

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

В.В. Косяк, А.С. Опанасюк

Ансамбль точкових дефектів у монокристалах CdTe у випадку повної рівноваги та закалювання

Сумський державний університет, вул. Р-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна
E-mail: opanasjuk@ua.fm, v_kosyak@ukr.net

З використанням загальноприйнятих та новітніх уявлень про природу власних дефектів у матеріалі проведено моделювання ансамблю точкових дефектів у нелегованих монокристалах телуриду кадмію. Розрахунки виконані для двох крайніх випадків – повної рівноваги та закалювання дефектів. Одержані залежності концентрації дефектів та вільних носіїв заряду від технологічних параметрів вирощування, післяростового відпалу у парі кадмію та температури дослідження кристалів. Проведено порівняння отриманих результатів з експериментальними даними, що дозволило зробити висновки відносно обґрунтованості розглянутих моделей та запропонувати додаткові експерименти для остаточного вибору між ними

Ключові слова: монокристали, телурид кадмію, власні дефекти, параметри вирощування.

Стаття поступила до редакції 11.05.2005; прийнята до друку 30.05.2005.

Вступ

Монокристали телуриду кадмію є перспективними для виготовлення на їх основі детекторів рентгенівського та гама випромінювання, електронно-оптичних модуляторів, фільтрів, сонячних елементів та інше [1]. Разом з тим, для одержання пристроїв з необхідними експлуатаційними властивостями потрібно вирощувати кристали з програмованим ансамблем точкових дефектів (АТД), оскільки саме він визначає структурно чутливі характеристики матеріалу. Вибір оптимальних параметрів впливу на халькогенід при цьому можливий шляхом моделювання АТД у CdTe в залежності від фізико-технологічних умов його одержання та післяростового відпалу у парі кадмію чи телуру. Для досягнення цієї мети у теперішній час широкое використання набув метод квазіхімічних реакцій (КР) [2].

Теоретичний розрахунок АТД телуриду кадмію при високих температурах вперше виконав де Нобель [3]. При розгляді рівноваги дефектів у халькогеніді він припустив, що розупорядкування матеріалу відбувається за механізмом Френкеля у підґратці кадмію. При цьому при надлишку кадмію нестехіометричні атоми можуть розміщуватися у міжвузлях кристалічної ґратки напівпровідника, перебуваючи у двох зарядових станах $(\text{Cd}_i^0, \text{Cd}_i^+)$. У випадку надлишку телуру властивості халькогеніду визначаються вакансіями кадмію з зарядовими

станами $(\text{V}_{\text{Cd}}^0, \text{V}_{\text{Cd}}^-, \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})$. Пізніше, в результаті аналізу результатів вимірювання провідності та визначення концентрації вільних носіїв у телуриді кадмію при високих температурах, було показано, що міжвузловий кадмій може знаходитися також у двічі іонізованому стані (Cd_i^{2+}) [4]. Такі погляди на дефектну структуру CdTe є традиційними і широко використовуються при моделюванні АТД [5].

Альтернативною точкою зору є модель, що запропонована Черном на основі досліджень ефекту Хола та самодифузії у CdTe. Згідно з нею у матеріалі можуть виникати дефекти за механізмом Френкеля як у підґратці кадмію $(\text{V}_{\text{Cd}}^-, \text{Cd}_i^{2+})$, так і телуру $(\text{Te}_i^-, \text{V}_{\text{Te}}^{2+})$. Ця модель вперше використана для розрахунку рівноваги дефектів у [6]. Нажаль, ця робота містить ряд неточностей, що пов'язані з використанням авторами неадекватних констант КР (К). У подальшому було висунуто припущення [7] та одержане експериментальне підтвердження [8] можливості існування у телуриді кадмію, наряду з зазначеними, антиструктурних дефектів $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$. Ще більш складна модель дефектоутворення, що враховує антиструктурні дефекти як за підґраткою кадмію так і телуру розглянута в [9]. Автори застосували її разом з двома традиційними моделями для розрахунку границі області гомогенності телуриду кадмію та порівняли одержані результати з

експериментальними.

З використанням уточнених значень квазіхімічних констант модель Черна була застосована для розрахунку АТД у CdTe легovanому акцепторами та донорами (*In*) у [10]. Автори врахували присутність у матеріалі наступних видів дефектів ($Cd_i^{2+}, V_{Cd}^-, V_{Cd}^{2-}, V_{Te}^{2+}, Te_i$). У подальшому у [11-12] ця модель використана для дослідження дефектоутворення у кристалах нелегованого та легovanого індієм або хлором CdTe при його відпалі у парі кадмію. Рівновага дефектів у телуриді кадмію легovanому індієм також досліджувалася у роботі [13], автори якої застосували модифіковану модель Черна, що врахувала додатковий антиструктурний дефект Te_{Cd}^{2+} . Нажаль, у роботах [11-12] не наводяться результати розрахунків концентрації незаряджених дефектів, що знижує можливість їх зіставлення з експериментом. Цей недолік частково усунуто у роботі [14], автори якої з використанням уточнених значень констант КР та дещо зміненої моделі дефектів, яка враховує наряду з зарядженими незаряджені центри, зробили термодинамічну оцінку положення області гомогенності телуриду кадмію.

Моделі дефектної структури телуриду кадмію, що найчастіше використовуються у теперішній час для пояснення його електрофізичних властивостей, зведені у таблиці 1.

Основною перешкодою на шляху порівняння результатів моделювання спектра точкових дефектів телуриду кадмію з експериментальними результатами є неоднозначність у визначенні глибини залягання відповідних рівнів у забороненій зоні (ЗЗ) матеріалу та їх інтерпретації. При цьому кількість думок [1,4,7,14] відносно природи тих чи інших рівнів просто вражає. Суттєвій розбіжності у інтерпретації цих рівнів сприяє відсутність прямих експериментальних методів ідентифікації типу точкового дефекту.

Новий етап досліджень CdTe розгорнувся останнім часом завдяки виникненню методів розрахунку енергії утворення дефектів у

напівпровіднику “*ab initio*”, тобто виходячи лише з квантово-механічних та термодинамічних параметрів атомів Cd та Te [15]. Це дозволило авторам [16] знайти енергію іонізації основних дефектів у халькогеніди кадмію та з’ясувати які з них визначають електрофізичні властивості матеріалу в заданому інтервалі змін фізико-технологічних умов вирощування монокристалів. Хоча, поки що метод “*ab initio*” не набув необхідної точності, одержані авторами [15] значення енергії іонізації дефектів слід вважати найбільш прийнятними на сьогодні.

