

УДК 535.3, 535.51

П.М. Фочук, О.О. Коров'ячко, О.Е. Панчук  
**Розрахунок констант впровадження легуючих  
елементів в CdTe**

*Чернівецький національний університет, хімічний факультет,  
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, Україна*

В роботі зроблено короткий огляд існуючих моделей структури точкових дефектів в CdTe. Проведено вимірювання ефекту Холла в умовах високотемпературної рівноваги дефектів під визначеним тиском пари CdTe, корекцію існуючого набору констант, а також розрахунок константи впровадження In в підгратку CdTe. Критерієм оптимізації були значення концентрації носіїв заряду, отримані з різних експериментальних залежностей. Усереднене для 973-1173 К значення константи впровадження індію складає:  $K_{In} = 5.6 \times 10^{39} \exp(-0,72 \text{ eV/kT})$ . Побудовані в світлі теорії квазіхімічних реакцій дефектоутворення Крегера оптимізовані моделі ілюструють добру узгодженість експериментальних даних і розрахованих залежностей як для нелегованого CdTe, так і для легovanого індієм матеріалу.

**Ключові слова:** дефекти, ефект Холла, константи впровадження, телурид кадмію.

*Стаття постуила до редакції 14.05.2001; прийнята до друку 21.06.2001*

Монокристали CdTe набули широкого практичного застосування в медицині як детектори іонізуючого випромінювання, активні елементи пристроїв нелінійної оптики, підкладки для CdZnTe та CdHgTe [1]. Однак, для цілеспрямованого створення матеріалу з потрібними та відтворюваними властивостями необхідно вміти моделювати структуру точкових дефектів (ТД) в нелегованому та легovanому CdTe при різних температурах та тисках компонентів, оскільки саме ТД визначають основні його фізичні параметри.

Подолання цієї проблеми можливе через глибоке вивчення дефектної структури (ДС) кристалів CdTe в світлі теорії квазіхімічних реакцій дефектоутворення (КХРД) Крегера [2]. Перші високотемпературні (ВТ) моделі ДС телуриду кадмію були запропоновані Нобелем [3] як апроксимаційні діаграми (АД) тискової залежності концентрацій ТД (рис. 1). Але експериментальні точки для

цих високотемпературних АД (700-900°C) він отримував вимірюванням концентрації носіїв заряду при кімнатній температурі у загартованих зразках, що вносило значні похибки. За допомогою цих АД Нобель отримав декілька констант КХРД.

У 1970 році Сміт [4] провів безпосередні вимірювання  $[e^-]$  до  $t \sim 900^\circ\text{C}$  в атмосфері Cd і до  $t \sim 700^\circ\text{C}$  в атмосфері Te. Ці вимірювання дозволили йому запропонувати інше значення для однієї з основних констант  $K_1$  (табл. 1).

Черн [5], досліджуючи високо-температурну рівновагу дефектів у кристалах CdTe:In, вперше розв'язав систему КХРД з урахуванням не апроксимованого, а повного рівняння електронейтральності (РЕН), а також запропонував свої моделі ДС для CdTe (рис. 2). Але його робота містить ряд неточностей, що пов'язані з неадекватністю констант КХРД. Крім того автори

Таблиця 1

Квазіхімічні реакції дефектоутворення (КХРД) та відповідні термодинамічні параметри:  
літературні дані та відкоректовані значення.  $K_i = K_i^0 \exp(-H_i / kT)$ .

