

Г.Я. Гургула, Т.П. Вінтоняк, Н.Д. Фреїк

Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у нестехіометричних кристалах кадмій телуриду

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна E-mail: freik@pu.if.ua

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n- і p-CdTe за умови існування складної дефектної підсистеми за схемою Шоттки-Френкеля. Розраховано залежність концентрації дефектів і холлівської концентрації носіїв від ступеня відхилення від стехіометрії та диспропорціонування точкових дефектів.

Ключові слова: кадмій телурид, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття постуила до редакції 12.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Кадмію телурид – широкозонний напівпровідник групи A^2B^6 , який використовується як активний елемент у детекторах іонізуючого випромінювання, пасивних та активних елементах нелінійної оптики та оптоелектроніки, в якості підкладки для осадження тонких плівок $Cd_xZn_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$. З метою створення матеріалу з наперед заданими та відтворюваними властивостями необхідний контроль точкових дефектів як у процесі його синтезу, так і наступної обробки, оскільки саме вони визначають основні фізико-хімічні властивості.

Сполука CdTe плавиться конгруентно при температурі 1365 K і утворює вироджені евтектики з своїми компонентами (рис. 1). За даними [1] максимум температури плавлення CdTe лежить при 1363 K, а за даними [2] – при 1371 K. Утворення сполуки CdTe характеризується на діаграмі стану гострим піком.

Температура плавлення CdTe становить 1370 K (структура цинкової обманки). Ширина забороненої зони E_g при 300 K – 1,475 eV. Стала ґратки a_0 при 300 K – 0,648 нм. Відстань між найближчими сусідами у структурі цинкової обманки CdTe при 300 K – 0,28 нм. Холлівська рухливість електронів при 300 K для $n \leq 1050 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, а холлівська рухливість дірок при 300 K для $p \leq 100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Енергія зв'язку екситонів – 12 меВ. Середня енергія фотона – 5,8 меВ.

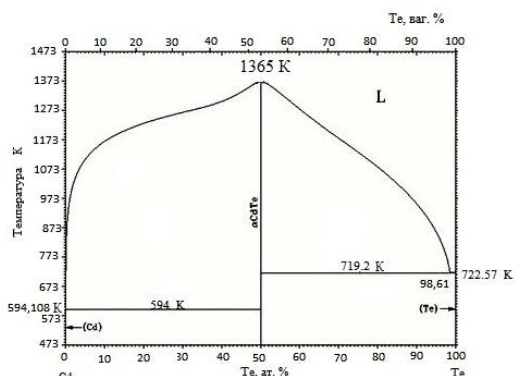


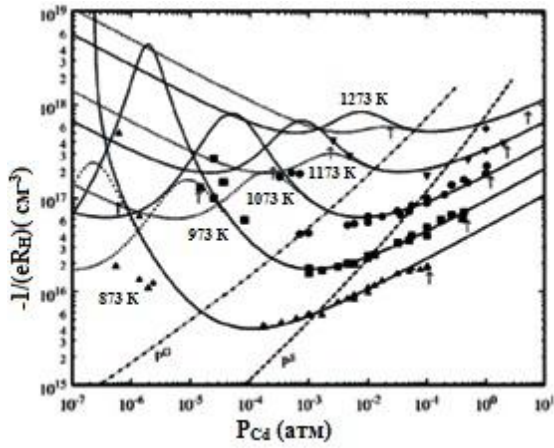
Рис. 1. T-x проекція за даними робіт [21, 22].

Телурид кадмію кристалізується в структурах сфалериту (S – кубічна структура B3), і в'юрциту (W – гексагональна структура B4) із однаковим числом атомів як в першій, так і в другій координаційних сферах [3]. При кімнатній температурі і тиску 3,3–3,6 ГПа в телуриді кадмію проходить фазовий перехід із структури типу сфалерит або в'юрцит у структуру типу NaCl, що супроводжується різким зменшенням електропровідності [4, 5].

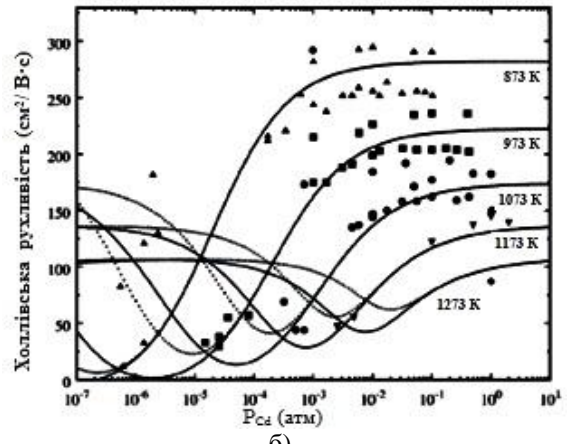
Незважаючи на значну кількість робіт, в яких досліджувалась структура точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду, залишається нерозв'язаним у повній мірі питання про домінуючі їх види та енергетичні параметри. Пряме експериментальне дослідження точкових дефектів пов'язане з певними труднощами і значна частина інформації про точкові дефекти отримана з експерименту є непрямом 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.