Аналіз літературних джерел дозволяє констатувати, що, не зважаючи на значну кількість експериментальної інформації з вивчення характеристик точкових дефектів у CdTe, єдиної думки відносно типу і електричної активності атомних дефектів у матеріалі до теперішнього часу не існує. При цьому можливість інтерпретації експериментальних даних визначається модельними уявленнями про АТД у напівпровіднику. Разом з тим, така інтерпретація ускладнюється тим, що більшість існуючих робіт присвячена моделюванню випадку так званої повної рівноваги дефектів у CdTe, в той час як їх реальний стан більш адекватно може бути описаний моделлю часткової рівноваги, або закалювання [2]. Це і обумовило напрямок даного дослідження.

Метою роботи є моделювання стану АТД у нелегованих монокристалах телуриду кадмію з використанням загальноприйнятих та новітніх уявлень про природу власних точкових дефектів у матеріалі для двох крайніх випадків: повної рівноваги та закалювання. При цьому для розрахунків застосовані уточнені дані про константи КР. Порівняння одержаних результатів з експериментальними даними, на нашу думку, повинно дозволити зробити вибір між основними моделями дефектної структури CdTe.

Таблиця 1

Основні моделі дефектної структури CdTe.

Види дефектів	V_{Cd}^-	V_{Cd}^{2-}	Cd_i^+	Cd_i^{2+}	V_{Te}^+	V_{Te}^{2+}	Te_i^-	Te_{Cd}^{2+}	Cd_{Te}^{2-}
Посилання									
[1]	-	+	+	-	+	-	-	-	-
[2-3]	+	+	+	-	-	-	-	-	-
[4-5]	+	+	+	+	-	-	-	-	-
[6]	+	-	-	+	-	+	+	-	-
[9]	-	+	-	+	+	+	-	+	+
[10-12]	+	+	-	+	-	+	+	-	-
[13]	+	+	-	+	-	+	+	+	-
[14]	+	+	+	+	-	+	+	-	-
[16]	+	+	-	+	+	+	+	+	-

I. Квазіхімічний опис АТД у монокристалах CdTe для випадку повної рівноваги та закалювання дефектів

Для опису рівноважного стану АТД кристалів CdTe при їх термічному відпалі у парі кадмію нами застосовано дві моделі, які на сьогоднішній день є найбільш обґрунтованими та такими, що досить добре описують експериментальні результати. У першій моделі, яка запропонована у [4-5] і є традиційною, вважається, що власні дефекти за механізмом Френкеля виникають лише за підґраткою кадмію. Вона включає наступні види точкових дефектів (Cd_i^0 , Cd_i^+ , Cd_i^{2+} , V_{Cd}^0 , V_{Cd}^- , V_{Cd}^{2-}).

Друга модель базується на результатах розрахунків енергії іонізації власних дефектів у CdTe з перших принципів [16]. Авторам вдалося показати, що у матеріалі можуть існувати такі види дефектів Cd_i^0 , Cd_i^{2+} , V_{Te}^0 , V_{Te}^+ , V_{Te}^{2+} , V_{Cd}^0 , V_{Cd}^- ,

V_{Cd}^{2-} , Te_i^0 , Te_i^- , Te_{Cd}^{2+} .

При використанні моделі власних дефектів запропонованої у роботах [4-5], система КР має вигляд, наведений у таблиці 2 (рівняння (1)-(8)). Моделі [16] у цій таблиці відповідають рівняння (9)-(23). Там же наведені значення термодинамічних параметрів, які використовувалися при розрахунках констант КР.

В системах рівнянь, що застосовані для розрахунку АТД у матеріалі, співвідношення (1), (9)-(12) описують рівновагу “пара кадмію - власні дефекти”; реакції (2)-(6), (13)-(21) рівновагу власних структурних дефектів; (7), (22) - збудження власної провідності матеріалу; (8), (23) - повне рівняння електронейтральності напівпровідника.

В цих виразах індекс G- відповідає атомам у паровій фазі; V_{Te} , V_{Cd} - вакансії телуру і кадмію відповідно; Te_i , Cd_i - міжвузлові атоми; Te_{Cd} - антиструктурний дефект (телур у вузлі кадмію); e^- , h^+ - електрони і дірки, n , p - їх концентрація; P_{Cd} - парціальний тиск кадмію при відпалі зразків; ΔH , ΔE - ентальпія утворення та енергія іонізації дефекту; k - стала Больцмана; T_p - температура відпалу монокристалу.

Відповідні термодинамічні параметри КР взяті з [2,5,10,16]. Використано два дещо різних набори значень енергії залягання рівнів дефектів у 33 матеріалу. Відсутні константи K_0 або K , розраховані за методикою, описаною в [2], при цьому вважалось, що ефективна маса електронів складає $m_n^* = 0,11 \cdot m_0$, а маса дірок $m_p^* = 0,83 \cdot m_0$ [9].

Сумісний розв’язок систем рівнянь (1)-(8) та (9)-(23) для першої і другої моделі відповідно дає можливість визначити концентрацію АТД для випадку повної рівноваги через константи КР K та

парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} або температуру відпалу зразків T_p .

В результаті розв’язку систем рівнянь нами в аналітичному вигляді одержані вирази для визначення концентрації електронів у монокристалах. Відповідні співвідношення мають вигляд для першої моделі

$$A_1 \cdot n^4 + B_1 \cdot n^3 - C_1 \cdot n - 2 \cdot D_1 = 0, \quad (1)$$

де $A_1 = \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_F}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_r \cdot P_{Cd}}$; $B_1 = 1 + \frac{K_1 \cdot K_F}{K_3 \cdot K_r \cdot P_{Cd}}$;

$$C_1 = K_i + K_r \cdot P_{Cd}; \quad D_1 = 2 \cdot K_2 \cdot P_{Cd},$$

для другої моделі

$$A_2 \cdot n^4 + B_2 \cdot n^3 - C_2 \cdot n - 2 \cdot D_2 = 0, \quad (2)$$

де $A_2 = 2 \cdot K_{10} \cdot P_{Cd}$; $B_2 = P_{Cd}^2 + K_{10} \cdot P_{Cd} + K_{12} \cdot P_{Cd}$;

$$C_2 = K_i \cdot P_{Cd}^2 + K_8 \cdot K_{15} \cdot P_{Cd};$$

$$D_2 = 2 \cdot K_8 \cdot P_{Cd}^3 + 2 \cdot K_9 \cdot P_{Cd}^3 + 2 \cdot K_{10} \cdot K_{12} \cdot K_{14}.$$

Як у першому, так і другому випадку маємо алгебраїчне рівняння четвертого ступеня, хоча сталі у співвідношеннях для різних моделей суттєво відрізняються.