Квазіхімічні реакції дефектоутворення та відповідні вирази для констант*		Термодинамічні параметри			
		Черн [5]		Дана робота	
		$K^0$	H, eV	$K^0$	H, eV
$0 \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_1 = [h^+][e^-]$	$6.7 \cdot 10^{42}$	1.92	$5 \cdot 10^{39}$	1.50
$Cd(v) \Leftrightarrow Cd_{Cd}^x + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [V_{Te}^{2+}]P_{Cd}^{-1}[e^-]^2$	$7.78 \cdot 10^{37}$	1.47	$3 \cdot 10^{37}$	1.47
$Cd(V) \Leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [Cd_i^{2+}][e^-]^2 P_{Cd}^{-1}$	$6.2 \cdot 10^{61}$	2.28	$8 \cdot 10^{60}$	2.09
$Cd_{Cd}^x + 2e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd(v)$	$K_{10} = [V_{Cd}^{2-}]P_{Cd}[e^-]^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-14}$	0.88	$1 \cdot 10^{-15}$	1.14
$Cd_{Cd}^x + e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd(v)$	$K_{11} = [V_{Cd}^-]P_{Cd}[e^-]^{-1}$	$9.8 \cdot 10^7$	2.08	$8 \cdot 10^6$	2.08
$CdTe + e^- \Leftrightarrow Te_i^- + Cd(v)$	$K_{12} = [Te_i^-]P_{Cd}[e^-]^{-1}$	$3.95 \cdot 10^3$	1.19	395	1.19
$In_{Cd}^+ + V_{Cd}^{2-} \Leftrightarrow (In_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^- \equiv A_{In2}^-$	$K_{In2} = [A_{In2}^-][In_{Cd}^+]^{-1}[V_{Cd}^{2-}]^{-1}$	$2.9 \cdot 10^{-23}$	-0.83	$6 \cdot 10^{-21}$	-0.92
$In(L) + V_{Cd}^{2-} \Leftrightarrow In_{Cd}^+ + 3e^-$	$K_{In1} = [In_{Cd}^+][e^-]^3[V_{Cd}^{2-}]^{-1} a_{In}^{-1}$	-	-	$5.6 \cdot 10^{39}$	-0.72
Рівняння матеріального балансу (РМБ): $[In_{Cd}^+] + [A_{In2}^-] = In_{tot}$					
Повне рівняння електронейтральності (ПРЕН): $[e^-] + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] + [A_{In2}^-] = [h^+] + 2[Cd_i^{2+}] + [In_{Cd}^+] + 2[V_{Te}^{2+}]$					

\* – інші константи, використані у розрахунках, взяті без змін з [5]

досліджували лише тискові залежності концентрацій точкових дефектів, і не для цілого діапазону тисків пари Cd.

Вивченням властивостей нелегованого CdTe у атмосфері Te після попередньої очистки від швидкокодифундуючих домішок Cu та Ag було продемонстровано залежність концентрації дірок  $[h^+]$  від тиску пари Te [6]. Але оскільки  $[h^+]$  була вищою за  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , то нахил у залежності концентрації дірок від тиску пари Te був пояснений передислокацією Si з підґратки Cd у підґратку Te (і навпаки, залежно від умов).

Останні роки робляться спроби розрахувати концентрацію дефектів в CdTe “ab initio”, тобто виходячи лише з квантово-механічних та термодинамічних параметрів атомів Cd та Te [7-9]. Але одержані результати ще погано узгоджуються з експериментом.

Основною перешкодою на шляху моделювання спектра дефектів є неточність констант, запропонованих різними авторами [2-5], що призводить до суттєвої різниці між розрахованими та експериментальними даними. Крім того, відсутність константи впровадження домішки в підґратку CdTe не

дозволяє побудувати залежності концентрацій дефектів від активності домішки. Тому метою даної роботи було вимірювання ефекту Холла при високих температурах для визначення залежностей концентрації носіїв заряду від тиску компонентів, температури та активності домішки в суміжній фазі, корекція існуючого набору констант, а також розрахунок константи впровадження In в підґратку CdTe.

Вимірювання ефекту Холла в умовах високотемпературної рівноваги дефектів проводили під визначеним тиском пари CdTe при  $t \sim 400-900^\circ\text{C}$  [10]. Концентрація дефектів розраховувалась розробленою на кафедрі неорганічної хімії ЧНУ програмою, яка знаходила розв’язок нелінійної системи рівнянь (табл. 1) з достатньою точністю (розбіжність менше 0.001%). Розв’язок системи “n” нелінійних рівнянь з “n” невідомими (включаючи рівняння матеріального балансу) проводили методом половинного ділення з урахуванням повного РЕН.

