

Д.М. Фреїк¹, В.В. Прокопів¹, І.В. Горічок¹, У.М. Писклинець²

Вплив відхилення від стехіометрії на дефектну підсистему кристалів CdTe:Cd

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: freik@pu.if.ua

²Івано-Франківський державний медичний університет, вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Проведено розрахунок концентрацій вільних носіїв заряду і точкових дефектів у монокристалах кадмій телуриду в залежності від вмісту надстехіометричного Кадмію методом термодинамічних потенціалів. Встановлено тип домінуючих точкових власних дефектів, що визначають електричні властивості матеріалу.

Ключові слова: термодинамічний потенціал, точкові дефекти, кадмій телурид.

Стаття поступила до редакції 11.02.2008; прийнята до друку 15.02.2008.

Вступ

Велика зацікавленість у дослідженні кадмій телуриду викликана застосуванням цього матеріалу для виготовлення ряду високоєфективних приладів оптоелектроніки та детекторів іонізуючого випромінювання [1]. Для визначення оптимальних умов вирощування нелегованих монокристалів із наперед заданими властивостями необхідно знати поведінку власних точкових дефектів у широкому інтервалі температур всередині і на межі області гомогенності. Керувати концентрацією вільних носіїв заряду та типом провідності матеріалу можна зміною ступеня відхилення від стехіометричного складу.

Дослідженню дефектного стану кадмій телуриду присвячена значна кількість робіт, які певною мірою пояснюють експериментальні дані у різних температурних областях. Широкого використання набув метод квазіхімічних реакцій дефектоутворення з використанням переважно емпірично визначених констант рівноваги K_0 та ентальпій утворення дефектів H , що описують можливі процеси утворення точкових дефектів у напівпровіднику [2-6]. Основною перешкодою на шляху такого моделювання спектра дефектів є неточність констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення, що призводить до неоднозначностей при інтерпретації експериментальних даних.

У роботах [7-9] дослідження структури точкових дефектів проводили з використанням теоретично визначених енергій утворення дефектів та зміни частоти коливань атомів в околі дефекту при його утворенні. Такі розрахунки досить складні, а результати отримані різними авторами часто значно

відрізняються один від одного.

Дефектна структура кристалів кадмій телуриду є надзвичайно складною, а енергетичний спектр дефектів широкий. Експериментально визначені та теоретично розраховані положення енергетичних рівнів у ряді робіт виявляють чималі розходження. Наявність таких розходжень не може бути пояснена тільки експериментальними похибками і обмеженнями тих чи інших наближень. Ймовірно, вони вказують на те, що спектр власних точкових дефектів у кадмій телуриді є набагато складнішим, а ніж враховувалося у моделях [2-9]. Тому дослідження залежності дефектного стану матеріалу від технології вирощування та впливу зовнішніх факторів (двотемпературний відпал, легування) залишаються актуальними.

У даній роботі методом термодинамічних потенціалів з використанням теоретично розрахованих енергетичних параметрів дефектів досліджено зміни концентрації вільних носіїв заряду і переважаючих власних точкових дефектів у кадмій телуриді в залежності від ступеня відхилення від стехіометрії.

I. Термодинамічний потенціал кристала

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі визначали за методикою запропонованою в роботі [10], виходячи з умови рівності хімічних потенціалів кожного компоненту у всіх фазах системи при заданих тиску P і температурі T :

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

Таблиця 1

Енергетичні параметри дефектів у кристалах CdTe

| | | | | |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | V_{Cd} | Cd_i | V_{Te} | Te_i |
| E_i , eV | 2,67 [8] | 2,04 [8] | 3,24 [8] | 3,41 [8] |
| ϵ_1 , eV | $E_v+0,05$ [15] | $E_c-0,02$ [2] | $E_c-0,01$ [17] | $E_v+0,15$ [3] |
| ϵ_2 , eV | $E_v+0,8$ [7] | $E_c-0,17$ [16] | $E_c-0,34$ [17] | $E_v+0,57$ [8] |
| x | 4 | 5 | 4 | 5 |
| ω/ω_0 | 3,75 | 0,25 | 1,60 | 0,15 |

Хімічний потенціал дефекту, що дорівнює хімічному потенціалу компоненту взятому з знаком «+» або «-» в залежності від типу дефекту, визначали

шляхом диференціювання енергії Гібса по концентрації дефектів.

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

де E – енергія утворення нейтрального дефекту, $[D]$ – концентрації дефекту D , n та p – концентрації електронів та дірок, E_c , E_v – енергія дна зони провідності та 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.

Хімічний потенціал газу [11]:

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

Для одноатомного газу Cd:

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

Для двоатомного газу Te₂:

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

m – маса атома або молекули, $I = ml^2$ – момент інерції молекули, l – відстань між ядрами молекули, ν – 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 . Кожен з цих дефектів може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений. Тому L_{MIN} є функцією дванадцяти змінних.

Параметри, що використовувалися при розрахунках наведено у табл. 1 і 2.