Більшість вимірювань провідності та концентрації носіїв заряду у зразках телуриду кадмію проводяться при температурах близьких до кімнатної, хоча самі монокристали вирощують при високих температурах. В результаті реальний стан АТД у напівпровіднику буде відповідати частковій рівновазі при деякій проміжній температурі. При цьому кінцева концентрація дефектів буде тим ближчою до рівноважної при температурі вирощування монокристалів, чим більшою є швидкість охолодження зразків. У цьому випадку співставлення розрахункових та експериментальних результатів буде більш адекватним, якщо стан АТД у матеріалі описувати моделлю часткової рівноваги або закалювання [2].

При розрахунках АТД у випадку закалювання використовувалися такі міркування. При достатньо швидкому охолодженні зразків відбувається заморожування АТД, що виникли у CdTe при високій температурі. Однак, охолодження не впливає на рівноважний баланс електронів і дірок. В результаті при достатньо низькій температурі всі електрони і дірки рекомбінують, а надлишок вільних носіїв захоплюється власними дефектами, які переходять у нейтральний стан. Відповідні процеси можна врахувати шляхом введення у систему КР, яка описує стан повної рівноваги, додаткових рівнянь, що характеризують сталість загальної концентрації заряджених і нейтральних вакансій та міжвузлових атомів у матеріалі при закалюванні. При цьому концентрації власних дефектів у зразках будуть залежати від температури вимірювання T_0 , яка у загальному випадку не співпадає з температурою одержання чи відпалу монокристалів.

Таблиця 2

Квазіхімічні реакції дефектоутворення та їх термодинамічні параметри,

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \text{ або } K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right).$$

№	Рівняння реакції	Константа рівноваги	Термодинамічні параметри		
			K_0 (Па ⁻¹ , Па, см ⁻³ , см ⁻⁶)	$\Delta H, \Delta E$ еВ	
				[5],[15]	[11]
Модель дефектів за роботою [S]					
1	$Cd^G + V_i^0 \leftrightarrow Cd_i^+ + e^-$	$K_r \cdot P_{Cd} = R = n \cdot [Cd_i^+] [V_i^0]^{-1} \approx n \cdot [Cd_i^+]$	10^{25}	-0,81	-0,81
2	$Cd_{Cd}^0 \leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd_i^+$	$K_F = [V_{Cd}^-] \cdot [Cd_i^+]$	$7,6 \cdot 10^{36}$	1,37	1,37
3	$Cd_i^0 \leftrightarrow Cd_i^+ + e^-$	$K_1 = [Cd_i^+] \cdot n \cdot [Cd_i^0]^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$	0,02	0,02
4	$Cd_i^+ \leftrightarrow Cd_i^{2+} + e^-$	$K_2 = [Cd_i^{2+}] \cdot n \cdot [Cd_i^+]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,21	0,2
5	$V_{Cd}^0 \leftrightarrow V_{Cd}^- + h^+$	$K_3 = [V_{Cd}^-] \cdot p \cdot [V_{Cd}^0]^{-1}$	$2,44 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,05	0,2
6	$V_{Cd}^{2-} \leftrightarrow V_{Cd}^- + e^-$	$K_4 = [V_{Cd}^-] \cdot n \cdot [V_{Cd}^{2-}]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,70	0,8
7	$0 \leftrightarrow e^- + h^+$	$n \cdot p = K_i = f(T_p)$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50	1,50
8	$n + [V_{Cd}^-] + 2 \cdot [V_{Cd}^{2-}] = p + [Cd_i^+] + 2 \cdot [Cd_i^{2+}]$				
Модель дефектів за роботою [B]					
9	$Cd^G \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 \cdot P_{Cd}^{-1}$	$3 \cdot 10^{52}$	1,47	1,47
10	$Cd^G \leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [Cd_i^{2+}] \cdot n^2 \cdot P_{Cd}^{-1}$	$8 \cdot 10^{55}$	2,09	2,09
11	$Cd_{Cd}^0 + e^- \leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^G$	$K_{11} = [V_{Cd}^-] \cdot n^{-1} \cdot P_{Cd}$	$8 \cdot 10^{11}$	2,08	2,08
12	$Te_i^- + Cd^G \leftrightarrow CdTe + e^-$	$K_{12} = [Te_i^-] \cdot n^{-1} \cdot P_{Cd}$	$4 \cdot 10^7$	1,19	1,19
13	$Cd_i^0 \leftrightarrow Cd_i^+ + e^-$	$K_1 = [Cd_i^+] \cdot n \cdot [Cd_i^0]^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$	0,02	0,02
14	$Cd_i^+ \leftrightarrow Cd_i^{2+} + e^-$	$K_2 = [Cd_i^{2+}] \cdot n \cdot [Cd_i^+]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,21	0,2
15	$V_{Cd}^0 \leftrightarrow V_{Cd}^- + h^+$	$K_3 = [V_{Cd}^-] \cdot p \cdot [V_{Cd}^0]^{-1}$	$2,44 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,05	0,2
16	$V_{Cd}^{2-} \leftrightarrow V_{Cd}^- + e^-$	$K_4 = [V_{Cd}^-] \cdot n \cdot [V_{Cd}^{2-}]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,70	0,8
17	$V_{Te}^+ \leftrightarrow V_{Te}^{2+} + e^-$	$K_{15} = [V_{Te}^{2+}] \cdot n \cdot [V_{Te}^+]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,5	0,5
18	$V_{Te}^0 \leftrightarrow V_{Te}^+ + e^-$	$K_{V_{Te}} = [V_{Te}^+] \cdot n \cdot [V_{Te}^0]^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$	0,4	0,4
19	$Te_i^0 \leftrightarrow Te_i^- + h^+$	$K_{Te_i} = [Te_i^-] \cdot p \cdot [Te_i^0]^{-1}$	$2,44 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,8	0,8
20	$Te_i^- + V_{Cd}^{2-} \leftrightarrow Te_{Cd}^{2+} + 5e^-$	$K_{14} = [Te_{Cd}^{2+}] \cdot n^5 \cdot [Te_i^-]^{-1} \cdot [V_{Cd}^{2-}]^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{82}$	3,76	3,76
21	$Te_{Cd}^0 \leftrightarrow Te_i^{2+} + 2e^-$	$K_{16} = [Te_{Cd}^{2+}] \cdot n^2 \cdot [Te_{Cd}^0]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,40	0,40
22	$0 \leftrightarrow e^- + h^+$	$n \cdot p = K_i = f(T_p)$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50	1,50
23	$n + [V_{Cd}^-] + 2 \cdot [V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] = p + 2 \cdot [Cd_i^{2+}] + [Cd_i^+] + 2 \cdot [V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + 2 \cdot [Te_{Cd}^{2+}]$				