Оптимізація констант проводилася за допомогою математичних методів:

а) методом рівномірного перебору;  
 б) методом Хука-Джівса [11-12]. Перший метод для практичного використання є дещо зручнішим. Критерієм для оптимізації були значення концентрації носіїв заряду, отримані в результаті високотемпературних вимірювань ефекту Холла. Узгодження їх величин повинно було реалізовуватися одночасно для 4-х параметрів:

- нахилу ізотерм;
- максимальної концентрації у залежності від тиску пари Cd;
- температурної залежності;
- залежності від активності домішки (In).

Таке чотирикратне узгодження дозволяє нам вважати, що одержаний оптимізований

набір констант (табл. 1) не є випадковим.

На рис. 3 показано дефектну структуру CdTe, легованого акцептором, для області тисків насиченої пари Te, розраховану з оптимізованим набором констант. Відсутність тискової залежності, яка характерна для всіх кристалів, вимірюваних у атмосфері Te, добре описується цією моделлю, якщо припустити, що в зразку присутня домішка акцепторного типу з концентрацією  $[A]=2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Для температурної залежності (рис. 4) спостерігається картина, схожа на передбачувану Черном [5]. До температури 700°C основними домінуючими точковими зарядженими дефектами є електрони та

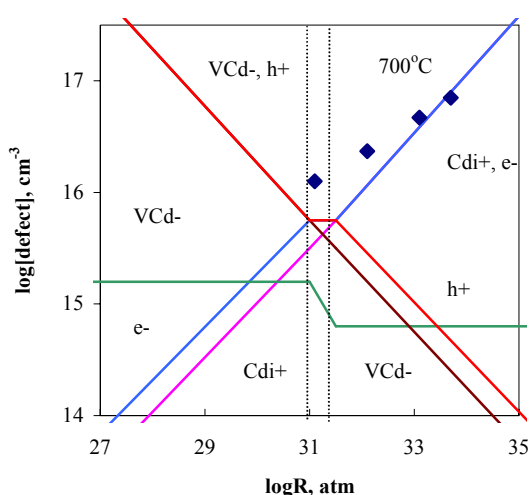


Рис. 1. Залежність концентрації точкових дефектів в CdTe від параметра  $R = K_r P_{Cd}$ , (Нобель [3]). Точки – експеримент.

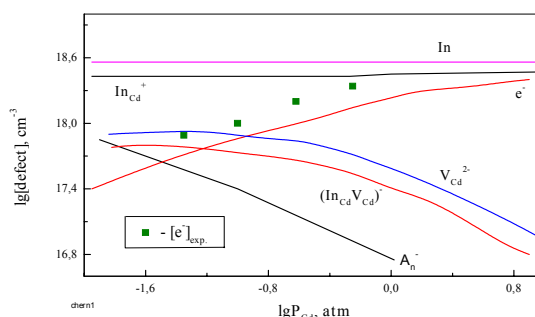


Рис. 2. Дефектна структура для кристалів CdTe  $+3.6 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3 \text{ In}$  при 800°C (Черн [5]).

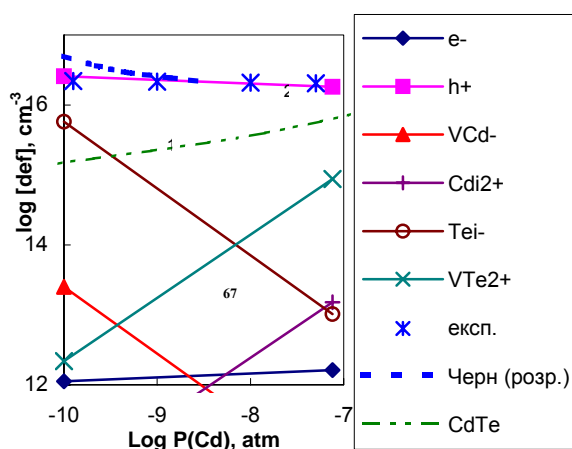


Рис. 3. Дефектна структура кристалів CdTe  $+2 \cdot 10^{16} \text{ ат/см}^3$  акцептора в атмосфері пари Te. Лінії – моделювання (1 –  $[h^+]$  для чистого CdTe, 2 –  $[h^+]$  для легованого CdTe).

