язаним в повній мірі питання про домінуючі види та параметри (енергія утворення, енергія йонізації, зміна частоти коливань атомів в околі дефекту) точкових дефектів у кристалах. Пряме експериментальне дослідження точкових дефектів пов'язане з певними труднощами і значна частина інформації про точкові дефекти отримана з експерименту є непрямою і неоднозначною. Проте наявність такої інформації має велике практичне значення, оскільки, шляхом моделювання дефектної структури кристалів, можна прогнозувати властивості матеріалу в залежності від умов його отримання та обробки.

Таким чином, відсутність єдиної думки щодо параметрів та домінуючих типів точкових дефектів ставить задачу визначення структури точкових дефектів у кадмій телуриді в ряд актуальних проблем напівпровідникового матеріалознавства.

Роботи останніх років [1–4] дозволяють зробити висновок про те, що у матеріалі n-типу провідності, найімовірніше, домінуючими йонізованими дефектами при температурах  $T < 900$  K є вакансії Телуру  $\text{V}_{\text{Te}}$ , а вище вказаної температури – міжвузлові атоми Кадмію  $\text{Cd}_i$ .

Складність постановки експерименту в

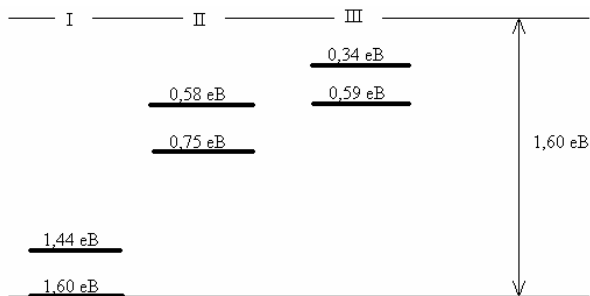
агресивному середовищі пари телуру робить проблему вибору домінуючих дефектів у CdTe:Te ще більш актуальною. У роботі [4], шляхом моделювання дефектної структури методом термодинамічних потенціалів, було показано, що домінуючими йонізованими дефектами у матеріалі насиченому халькогеном є вакансії Кадмію  $\text{VCd}$  при температурах  $T < 1000$  K, та міжвузлові атоми Телуру  $\text{Te}_i$  – при вищих температурах. В той же час в роботах [5–6] автори вважають, що концентрація міжвузлових атомів Телуру  $\text{Te}_i$  є незначною, а домінуючими акцепторними дефектами у кристалах з надлишком халькогену є вакансії Кадмію  $\text{VCd}$  як при низьких так і при високих температурах. Крім того, у цих роботах для пояснення температурної залежності ширини області гомогенності та електричних властивостей матеріалу, враховували наявність у кристалах антиструктурних дефектів.

На думку авторів [6–7], антиструктурні дефекти  $\text{TeCd}$  створюють у забороненій зоні кристала глибокі донорні рівні з енергіями  $\epsilon_1 = E_c - 1,44$  eV та  $\epsilon_2 = E_c - 1,60$  eV. Проте в ряді робіт [8–12] вважається, що донорні рівні  $\text{TeCd}$  розташовані ближче до дна зони провідності (рис. 1), що може призвести до значного впливу цих дефектів на електричні властивості кристалів.

У роботі [8] автори вказують на присутність у кристалах CdTe насичених телуром донорного рівня  $E_c - (0,56 - 0,58)$  eV, що на думку авторів може належати антиструктурному дефекту. Оскільки однозначно зарядовий стан цього рівня невідомий, то він може бути або першим або другим енергетичним рівнем дефекту у забороненій зоні. Якщо цей зарядовий рівень перший то другим може бути визначений у роботах [9–10]  $E_c - 0,75$  eV, що також авторами приписується антиструктурному дефекту.

Якщо ж вважати рівень  $E_c$  - (0,56 - 0,58) eВ створеним двократно йонізованим дефектом, то його значення з точністю до 0,01 eВ співпадає з розрахунковими даними [11] ( $\epsilon_1 = E_c - 0,34$  eВ та  $\epsilon_2 = E_c - 0,59$  eВ).

Тому метою даної роботи є пояснити електричні властивості та температурну залежність ширини області гомогенності кадмій телуриду насиченого телуrom, використовуючи при цьому модель дефектної структури, що враховує як міжвузлові атоми Телуру  $Te_i$ , так і атоми Телуру у вузлах Кадмію  $Te_{Cd}$ .