кількісно правильно описати межі області гомогенності сполуки.



а)



б)

Рис. 2. Залежність холлівської концентрації (а) та холлівської рухливості (б) від тиску пари кадмію при двотемпературному відпалі при різних температурах відпалу. Точки – експеримент, суцільна та штрихована лінія – моделювання, з врахуванням різних значень енергії йонізації антиструктурного дефекту Te_{Cd} [8].

Згідно розрахунків, проведених у роботі [6], домінуючим донорним дефектом у матеріалі n-типу є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію Cd_i^{2+} при температурах $T > 870$ К та V_{Te}^{2+} при $T < 870$ К. В матеріалі p-типу спостерігається подібна картина. До температур $T \approx 1200$ К домінує однократно йонізована вакансія кадмію V_{Cd}^{2+} , а при вищих температурах – Te_i^- .

Для всіх значень температури відпалу T та парціального тиску пари кадмію P_{Cd} домінуючі дефекти є зарядженими. Концентрації нейтральних дефектів є на один - два порядки нижчими ніж концентрації заряджених дефектів.

Оскільки більшість експериментів, що проводяться з метою визначення типу чи параметрів точкових дефектів (ФЛ, ЕПР, ЕХ та ін.) не є прямими і не дозволяють зробити однозначних висновків про дефектну структуру кристалів, то методи моделювання дефектної структури широко використовуються для пояснення та прогнозування структурно чутливих властивостей кристалів. Тому при моделюванні дефектної структури виникає проблема вибору домінуючих дефектів, які визначають властивості матеріалу. Різними авторами для інтерпретації експериментальних даних отриманих з вимірювань ефекту Холла та оптичних вимірювань використовуються моделі, що враховують або всі можливі види точкових дефектів (вакансії, міжвузлові та антиструктурні атоми аніонів та катіонів) [7], або тільки деякі з них [8], які на думку авторів є переважаючими.

При цьому, більшість моделей задовільно пояснюють електричні властивості кристалів, а в окремих випадках [8, 9] вдається навіть якісно та

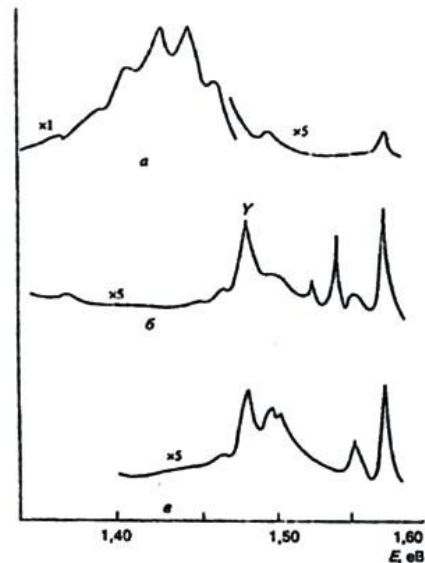


Рис. 3. Спектр фотолюмінесценції полікристалічного CdTe в околі 1,45 eV: а – відразу після вирощування з вихідних компонент Cd і Te, що пройшли один цикл очистки; б – після відпалу вирощеного матеріалу в атмосфері Cd протягом 48 год; в – відразу після вирощування з вихідних матеріалів Cd і Te, що пройшли три цикли очистки. [10].

Провідність матеріалу, рухливість носіїв та їх концентрація [8], енергії випромінювальних переходів [10, 11] та інші електричні і оптичні властивості CdTe проявляють сильну залежність від хімічного складу та дефектної структури кристалу (рис. 2, 3), формування якої можна ефективно контролювати в процесі післяростової високотемпературної обробки.

Встановлено, що при кімнатних та нижчих температурах переважаючим механізмом розсіювання є розсіювання на йонізованих центрах, а при вищих температурах – на оптичних фонах [8].

У роботах, в яких досліджується природа домінуючих точкових дефектів у насиченому кадмієм телуриді кадмію [1, 12-16] думки про домінуючі точкові дефекти неоднозначні. Наприклад, згідно [16] у цій області домінуючим є Cd_i при всіх температурах відпалу, тоді як у [12-15] автори вважають, що домінуючим є Cd_i при температурах $T > 900$ К та V_{Te} при нижчих.