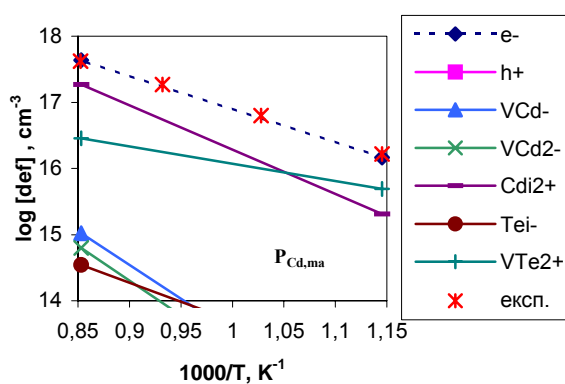


Рис. 4. Модель температурна залежність концентрації дефектів у кристалах CdTe при  $P_{Cd, \max}$ .

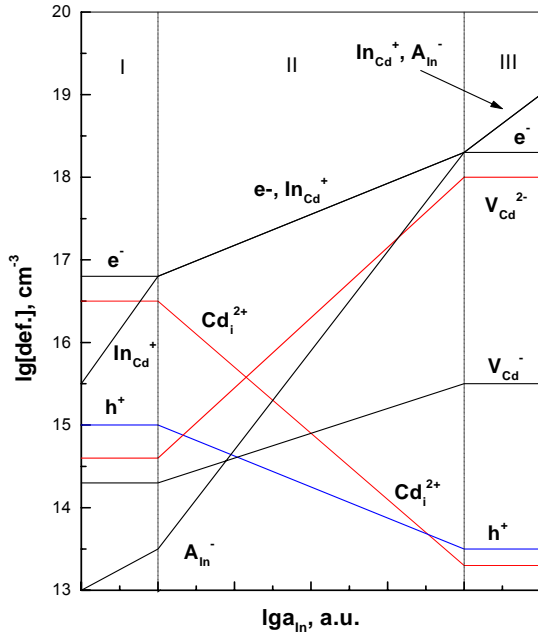


Рис. 5. Апроксимаційна діаграма [ТД] при 700°C та  $P_{Cd,max}$

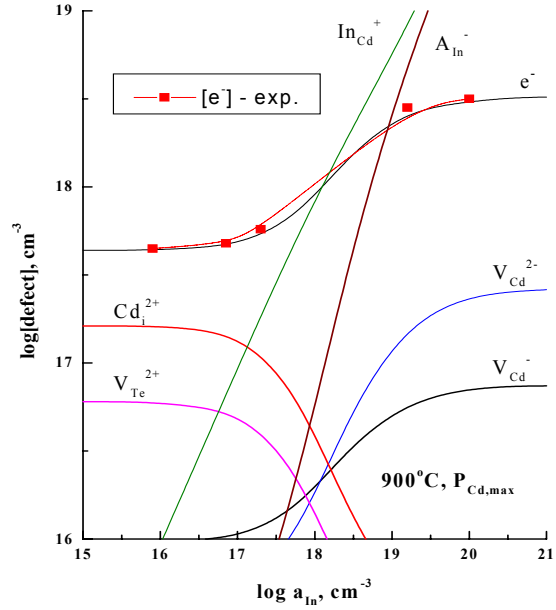


Рис. 6. Концентрація точкових дефектів у кристалах CdTe<In> як функція активності домішки в суміжній фазі. Лінії – моделювання.

двозарядні вакансії Te, при вищих температурах – двозарядний міжвузловий кадмій. Решта дефектів присутні в кристалі в значно менших кількостях і не відіграють суттєвої ролі. Нахил  $[e^-]$  становить  $\sim 1$  еВ, що є типовим для максимального тиску пари Cd.

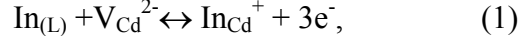
Як видно (рис. 3-4), узгодження теоретичних і експериментальних результатів дозволяє зробити висновок про те, що цей набір адекватно описує поведінку власних дефектів в цих умовах.