Для першої моделі дефектів додаткові рівняння

будуть мати вигляд:

$$[Cd_i^+] + [Cd_i^{2+}] + [Cd_i^0] = [Cd_i]_{tot} = f(T_p), \quad (3)$$

$$[V_{Cd}^-] + [V_{Cd}^{2-}] + [V_{Cd}^0] = [V_{Cd}]_{tot} = f(T_p), \quad (4)$$

де $[Cd_i]_{tot}$, $[V_{Cd}]_{tot}$ - сумарні концентрації дефектів у зразках у випадку повної рівноваги.

У випадку другої моделі дефектів до рівнянь (3) і (4) необхідно додати наступні співвідношення:

$$[Te_i^-] + [Te_i^0] = [Te_i]_{tot} = f(T_p), \quad (5)$$

$$[V_{Te}^+] + [V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^0] = [V_{Te}]_{tot} = f(T_p) \quad (6)$$

Розв'язок розширених таким чином систем рівнянь дозволяє розрахувати концентрацію АТД у зразках підданих закалюванню в залежності від технологічних параметрів вирощування та відпалювання телуриду кадмію, а також температури дослідження монокристалів. Слід зауважити, що одержана система рівнянь є перевизначеною, тобто кількість співвідношень в ній перевищує число невідомих концентрацій дефектів. Це обумовлено тим, що деякі рівняння є взаємно зв'язаними.

Як і для випадку повної рівноваги, нами одержані аналітичні вирази, які визначають концентрації вільних носіїв заряду у швидко охолодженому матеріалі через константи КР. Для моделі дефектів [4-5] це рівняння має вигляд:

$$n + \frac{[V_{Cd}]_{tot} \cdot n \cdot K_4 \cdot K_3}{n \cdot K_4 \cdot K_3 + n^2 \cdot K_3 + K_i \cdot K_4} + \frac{2 \cdot n^2 \cdot K_3 \cdot [V_{Cd}]_{tot}}{n \cdot K_3 \cdot K_4 + n^2 \cdot K_3 + K_i \cdot K_4} - \frac{K_i}{n} - \frac{[Cd_i]_{tot} \cdot K_1 \cdot n}{n \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + n^2} - \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [Cd_i]_{tot}}{n \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + n^2} = 0. \quad (7)$$

У випадку моделі [16] аналогічне співвідношення досить складне і може бути записане так:

$$n + \frac{[V_{Cd}]_{tot} \cdot n \cdot K_4 \cdot K_3}{n \cdot K_4 \cdot K_3 + n^2 \cdot K_3 + K_i \cdot K_4} + \frac{2 \cdot n^2 \cdot K_3 \cdot [V_{Cd}]_{tot}}{n \cdot K_3 \cdot K_4 + n^2 \cdot K_3 + K_i \cdot K_4} + \frac{n \cdot K_{Te_i} \cdot [Te_i]_{tot}}{n \cdot K_{Te_i} + K_i} - \frac{K_i}{n} - \frac{[Cd_i]_{tot} \cdot K_1 \cdot n}{n \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + n^2} - \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [Cd_i]_{tot}}{n \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + n^2} - \frac{2 \cdot K_{15} \cdot [V_{Te}]_{tot}}{n \cdot K_{V_{Te}} + K_{15} \cdot K_{V_{Te}} + n^2} - \frac{n \cdot K_{V_{Te}} \cdot [V_{Te}]_{tot}}{n \cdot K_{V_{Te}} + K_{15} \cdot K_{V_{Te}} + n^2} - \frac{[V_{Cd}]_{tot} \cdot [Te_i]_{tot} \cdot K_{Te_i} \cdot K_{14} \cdot K_3}{n^2 \cdot (n \cdot K_4 \cdot K_3 + n^2 \cdot K_3 + K_i \cdot K_4) \cdot (n \cdot K_{Te_i} + K_i)} = 0 \quad (8)$$

Результати числових розрахунків концентрації точкових дефектів та носіїв заряду у телуриді кадмію в залежності від P_{Cd} для випадку повної рівноваги та закалювання з застосуванням моделей 1 та 2 при різних T_p наведені на рис. 1 та 2. При використанні моделі часткової рівноваги вважалося, що

температура дослідження властивостей матеріалу дорівнює кімнатній ($T_0 = 293 \text{ K}$). На рис. 3 відповідні залежності представлені у координатах $N \cdot 10^3 / T$, при цьому вважалося, що $P_{Cd} = 600 \text{ Па}$. Зміна концентрації вільних електронів від температури відпалювання зразків при різних тисках пари кадмію наведена на рис. 4, тут же представлені експериментальні результати визначення концентрації носіїв заряду у матеріалі за роботою [16].

Оскільки основним параметром телуриду кадмію, який визначається експериментально є його холівська концентрація носіїв заряду, у роботі з використанням співвідношення $n_H = n - p$, де

$$p = \frac{K_i}{n}$$

залежності від P_{Cd} при відпалюванні матеріалу. Відповідні залежності для різних моделей АТД та швидкості охолодження зразків наведені на рис. 5. На цьому ж рисунку представлені результати експериментального вимірювання холівської концентрації носіїв у халькогеніді за даними роботи [16].

Нарешті на рис.6 представлені результати визначення критичних тисків відпалювання матеріалу при яких відбувається інверсія типу провідності напівпровідника. На цьому ж рисунку наведені залежності холівської концентрації носіїв заряду від тиску кадмію при повній рівновазі та закалюванні телуриду кадмію для ряду температур відпалювання.