Величину відхилення від стехіометричного складу CdTe в області надлишку Cd визначали як

$$\delta Cd = [Cd_i] - [V_{Cd}] + [V_{Te}] - [Te_i]$$

II. Обговорення результатів

Результати теоретичних розрахунків концентрації вільних носіїв заряду в кадмій телуриді у залежності від ступеня відхилення від стехіометрії

Таблиця 2

Параметри, що використовувалися при розрахунку

| Параметр | Значення | Література |
|---|---|------------|
| Внутрішня частота коливань молекули Te ₂ | $0,625102 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ | [12] |
| Відстань між ядрами у молекулі Te ₂ | $2,59 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ | [12] |
| Константа $K = P_{Te_2} P_{Cd}^2$ | $K = 10^{(-29475/T + 18,923)} \cdot (101325)^3, \text{ Па}^3$ | [13] |
| Ефективна маса електронів | $0,11 m_0$ | [13] |
| Ефективна маса дірок | $0,35 m_0$ | [2] |
| Ширина забороненої зони | $E_g = 1,65 - 0,000535 T, \text{ eV}$ | [7] |
| Температура Дебая | $T_\theta = 200 \text{ К}$ | [14] |

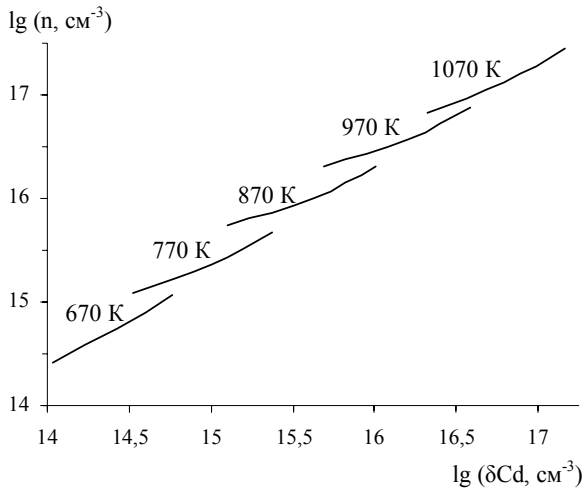


Рис. 1. Розраховані значення концентрації електронів у CdTe від вмісту надстехіометричного Cd при різних температурах відпалу.

δCd для інтервалу температур $T = 670\text{--}1070\text{ K}$ наведено на рис. 1.

Із збільшенням вмісту надстехіометричного Cd концентрація електронів зростає. Характер цієї залежності зумовлений некомпенсованими власними точковими дефектами кристалічної ґратки, вид та зарядовий стан яких визначається відхиленнями від стехіометричного складу та технологічними факторами вирощування чи відпалу.

Домінуючим донорним дефектом у матеріалі n -типу, що одержується при надлишку кадмію, згідно з результатами наших розрахунків, є двократно заряджена вакансія Телуру V_{Te}^{2+} при $T < 870\text{ K}$ та двократно заряджений міжвузловий атом Кадмію Cd_i^{2+} при температурах $T > 870\text{ K}$ (рис. 2, 3).

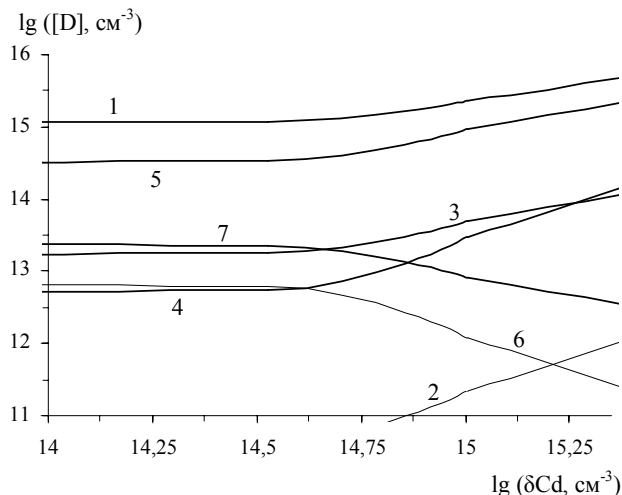


Рис. 2. Розраховані значення концентрацій власних точкових дефектів у CdTe від вмісту надстехіометричного Cd при температурі відпалу $T = 670\text{ K}$: 1 – n , 2 – Cd_i^+ , 3 – Cd_i^{2+} , 4 – V_{Te}^+ , 5 – V_{Te}^{2+} , 6 – V_{Cd}^- , 7 – V_{Cd}^{2-} .

В області малих відхилень від стехіометрії δCd зростання вмісту надстехіометричного Cd практично

не змінює концентрацію дефектів, а отже залишається сталою концентрація вільних носіїв заряду. В області високих значень відхилення від стехіометрії δCd зростання вмісту надстехіометричного Cd спричинює зростання концентрацій йонізованих дефектів: міжвузлового Кадмію Cd_i^{2+} , Cd_i^+ і вакансій Телуру V_{Te}^{2+} , V_{Te}^+ . При цьому концентрації негативно заряджених дефектів міжвузлового Телуру Te_i^{2-} , Te_i^- та вакансій Кадмію V_{Cd}^{2-} , V_{Cd}^- спадають. Слід відзначити, що величина області незмінності концентрації дефектів від ступеня відхилення від стехіометрії δCd є функцією температури відпалу T . Як можна бачити із рис. 2 і 3 горизонтальні участки на залежностях концентрацій дефектів від δCd простягаються при $T = 670\text{ K}$ до $\delta\text{Cd} = 5 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$, а при $T = 1070\text{ K}$ до $\delta\text{Cd} = 2 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$.