Перша модель апроксимаційної діаграми залежності концентрацій дефектів в CdTe<In> від активності домішки була запропонована в нашій лабораторії [13] та наводиться на рис.5. Ця діаграма має недолік, властивий всім апроксимаційним діаграмам - з неї важко точно визначити концентрації дефектів на межі областей апроксимації.

Константа впровадження індію в підґратку CdTe була розрахована за допомогою експериментально визначених концентрацій електронів при ВТРД, аналізу процесів самокомпенсації та коефіцієнту сегрегації In. Розв'язок системи КХРД для побудови залежності концентрації дефектів від активності In проводився з урахуванням

повного РЕН та розрахованої константи.

Процеси впровадження In в CdTe описуються наступними КХРД:

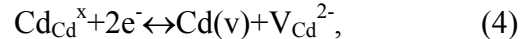


$$K_{In} = ([\Sigma D] - [A^{-}]) [e^{-}]^3 / a_{In}^L [V_{Cd}^{2-}], \quad (2)$$

де  $\Sigma D$  – загальний вміст In,

$$[In_{Cd}^{+}] = [\Sigma D] - [In_{Cd}^{+} V_{Cd}^{2-}] = [\Sigma D] - [A^{-}]. \quad (3)$$

Враховуючи процес утворення двократно іонізованих вакансій кадмію



$$K_{10} = P_{Cd} [V_{Cd}^{2-}] [e^{-}]^{-2} = 1 \cdot 10^{-15} \exp(-1.14/kT) \quad (5)$$

Можна отримати:

$$[V_{Cd}^{2-}] = K_{10} P_{Cd}^{-1} [e^{-}]^2. \quad (6)$$

Підставивши (6) в (2) отримаємо:

$$K_{In} = ([\Sigma D] - [A^{-}]) [e^{-}]^3 P_{Cd} / a_{In}^L K_{10} [e^{-}]^2 = ([\Sigma D] - [A^{-}]) [e^{-}] P_{Cd} / a_{In}^L K_{10}. \quad (7)$$

Коефіцієнт розподілу індію  $K_{In(s)} = [In]_{tot} / a_{In}^L = [\Sigma D] / a_{In}^L$  обчислено з солідуса і ліквідуса системи CdTe-In [14]:

$$K_{In(s)} = [\Sigma D] / a_{In}^L = 48 \exp(-0,82 \text{ eV}/kT), \quad (8)$$

$$a_{In}^L = [\Sigma D] / K_{In(s)}. \quad (9)$$

Підставивши (9) в (7) отримуємо наступний вираз для константи впровадження індію:

$$K_{In} = ([\Sigma D] - [A^{-}]) [e^{-}] P_{Cd} K_{In(s)} / [\Sigma D] K_{10}. \quad (10)$$

Приймаючи, що для області домішкової самокомпенсації  $[A^{-}] = [\Sigma D]/2$ , усереднене для 973-1173 К значення  $[e^{-}] \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,

комбінацією відповідних рівнянь впровадження індію складає:  
розраховане значення константи

$$K_{In} = 1/2[e^-]_{pCd} K_{In(s)} K_{10}^{-1} = 5.6 \cdot 10^{39} \exp(-0,72 \text{ eV/kT}) \quad (11)$$

На основі розрахованого термодинамічного параметру впровадження домішки індію в підґратку CdTe проведено математичне моделювання дефектної структури (ДС) матеріалу. В таблиці наведено основні рівняння КХРД, що використовували при розрахунках. В результаті обчислень отримані залежності концентрацій дефектів від тиску пари компонента, від температури та від активності індію.

На рис. 6 показано розраховану залежність концентрацій дефектів від активності індію.