II. Обговорення результатів

Результати розрахунків стану АТД у телуриді кадмію за першою моделлю (рис. 1 a,b, 3 a,b) дозволили встановити, що в області високих тисків кадмію переважаючими точковими дефектами в матеріалі є міжвузлові атоми кадмію з зарядовими станами Cd_i^+ та Cd_i^0 . В області низьких тисків кадмію структурночутливі властивості напівпровідника визначаються вакансіями V_{Cd}^- та V_{Cd}^0 . Оскільки заряджені міжвузлові атоми кадмію є мілкими донорами, а заряджені вакансії – акцепторами, при зменшенні P_{Cd} в процесі відпалювання халькогеніду відбувається зниження концентрації електронів з подальшою інверсією типу провідності матеріалу (рис.5, 6 а). В області малих тисків кадмію при зменшенні P_{Cd} провідність $CdTe$ зростає внаслідок збільшення в матеріалі концентрації дірок.

Закалювання зразків приводить до суттєвої зміни стану АТД у телуриді кадмію (рис.1 b, 3 b), як результат, в деякому діапазоні тисків кадмію опір матеріалу збільшується майже на вісім порядків (рис.5, 6 а). Значення відповідних тисків та ширина цього діапазону визначаються температурою

відпалювання матеріалу. При зменшені T_p зразків інтервал тисків кадмію де халькогенід стає напівізолюючим розширюється та зміщується у область менших P_{Cd} (рис.5, 6 а). Крім цього на залежності $n_H - P_{Cd}$ (рис.5) спостерігається область тисків, де провідність матеріалу зменшується не так

значно (у 2-3 рази порівняно з матеріалом з рівноважним станом дефектів), але і в ній виготовлення кристалів CdTe з високою провідністю за рахунок власних дефектів є проблематичним.

Дуже цікавими є результати, які одержані в рамках другої моделі власних дефектів (рис.2 а,б, 3 с, d). Як встановлено при розрахунках, в області

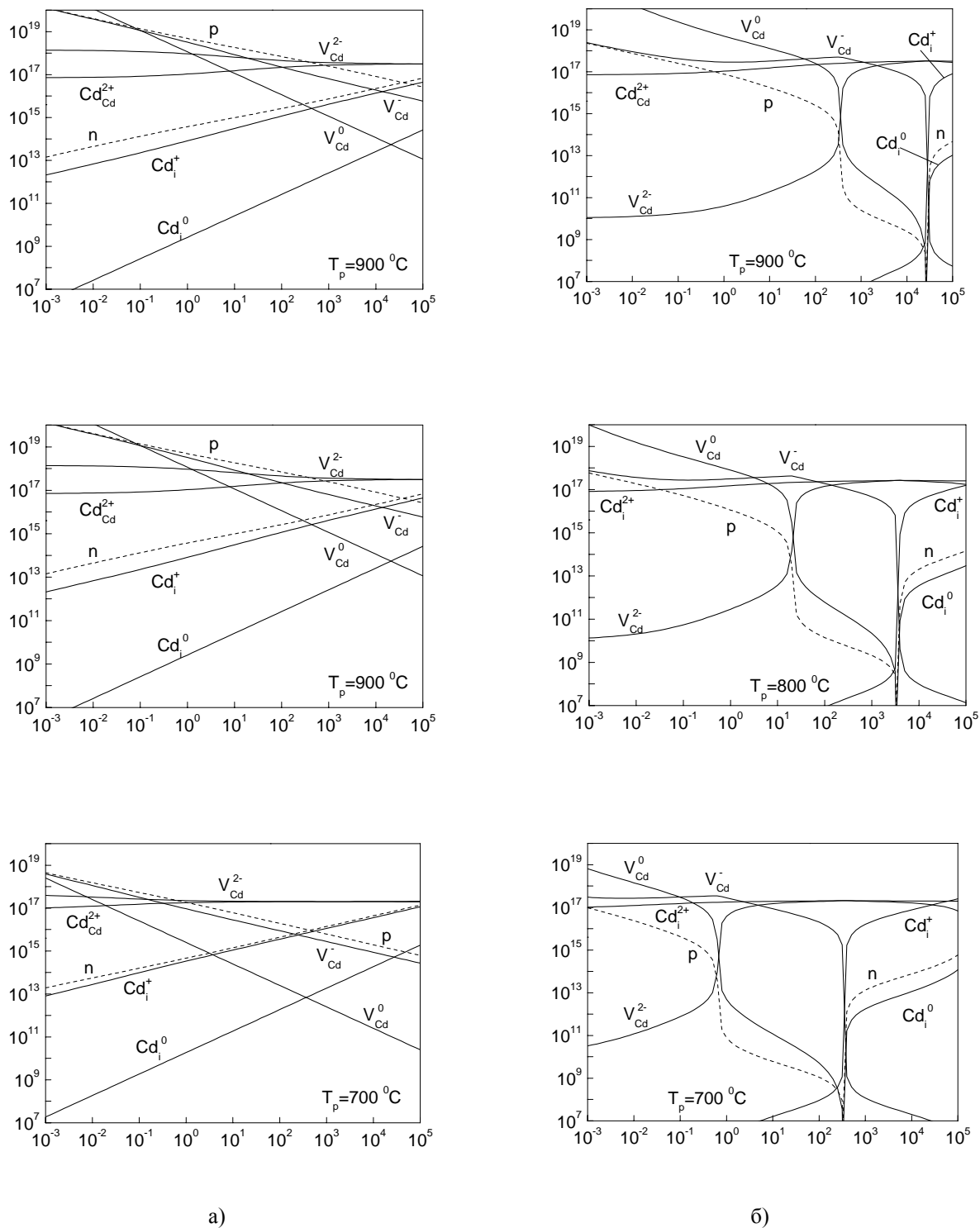


Рис. 1. Залежність концентрації власних точкових дефектів та носіїв струму від парціального тиску пари кадмію при різних температурах відпалу T_p кристалів CdTe. Перша модель:
а – повна рівновага; б – закалювання.