**Рис. 1.** Можливі варіанти розташування енергетичних рівнів антиструктурного дефекту  $Te_{Cd}$  у забороненій зоні кадмій телуриду.

## I. Метод визначення рівноважної концентрації дефектів

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі визначали за методикою запропонованою в роботі [4], виходячи з умови рівності хімічних потенціалів кожного компонента у всіх фазах системи при заданих тиску  $P$  і

і температурі  $T$ :

$$\mu_i^s = \mu_i^g, \quad (1)$$

Хімічний потенціал дефекту, що дорівнює хімічному потенціалу компонента взятому з знаком «+» або «-» в залежності від типу дефекту, визначали шляхом диференціювання енергії Гібса по концентрації дефектів [4]:

$$\mu_{D_i}^s = E_i + F_{vib,i} - kT \ln \left( \frac{J - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \left[ n \left( \frac{E_c}{kT} - \ln \left( \frac{N_c - n}{n} \right) \right) + p \left( \frac{E_v}{kT} + \ln \left( \frac{N_v - p}{p} \right) \right) \right] \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}}, \quad (2)$$

де  $E$  – енергія утворення дефекту,  $F_{vib,i}$  – зміна коливної вільної енергії при утворенні дефекту,  $[D]$  – концентрації дефекту  $D$ ,  $n$  та  $p$  – концентрації електронів та дірок,  $E_c$ ,  $E_v$  – енергія дна зони провідності та у верху валентної зони,  $J$  – концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект,  $Z$  – зарядовий стан дефекту,  $N_c$ ,  $N_v$  – густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно,  $E_g$  – ширина забороненої зони.

Енергії однократно та двократно йонізованих дефектів визначали за формулами:

$$E_1 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} \epsilon_1; \quad E_2 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} (\epsilon_1 + \epsilon_2), \quad (4)$$

де  $E_0$  – енергія утворення нейтрального дефекту,  $Z$  – зарядовий стан дефекту,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  – перший та другий рівні йонізації утвореного дефекту.

Зміну коливної вільної енергії при утворенні дефекту визначали як:

$$F_{vib} = 3kT \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) - kT + x \cdot 3kT \ln \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right), \quad (18)$$

де  $x$  – кількість атомів що змінили частоту своїх коливань з  $\omega$  на  $\omega_0$ .

Хімічний потенціал газу [13]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (3)$$

Для одноатомного газу Cd:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2})), \quad (4)$$

для двоатомного газу  $Te_2$ :

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(hv / kT)), \quad (5)$$

де  $m$  – маса атома або молекули,  $I = ml^2$  – момент інерції молекули,  $l$  – відстань між ядрами молекули,  $v$  – внутрішня частота коливань молекули.

Таким чином, ми отримали систему рівнянь типу  $\pm \mu_{D_i}^s = \mu_i^g$ , яку розв'язували шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок:

$$L_{MIN} = \sum (\pm \mu_{D_i}^s - \mu_i^g)^2. \quad (6)$$

Основними атомними дефектами вважали вакансії і міжвузлові атоми Кадмію і Телуру:  $V_{Cd}$ ,  $V_{Te}$ ,  $Cd_i$ ,  $Te_i$ , та антиструктурні дефекти  $Te_{Cd}$ . Кожен з цих дефектів може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений. Тому  $L_{MIN}$  є функцією п'ятнадцяти змінних.

Параметри, що використовувалися при розрахунках наведено в табл. 1.

Кількість надлишкового компоненту визначали як

$$X_{Cd} = \frac{J - [V_{Cd}] + [Cd_i]}{(J - [V_{Te}] + [Te_i]) + (J - [V_{Cd}] + [Cd_i])}, \quad (7)$$

$$X_{Te} = \frac{J - [V_{Te}] + [Te_i]}{(J - [V_{Te}] + [Te_i]) + (J - [V_{Cd}] + [Cd_i])}. \quad (8)$$

Таблиця 1

Енергетичні параметри дефектів у кристалах CdTe

	V <sub>Cd</sub>	Cd <sub>i</sub>	V <sub>Te</sub>	Te <sub>i</sub>	Te <sub>Cd</sub>
E, eV	3,70	2,04	2,74	1,93	3,70
ε <sub>1</sub> , eV	E <sub>v</sub> + 0,05 [5]	E <sub>c</sub> - 0,016 [15]	E <sub>c</sub> - 0,38 [17]	E <sub>v</sub> + 0,15 [5]	E <sub>c</sub> - 1,44 [6]
ε <sub>2</sub> , eV	E <sub>v</sub> + 0,47 [14]	E <sub>c</sub> - 0,17 [16]	E <sub>c</sub> - 0,84 [17]	E <sub>v</sub> + 0,57 [11]	E <sub>c</sub> - 1,60 [6]
x	4	5	4	5	5
ω/ω <sub>0</sub>	1,2	0,25	1,70	0,31	0,27

## II. Обговорення результатів

На рис. 2–5 представлені експериментальні та розраховані баричні та температурні залежності концентрації вільних носіїв заряду та точкових дефектів.