Більш складним є питання про домінуючі дефекти у матеріалі насиченому телуром. Частково це зумовлено відсутністю достатньої кількості надійних експериментів в цій області, що пов'язано з агресивним середовищем пари телуру. Згідно з [12-15] у матеріалі насиченому телуром домінуючі дефекти є акцепторами (вакансія кадмію або міжвузловий атом телуру), тоді як згідно [16] на роль домінуючого дефекту пропонується антиструктурний Телур Te_{Cd} . У [12, 17] було встановлено, що при високому тиску пари телуру провідність не залежить від парціального тиску пари телуру, що на думку авторів, свідчить про домішкову провідність в цій області тиску компоненту ($[Na] \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [17], $[Si] \approx 10^{16}-10^{17} \text{ см}^{-3}$ [12]).

Однак, ще до цього часу немає чіткого пояснення щодо виду переважаючих дефектів і їх зарядового стану у цинк селеніді в залежності від умов його одержання, не виявлені і кількісні співвідношення між різними типами дефектів, не встановлено їх вплив на фізико-хімічні властивості

Метою роботи є встановлення домінуючих моделей точкових дефектів у кристалах цинк селеніду, пов'язаних із легуванням Індієм та участю фонові домішки кисню та визначення їх впливу на тип провідності матеріалу та концентрацію носіїв струму.

I. Кристалоквазіхімія точкових дефектів у нестехіометричних кристалах n-CdTe та p-CdTe

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено поняття про антиструктуру, на основі якої здійснюється суперпозиція кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук [18]. Антиструктура кадмій телуриду – $V_{Cd}^{//} V_{Te}^{**}$, де $V_{Cd}^{//}$ і V_{Te}^{**} – двозарядні негативна вакансія Кадмію і позитивна вакансія Телуру, „ $''$ ” і „ $''$ ” – негативний і позитивний заряди, відповідно.

Кристалоквазіхімічне представлення легуючого кластера для n-CdTe (надлишок Кадмію у границях області гомогенності), за умови часткового (σ) заміщення кадмієм вакансій у катіонній підгратці (Cd_{Cd}^x) і утворення міжвузлового кадмію (Cd_i^{2+}), описується як:

$$V_{Cd}^{//} V_{Te}^{**} + Cd^0 \rightarrow [Cd_{\sigma}^x V_{1-\sigma}^{//}]_{Cd} [V_{1-\xi}^{**} V_{\xi}^{\bullet}]_{Te} (Cd_{1-\sigma}^{**})_i + (2-\xi)e'.$$

Кристалоквазіхімічна формула n-CdTe:

$$(1-\alpha)Cd_{Cd}^x Te_{Te}^x + \alpha \left\{ [Cd_{\sigma}^x V_{1-\sigma}^{//}]_{Cd} [V_{1-\xi}^{**} V_{\xi}^{\bullet}]_{Te} (Cd_{1-\sigma}^{**})_i + (2-\xi)e' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow [Cd_{1-\alpha+\alpha\sigma}^x V_{(1-\sigma)\alpha}^{//}]_{Cd} [Te_{1-\alpha}^x V_{(1-\xi)\alpha}^{**} V_{\alpha\xi}^{\bullet}]_{Te} (Cd_{(1-\sigma)\alpha}^{**})_i + (2-\xi)\alpha e'. \quad (1)$$

Тут Cd_{Cd}^x , Te_{Te}^x – кадмій і телур у вузлах кристалічної ґратки, “ x ” – нейтральний заряд, α – відхилення від стехіометричного складу в сторону кадмію, ξ – диспропорціонування зарядового стану вакансій телуру, σ – частина атомів кадмію у власних вузлах, e' – електрони.

Концентрації дефектів визначатиметься залежностями: $[V_{Cd}^{2-}] = A\alpha(1-\sigma)$, $[V_{Te}^+] = A\alpha\xi$,
 $[V_{Te}^{2+}] = A\alpha(1-\xi)$, $[Cd_i^{2+}] = A\alpha(1-\sigma)$, $n = A\alpha(2-\xi)$,
 $n_H = |n - p|$. (2)

Рівняння повної електронейтральності матиме

$$\text{вигляд: } 2[V_{Cd}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + 2[Cd_i^{2+}], \quad (3)$$

а холлівська концентрація носіїв

$$n_H = |2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + 2[Cd_i^{2+}] - 2[V_{Cd}^{2-}]|. \quad (4)$$