Слід зауважити, що концентрації нейтральних дефектів при досліджуваних умовах є на кілька порядків нижчими аніж концентрації заряджених дефектів, тому на графіках їх не наведено.

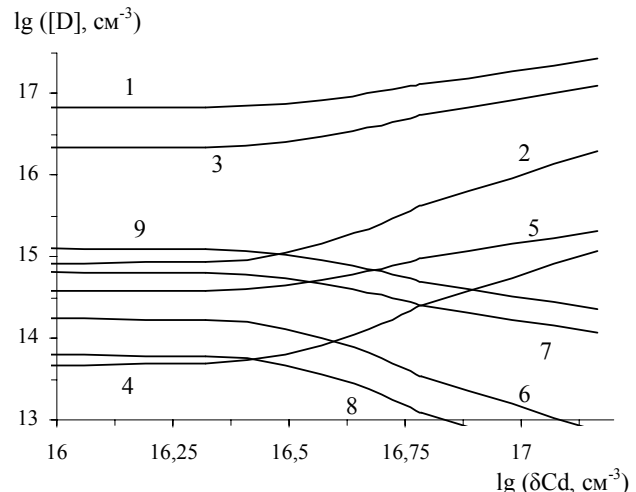


Рис. 3. Розраховані значення концентрацій власних точкових дефектів у CdTe від вмісту надстехіометричного Cd при температурі відпалу $T = 1070\text{ K}$: 1 – n , 2 – Cd_i^+ , 3 – Cd_i^{2+} , 4 – V_{Te}^+ , 5 – V_{Te}^{2+} , 6 – V_{Cd}^- , 7 – V_{Cd}^{2-} , 8 – Te_i^- , 9 – Te_i^{2-} .

Висновки

Методом термодинамічних потенціалів визначено концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в кристалах CdTe у залежності від ступеня відхилення від стехіометрії.

Розраховувалася модель, що враховувала 12 типів власних точкових дефектів: V_{Cd} , V_{Te} , Cd_i , Te_i , кожен з яких може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений.

Встановлено тип домінуючих власних точкових дефектів, що визначають електричні властивості матеріалу та їх залежність від вмісту надстехіометричного Cd при різних температурах відпалу. Виявлено область незалежності концентрації

заряджених дефектів і вільних носіїв заряду від відхилення від стехіометрії δCd , ширина якої є функцією температури відпалу T .

Робота виконується в рамках кафедрального проекту (реєстраційний номер 0107U006768).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Прокопів В.В. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;

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

Писклинець У.М. – старший викладач кафедри інформаційних технологій, медичної і біологічної фізики

- [1] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисик. *Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості*. Іван Федоров, К. 198 с (2000).
- [2] D. de Nobel. Phase Equilibria and Semiconductors Properties of Cadmium Telluride. // *Phil. Res. Repts.*, **14**, pp. 361-492 (1959).
- [3] 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).
- [4] В.М. Глазов, Л.М. Павлова. Область гомогенності на основі телурида кадмія в системі кадмій – теллур. // *Неорганічні матеріали*, **30**(5), сс. 629-634 (1994).
- [5] 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).
- [6] 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 (2004).
- [7] M.A. Berding. Native defects in CdTe. // *Phys. Rev.*, **60**(12), pp.8943-8950 (1999).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] 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).
- [11] Ю.Б. Румер, М.Ш.Рывкин. Термодинамика, статистическая физики и кинетика, Наука, М. (1972).
- [12] Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов, Мир, М. (1972).
- [13] С.А. Медведева. *Фізика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$* , Мир, М. (1970).
- [14] А.Н. Георгобиани, М.К. Шейкман. *Фізика соединений $A^{II}B^{VI}$* , Наука, М. (1986).
- [15] В.С. Иванов, В.Б. Стопачинський, В.А. Чаплин. Дифференциальная спектроскопия локальных центров в CdTe. // *ФТП*, **5**(1), сс.101-105 (1971).
- [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).

D.M. Freik¹, V.V. Prokopiv¹, I.V. Gorichok¹, U.M. Pysklynets²

Effect of Deviation From the Stoichiometry on Defective Subsystem of CdTe:Cd Crystals

¹Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

²Ivano-Frankivsk State Medical Institute, Galitska Str., 2, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

Dependences of concentrations of free transmitters of charge and point defects of Cadmium Telluride monocrystals from content of superstoichiometric Cadmium by method of thermodynamical potentials are calculated. Type of dominant own point defects, which define electrical properties of material are determined.