Як видно з рис. 6 при низьких концентраціях домішки (до  $1 \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> In) концентрація електронів не залежить від активності домішки, а компенсується

двократно позитивно зарядженими атомами міжвузлового кадмію. Це область так званої контрольованої провідності. Надалі концентрація електронів також починає зростати (в межах від  $1 \cdot 10^{18}$  до  $1 \cdot 10^{21}$  ат/см<sup>3</sup> In) і контролюється концентрацією домішки. При подальшому зростанні вмісту індію в кристалі наступає явище домішкової самокомпенсації. Коли концентрація домішки компенсується асоціатами типу  $[In_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-}]$ , а концентрація електронів знову не залежить від вмісту індію в кристалі. Цей графік ілюструє гарну узгодженість експериментальних даних і розрахованих залежностей для легованого індієм матеріалу.

- [1] C. Scheiber, G.C. Giakos. Medical applications of CdTe and CdZnTe detectors // *Nucl.Instruments&Methods A*, **458**(1-2), pp. 12-25 (2001).
- [2] F.A. Kröger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam / North Holland, New-York / Interscience 672 p. (1964).
- [3] D. Nobel. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride // *Philips Res. Repts.*, **14**, pp. 361-99, 430-92 (1959).
- [4] F.T.J. Smith. Electrically Active Point Defects in Cadmium Telluride // *J.Metallurg.Trans.*, **1**(3), pp. 617-621 (1970).
- [5] S. Chern, H.R. Vydyanath, F.A. Kröger. The Defect structure of CdTe: Hall data // *J.Solid State Chem.*, **14**(1), pp. 33-43 (1975).
- [6] R. Jasinskaite, A. Martinaitis, A. Sakalas, O. Panchuk. Specially purified CdTe: dependence of high-temperature electrical properties on Te<sub>2</sub> vapour pressure // *Solid State Communic.*, **58**(10), pp. 681-682 (1986).
- [7] M. Berding, A. Sher, M. Van Schilfgaarde. Defect modeling studies in HgCdTe and CdTe // *J.Electron. Mater.*, **24**(9), pp. 1128-1135 (1995).
- [8] Berding M.A. Native point defects in CdTe // *Phys. Rev.* **B60**(12), pp.8943-50 (1999).
- [9] Q. Chen, M. Hillert, B. Sundman, W. et al. Oates. Phase equilibria, defect chemistry and semiconducting properties of CdTe(s) – thermodynamic modeling // *J. Electron. Mater.*, **27**(8), pp. 961-971 (1998).
- [10] П.М. Фочук, О.Е. Панчук, В.Г. Кочерган, Л.А. Яцуник. Высокотемпературное равновесие в CdTe, легированном медью // *Изв. РАН. Неорганические материалы*, **32**(1)1, сс.1356-1358 (1996).
- [11] Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. *Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий*. Наука, М. 386 с. (1976).
- [12] Д.Дж. Уайльд. *Методы поиска экстремума*. Наука, М. 498 с. (1967).
- [13] L. Shcherbak, P. Feychuk, P. Fochuk, O. Panchuk. Self-compensation studies in Cd-saturated In-doped CdTe // *J. Cryst. Growth.*, **161**(1), pp. 219-222 (1996).

- [14] P.Fochuk, O.Panchuk, P.Feychuk, L.Shcherbak, A.Savitskyi, O.Parfenyuk, M.Ilashchuk, M.Hage-Ali, P.Siffert. Indium dopant behaviour in CdTe single crystals // *Nucl. Instr. and Methods*. **A458**. pp. 104-112 (2001).

P.M. Fochuk, O.O. Korovyanko, O.E. Panchuk

## **Calculation of Introduction Constants of the Alloying Elements in CdTe**

*Chernivtsy National University, chemistry dep., 2, Kotsyubynskiy Str., Chernivtsi, Ukraine*

A short review of existing CdTe point defect structure models is proposed. Hall effect measurements at high temperature equilibrium under well-defined Cd/Te pressure, optimization of defect constants and In incorporation constant calculation were carried out. The criteria of optimization were charge carrier concentration defined from different dependencies. The average value for the In incorporation constant (973-1173 K) is  $K_{In}=5.6 \times 10^{39} \exp(-0,72 \text{ eV}/kT)$ . The optimized CdTe defect structure models built in the framework of Kreger's quasichemical reaction theory illustrate good agreement between experimental and calculated dependencies both for undoped and In doped CdTe.