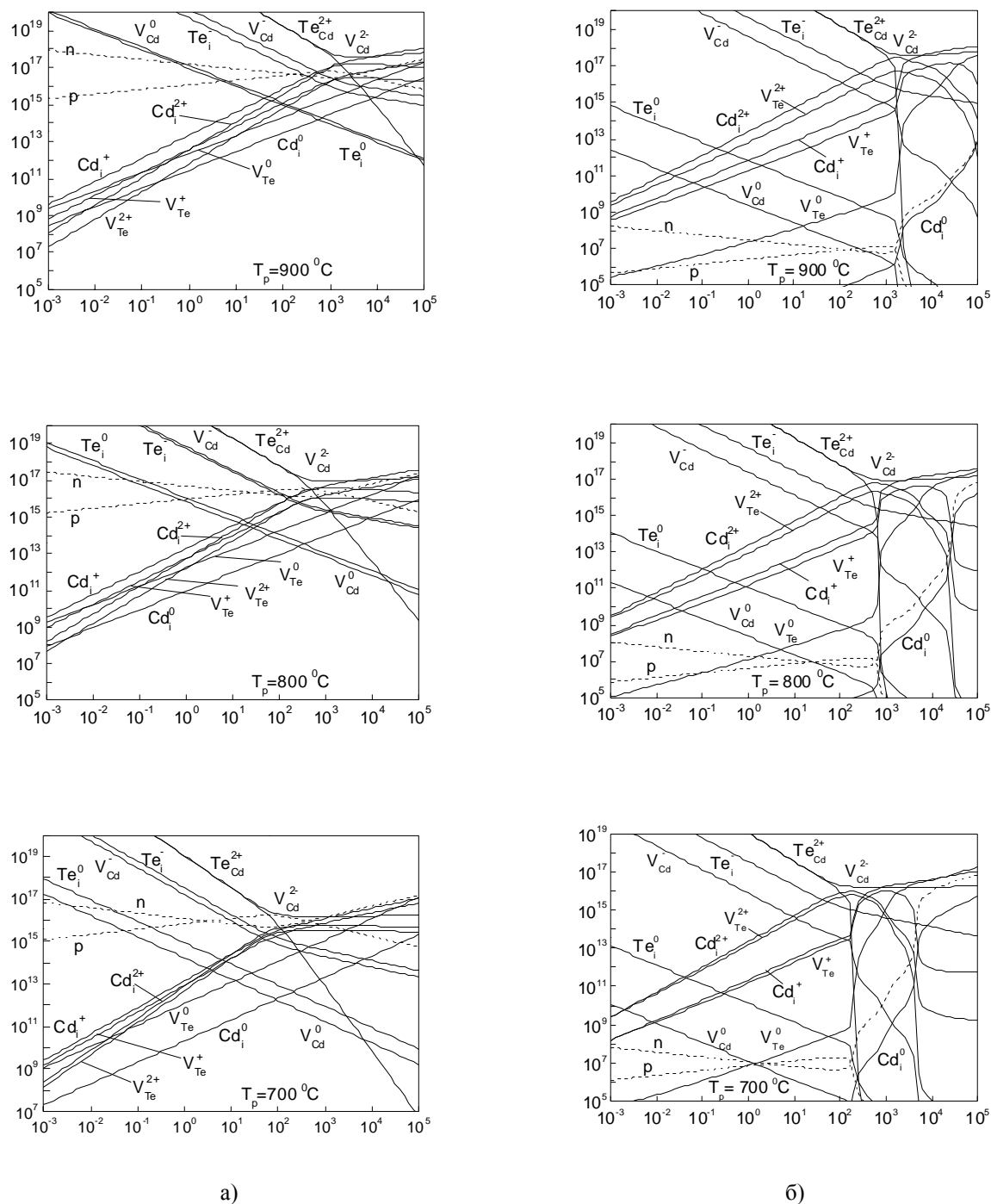


Рис. 2. Залежність концентрації власних точкових дефектів та носіїв струму від парціального тиску пари кадмію при різних температурах відпалу T_p кристалів $CdTe$. Друга модель:

а – повна рівновага; б – закалювання.

високих тисків кадмію структурночутливі властивості матеріалу визначаються міжвузловими атомами Cd_i^+ та Cd_i^{2+} , в той час як при малих P_{Cd} дефектами, що домінують у $CdTe$ є V_{Cd}^{2-} та Te_{Cd}^{2+} . При цьому концентрація останніх дефектів при зменшенні P_{Cd} збільшується дуже швидко (рис.2 а, б), виходячи за межі області гомогенності матеріалу, яка у дослідженому діапазоні температур складає 10^{19} - 10^{20} см $^{-3}$. Це свідчить про можливість

утворення у телуриді кадмію, одержаному при $P_{Cd} < 10^{-1} - 10^2$ Па (в залежності від T_p), преципітатів з телуру.

Слід відмітити, що модель 2, як і перша, передбачає зміну провідності матеріалу з n на p при зменшенні P_{Cd} (рис. 5, 6 б). Відповідні значення критичних тисків кадмію збільшуються при збільшенні температури відпалювання матеріалу. При цьому тиски при яких відбувається інверсія провідності напівпровідника передбачені двома