З використанням запропонованої моделі дефектної підсистеми кадмій телуриду можна правильно пояснити результати електричних вимірювань у широкому інтервалі температур відпалу та тисків пари додаткового компонента при двотемпературному відпалі (рис. 2, 3).

З рис. 4 видно, що модель дефектної підсистеми, яка не включає антиструктурних дефектів Te<sub>Cd</sub>, не описує правильно межі області гомогенності сполуки, особливо при надлишку халькогену (рис. 4, крива 1). Але при цьому, концентрації надлишкових атомів при насиченні матеріалу кадмієм чи телуром є величинами того ж порядку, що й експериментально визначені і максимальна точка плавлення T<sub>m</sub> відповідає надлишку Te, що підтверджується експериментально.

Таким чином значне відхилення від стехіометрії в бік телуру при T > 1000K зумовлене не тільки міжвузловими атомами Телуру, а, ймовірно, і іншими точковими дефектами.

Введення в модель антиструктурних дефектів Te<sub>Cd</sub> дозволяє значно краще узгодити експериментальні та теоретичні залежності, у порівнянні з

порівнянні з моделями що

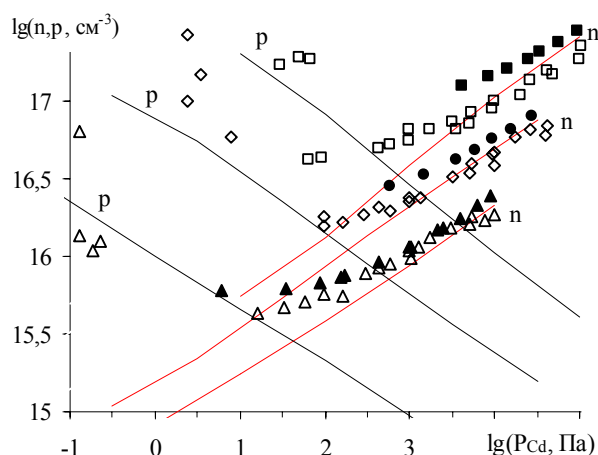
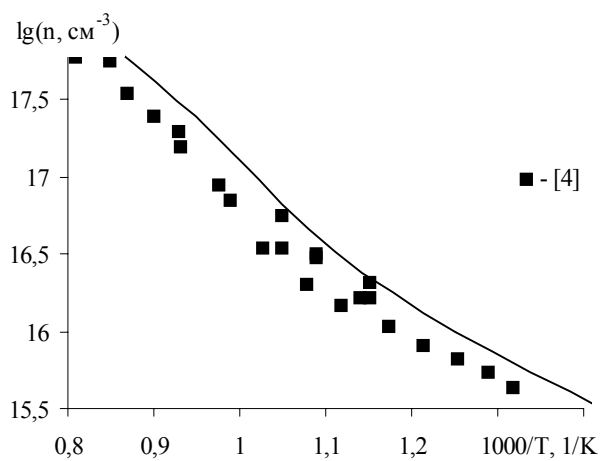
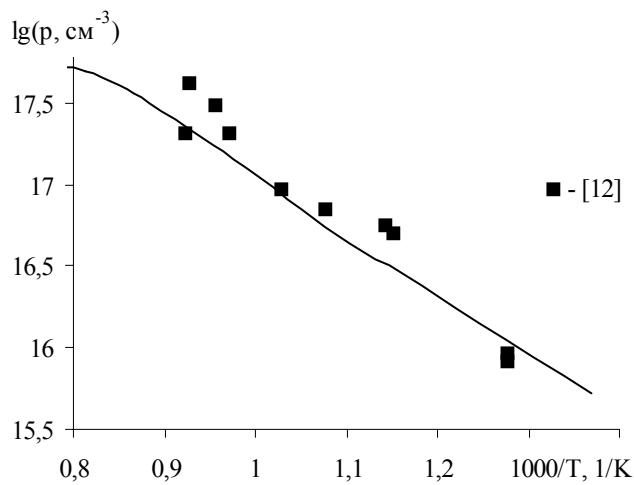


Рис. 2. Залежність концентрації електронів та дірок від парціального тиску пари кадмію. Криві – розрахунок, точки експеримент (Δ, ▲ – T = 870 K, ◇, ◆ – T = 970 K, □, ■ – T = 1070 K. Відкриті символи – [6], закриті символи – [4].)

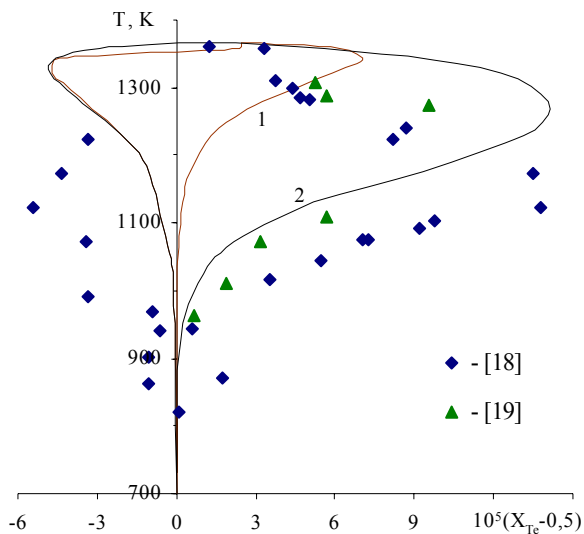


а)



б)

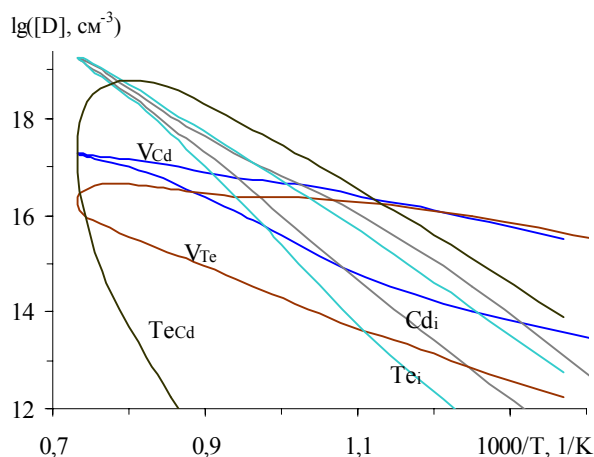
Рис. 3. Залежність концентрації електронів (а) та дірок (б) від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію (а) та телуру (б).



**Рис. 4.** Т-Х діаграма CdTe. 1 – розрахунок без врахування в моделі  $Te_{Cd}$ , 2 – розрахунок з врахуванням в моделі  $Te_{Cd}$ . Точки – експеримент.

не враховують цих дефектів. Згідно з розрахунками за такою моделлю, при температурах нижче  $\approx 900$  К основними дефектами, що зумовлюють відхилення від стехіометрії, є вакансії Кадмію  $V_{Cd}$  при надлишку телуру та вакансії Телуру  $V_{Te}$  при надлишку кадмію, а при вищих температурах – міжвузлові атоми Кадмію  $Cd_i$  при надлишку кадмію та міжвузлові атоми Телуру  $Te_i$  і антиструктурні дефекти  $Te_{Cd}$  при надлишку телуру (рис. 5).

Якщо при моделюванні прийняти антиструктурні дефекти  $Te_{Cd}$  мілкими донорами то, згідно з результатами розрахунків, при високих температурах при жодних значення технологічних факторів двотемпературного відпалу не можливо отримати CdTe р-типу провідності. Такий результат зумовлений присутністю при цих температурах у кристалі значної кількості йонізованих антиструктурних дефектів, які компенсують акцепторну дію міжвузлових атомів Телуру, які при цих умовах є домінуючими йонізованими дефектами. Такі результати експериментально не підтверджені, а тому можна зробити висновок, що антиструктурні дефекти є глибокими донорами і створюють енергетичні рівні поблизу валентної зони.



**Рис. 5.** Залежність концентрації точкових дефектів (сумарна по зарядових станах) від температури відпалу вздовж краю області гомогенності CdTe.