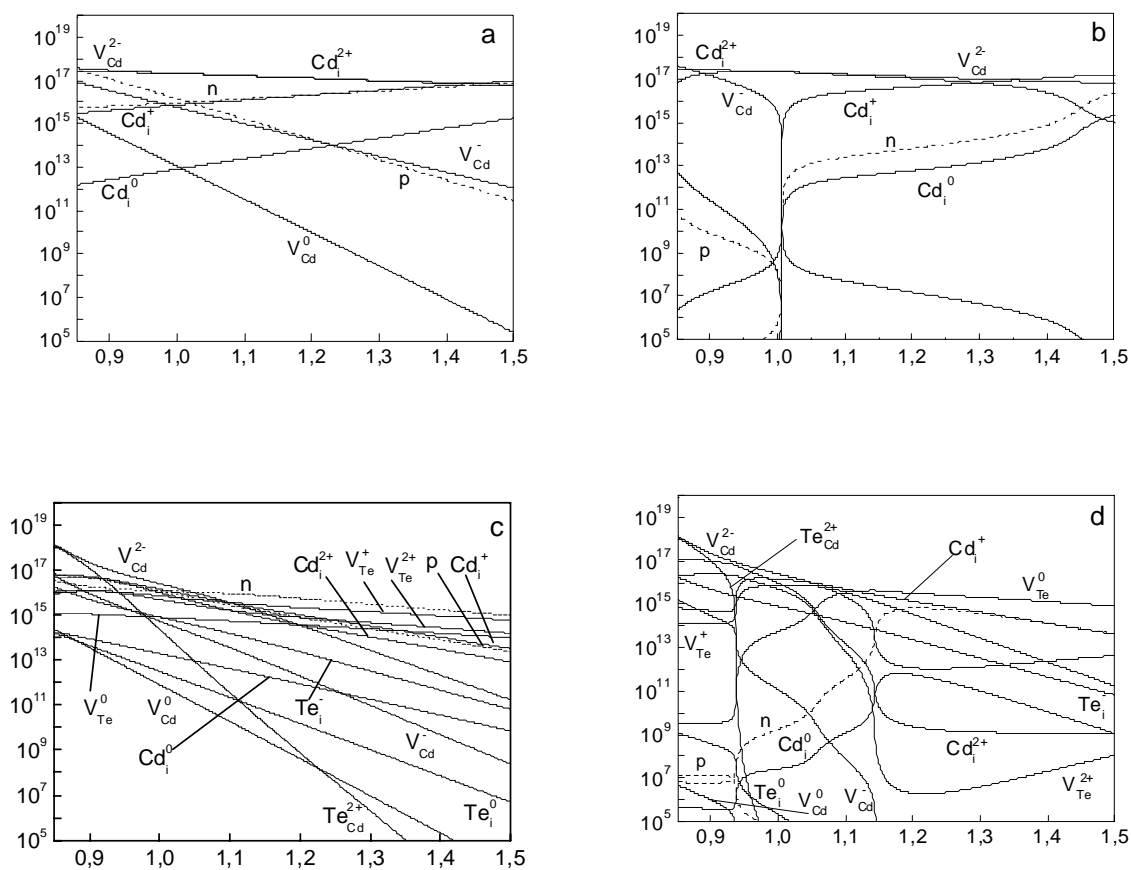


Рис. 3. Залежність концентрації власних точкових дефектів та носіїв струму від температури відпалу T_p кристалів CdTe при $P_{Cd} = 600$ Па. Перша модель дефектів: а - повна рівновага; б – закалювання. Друга модель дефектів: с - повна рівновага; d – закалювання.

моделями є досить близькими. Це ж стосується провідності телуриду кадмію у області великих P_{Cd} .

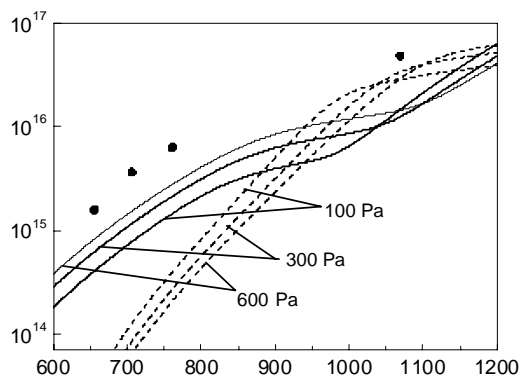


Рис. 4. Залежність концентрації електронів від температури відпалу монокристалів CdTe T_p при різних тисках пари кадмію P_{Cd} ;
● – експериментальні данні [11].

Оскільки основна кількість експериментальних даних отримана саме в цій області, зробити вибір між двома моделями досить складно, так як вони обидві добре описують експериментальні результати (рис. 5).

Характерною особливістю моделі дефектів за роботою [16] є додаткова зміна типу провідності телуриду кадмію з p на n у області наднизьких тисків кадмію (рис.5, 6 б). Ці технологічні умови відповідають відпалу матеріалу під надлишковим тиском телуру. Виникнення матеріалу n -типу провідності у цій області обумовлено зміщенням міжвузлового атому Te_i на місце V_{Cd} з утворенням антиструктурного дефекту Te_{Cd}^{2+} , який є донором. Це можливо внаслідок того, що ентальпія утворення цього дефекту ($\Delta H_{Te_{Cd}} = 3,76$ еВ) є меншою ніж ентальпія утворення вакансії кадмію ($\Delta H_{V_{Cd}} = 4,75$ еВ) [17]. Не зовсім зрозуміло, чому телурид кадмію у цій області тисків має досить високу провідність, оскільки згідно, наприклад, з [17] глибина залягання рівня Te_{Cd}^{2+} у 33 напівпровідника складає 0,6 еВ, тобто він є глибоким донором. Наряду з цим, автори [16] одержали значно меншу енергію іонізації дефекту ($E_c - 0,4$ еВ), що може пояснити результати

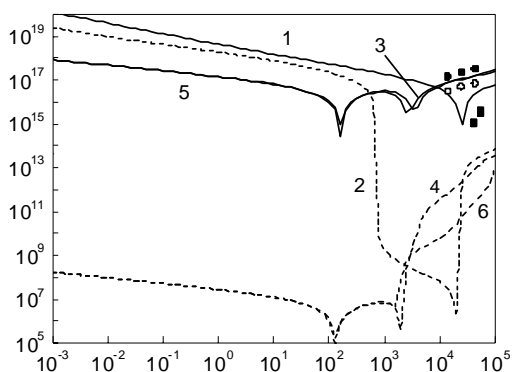


Рис. 5. Порівняння результатів розрахунків холівської концентрації носіїв заряду з експериментальними даними [16]. 1- повна рівновага дефектів, 2 – закалювання (модель дефектів [5]); 3,5 - повна рівновага дефектів, 4,6- закалювання (модель дефектів [16]). При розрахунках кривих 3,4– використано набір констант [5,10]; 5,6- [10,16].

$$T_p = 900^{\circ} \text{C. } T_o = 20^{\circ} \text{C.}$$

моделювання.

Відзначимо, що утворення телуриду кадмію *n*-типу провідності при відпалі у парах телуру спостерігалось експериментально у роботі [17] але автори досліджували матеріал легований хлором.

Аналогічні результати, з використанням дещо спрощеної порівняно з даною моделі, отримали автори роботи [13], які те ж досліджували легований халькогенід.

У випадку закалювання зразків АТД напівпровідника суттєво змінюється, в результаті

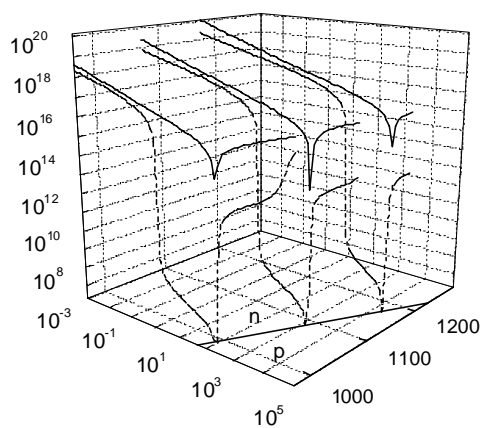
телурид кадмію набуває напівізолюючих властивостей майже у всьому інтервалі досліджених тисків пари кадмію. При цьому провідність халькогеніду виявляється нижчою ніж це передбачає перша модель.

Наприкінці відзначимо, що використання різних наборів даних про енергію іонізації точкових дефектів у телуриді кадмію не привело до суттєвих змін у залежностях концентрації АТД та вільних носіїв заряду від P_{Cd} , що свідчить про високу вірогідність проведених розрахунків та їх адекватність реальній ситуації.

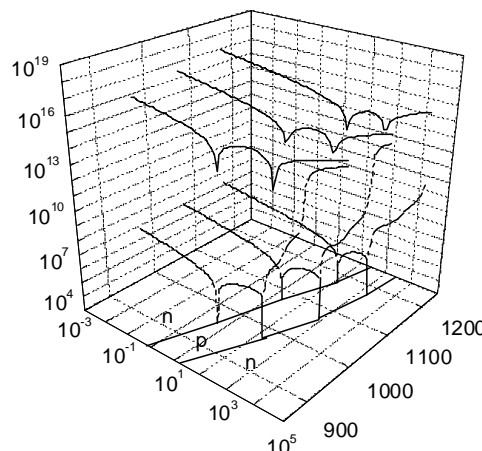
Висновки

З використанням методу КР проведено моделювання АТД у монокристалах *CdTe* для випадків високотемпературної рівноваги дефектів та закалювання при їх відпалюванні під надлишковим тиском кадмію. Використано дві моделі дефектів, що на теперішній час вважаються найбільш обґрунтованими. Одержані відповідні аналітичні вирази, що дозволяють визначити концентрацію вільних носіїв струму в напівпровіднику у двох крайніх випадках.

Встановлена природа домінуючих дефектів в матеріалі *n* та *p*-типів провідності. Показано, що у області високих тисків кадмію обидві використані моделі дають досить близькі значення концентрації носіїв струму в матеріалі, та передбачають інверсію провідності халькогеніду з *p* на *n*-тип при підвищені P_{Cd} . Разом з тим, модель дефектів, запропонована в [16], вказує на існування телуриду кадмію *n*-типу у області наднизьких тисків кадмію. Експериментальне спостереження зміни провідності власного матеріалу при відпалі під надлишковим тиском телуру повинно дозволити одержати свідчення на користь даної моделі дефектів чи спростувати її.



а)



б)

Рис. 6. Залежність критичного тиску пари кадмію, що відповідає інверсії типу провідності матеріалу від температури відпалу кристалів *CdTe*. На графіку також наведена холівська концентрація носіїв заряду для моделей 1 (а) та 2 (б) при повній рівновазі дефектів та закалюванні.

Швидке охолодження зразків, одержаних при надлишковому тиску кадмію у широкому інтервалі P_{Cd} , приводить до суттєвого зменшення провідності телуриду кадмію. Це, з одного боку, дозволяє одержувати матеріал з напівізолюючими властивостями, який є перспективним для використання в якості базових шарів гама детекторів замість CdTe легovanого хлором, з іншого боку

ускладнює одержання нелегованих напівпровідникових зразків з високою провідністю, які є перспективними, наприклад, у сонячній енергетиці.

Косяк В.В. – аспірант;

Опанасюк А.В. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент.

- [1] Д.В.Корбутяк, Мельничук С.В. *Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості*. Иван Федоров, К. 198 с. (2000).
- [2] Ф. Крєгер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. 620 с. (1969).
- [3] D. Nobel Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride // *Philips Res. Repts.*, **3**(14), pp. 43-92 (1959).
- [4] K. Zanio Cadmium telluride// *Semiconductors and semimetals*. **13**, pp. 1-236 (1978).
- [5] J. Saraie, M. Kitagava Effect of component element during LPE on electrical properties of CdTe // *J. Solid State Chem.*, **126**(12), pp. 2225-2231 (1979).
- [6] S. Chern, F. Kreger. The defects structure of CdTe // *J. Solid State Chem.*, **14**, pp. 33-43 (1975)
- [7] В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия // *Кристаллография*. **28**(2), с.394-397 (1983).
- [8] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. Самокомпенсация в CdTe(Cl) в условиях фазового равновесия кристалл-пар кадмия (теллура) // *Физика и техника полупроводников*. **32**(2), с. 159-163 (1998).
- [9] Q. Chen, M. Hillert, B. Sundman. and all. Phase equilibria, defect chemistry and semiconducting properties of CdTe(s) - thermodynamic modeling // *Journal of Electronic Materials.*, **27**(8), pp.961-971 (1998).
- [10] П.М. Фочук, О.О Коров'яноко. Розрахунок впровадження легуючих елементів в CdTe // *Фізика і хімія твердого тіла*. **2**(3), сс. 475-480 (2001).
- [11] Д.М.Фреїк, В.В Прокопів, У.М Писклинець. Термодинамічний п-р-перехід у кристалах телуриду кадмію// *Фізика і хімія твердого тіла*. **3**(1), сс. 58-61 (2002).
- [12] 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*. **3**(4), сс. 547-554 (2002).
- [13] Д.М.Фреїк, В.В.Прокопів, У.М.Писклинець., А.М.Дмитрів. Подвійний термодинамічний п-р-перехід у кристалах телуриду кадмію, легovanого хлором // *Фізика і хімія твердого тіла*. **3**(4), сс. 642-646 (2002).
- [14] В.М. Глазов, Л.М Павлова. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий-теллур // *Неорганические материалы*. **30**(5), сс. 629-634 (1994).
- [15] M.A. Berding, V. Schilfgaarde, A.T. Paxton, A. Sher. Defects in ZnTe, CdTe and HgTe // *Phys. Rev (B)*, **8** (2), pp. 1103-1107 (1990).
- [16] M.A Berding. Native point defects in CdTe // *Phys. Rev. (B)*. **60**(12), pp. 8943-8950 (1999).
- [17] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. Самокомпенсация в CdTe (Cl) в условиях фазового равновесия кристалл-пар кадмия (теллура)// *Физика и техника полупроводников*. **32**(2), сс. 159-163 (1998).

V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk

The point defects ensemble in CdTe undoped single-crystals in cases full equilibrium and quenching

Sumy State University, 2, Rimskyi-Korsakov str., 4007, Sumy, Ukraine

E-mail: opanasjuk@ua.fm, v.kosyak@ukr.net

On the basis of conventional and the latest knowledge of the nature of native defects in the material, we carried out modelling of the point defects ensemble in CdTe undoped single-crystals. Two extreme cases were calculated: full equilibrium and quenching. One defined the point defects and free carrier concentration function of technological parameters of growing and after-grow annealing in Cd vapour and observation temperature. The achieved results have been compared with experimental data. This made it possible to make conclusions concerning validity of the studied models and offer additional experiments to make final choice between them.