## Висновки

Використовуючи модель дефектної підсистеми кадмій телуриду, в якій крім вакансій та міжвузлових атомів аніонів та катіонів ( $V_{Cd}$ ,  $V_{Te}$ ,  $Cd_i$ ,  $Te_i$ ) враховано антиструктурні дефекти  $Te_{Cd}$ , методом термодинамічних потенціалів розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в кристалах CdTe вздовж області гомогенності сполуки.

Визначено тип домінуючих власних точкових дефектів, що визначають електричні властивості матеріалу та їх залежність від технологічних факторів двотемпературного відпалу.

Встановлено, що переважаючим точковим дефектом в кристалах з надлишком халькогену є антиструктурний  $Te_{Cd}$ , що є глибоким донором, при  $T > 900$  К та  $V_{Cd}$  при нижчих температурах.

**Горічок І.В.** – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

- [1] П.М. Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак. Природа домінуючих точкових дефектів у кристалах CdTe: Область насичення Cd. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(1), сс. 136-141 (2004).
- [2] P. Fochuk, R. Grill, O. Panchuk. The nature of point defects in CdTe // *J. Electronic Materials*, **35**(6), pp. 1354–1359 (2006).
- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець. Атомні дефекти та їх компенсація у чистому і легovanому телуриді кадмію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(3), сс. 547-555 (2003).
- [4] В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горічок, Є.В. Вержак. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(2), сс. 380-387 (2007).
- [5] S.S. Chern, H.R.Vydyanath, F.A. Kroger. The defect structure of CdTe: Hall Data. // *Journal of solid state chemistry*, **14**, pp. 33-43 (1975).
- [6] R. Grill, A. Zappettini. Point defects and diffusion in cadmium telluride // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. **48/49**, pp. 209-244 (2004).

- [7] R. Grill, J. Franc, P. Höschl, I. Turkevych, E. Belas, and P. Moravec. Semi-insulating Te-saturated CdTe. // *IEEE transactions on nuclear science*, **52**(5), pp.1925-1931 (2005).
- [8] С.Н. Максимовский, С.П. Коблева. О доминирующих точечных дефектах в CdTe // Неорган. Матер. **22**(6) сс. 922-925 (1986)
- [9] M. Fiederle, C. Eiche, M. Schwarz, K.W. Benz. Modified compensation model of CdTe // *J. Appl. Phys.* **84** (12), pp. 6689-6692 (1998).
- [10] M. Chu, S. Terterian, D. Ting, C. Wang, H. Gurgonian, S. Mesropian. Tellurium antisites in CdZnTe // *J. Appl. Phys.* **79** (17), pp. 2728-2780 (2001).
- [11] Su-Huai Wei and S.B. Zhang. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. // *Phys. Rev. B.*, **66**, 155211-1–155211-10 (2002).
- [12] M.A. Berding. Native defects in CdTe. // *Phys. Rev.*, **60**(12), pp.8943-8950 (1999).
- [13] Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. Термодинамика, статистическая физики и кинетика, Наука, М. (1972).
- [14] В.К. Meyer, W. Stadler. Native defect identification in II-VI materials. // *Journal of Crystal Growth*, **161**, pp. 119-127 (1996).
- [15] А.В. Савицкий, В.И. Ткачук, П.Н. Ткачук. Электрические свойства экстрагированного теллурида кадмия. // *ФТП*, **26**(5), сс. 952-955 (1992).
- [16] Е.А. Боброва, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников. Исследование глубоких электронных состояний в текстурированных поликристаллах р-CdTe стехиометрического состава методом DLTS. // *ФТП* **36**(12), сс. 1426-1431 (2002).
- [17] S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert. Vacancies in CdTe: experiment and theory. // *Physica B.*, **308-310** pp. 958-962 (2001).
- [18] J.H. Greenberg. P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the CdZnTe system // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **47**. pp. 196-238 (2003).
- [19] R. Fang, R. Brebrick. CdTe I: Solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical density measurements // *J. Phys. Chem. Solids*, **57**(4), pp. 443-450 (1996).

I.V. Gorichok

### Antistructural Defects in Crystals of CdTe:Te

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine,  
E-mail: [gorichok@rambler.ru](mailto:gorichok@rambler.ru)

The calculation of both the free carriers concentrations and point defects in cadmium telluride monocrystals to maximum saturated by Cadmium and Tellurium are conducted. The type of dominant own point defects, which stipulate electric properties of material is determine. It is set that antistructural  $\text{Te}_{\text{Cd}}$  is a prevailing point defect in crystals with surplus of chalcogen.