Аналогічно, кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-CdTe (надлишок Телуру у границях області гомогенності) описується як:

$$V_{Cd}^{//} V_{Te}^{**} + Te^0 \rightarrow [V_{1-\mu}^{//} V_{\mu}^{\bullet}]_{Cd} [Te_{\epsilon}^x V_{1-\epsilon}^{**}]_{Te} (Te_{1-\epsilon}^{\bullet})_i + (1-\mu+\epsilon)h^{\bullet}. \quad (5)$$

Накладання кластера р-CdTe на кристалохімічну формулу CdTe за умови, що спектр точкових дефектів містить однозарядні V_{Cd}^- та двозарядні

вакансії кадмію V_{Cd}^{2-} , двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} та однозарядні міжвузлові атоми телуру Te_i^- , дасть наступний результат:

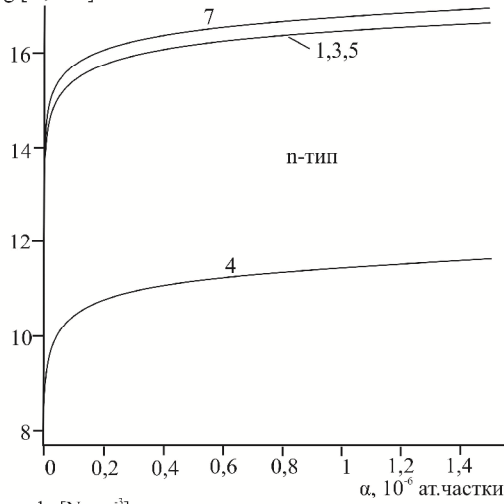
$$(1-\beta)Cd_{Cd}^{\times}Te_{Te}^{\times} + \beta \left\{ \left[V_{1-\mu}^{//} V_{\mu}^{\prime} \right]_{Cd} \left[Te_{\epsilon}^{\times} V_{1-\epsilon}^{\bullet\bullet} \right]_{Te} \left(Te_{1-\epsilon}^{\prime} \right)_i + (1-\mu+\epsilon)h^{\bullet} \right\} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[Cd_{1-\beta}^{\times} V_{(1-\mu)\beta}^{//} V_{\mu\beta}^{\prime} \right]_{Cd} \left[Te_{1-\beta+\epsilon\beta}^{\times} V_{(1-\epsilon)\beta}^{\bullet\bullet} \right]_{Te} \left(Te_{(1-\epsilon)\beta}^{\prime} \right)_i + (1-\mu+\epsilon)\beta h^{\bullet}. \quad (6)$$

Тут β – початкове відхилення від стехіометрії в сторону телуру, μ – диспропорціонування зарядового стану вакансій кадмію, ϵ – частка телуру у власних вузлах, h^{\bullet} – дірки.

Концентрації дефектів та носіїв будуть рівні: $[V_{Cd}^{2-}] = A\beta(1-\mu)$, $[V_{Cd}^-] = A\beta\mu$, $[V_{Te}^{2+}] = A\beta(1-\epsilon)$, $[Te_i^-] = A\beta(1-\epsilon)$, $p = 2A\beta(1-\mu+\epsilon)$. (7)

Рівняння електронейтральності матиме вигляд: $lg [N, cm^{-3}]$



$$2[V_{Cd}^{2-}] + [V_{Cd}^-] + [Te_i^-] = 2[V_{Te}^{2+}] + p, \quad (8)$$

а холівська концентрація:

$$n_H = \left| 2[V_{Te}^{2+}] - 2[V_{Cd}^{2-}] - [V_{Cd}^-] - [Te_i^-] \right|. \quad (9)$$

Результати проведених розрахунків наведено на рис. 4 – 5.

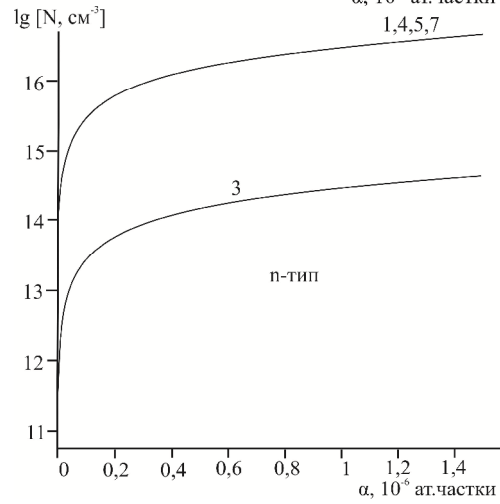
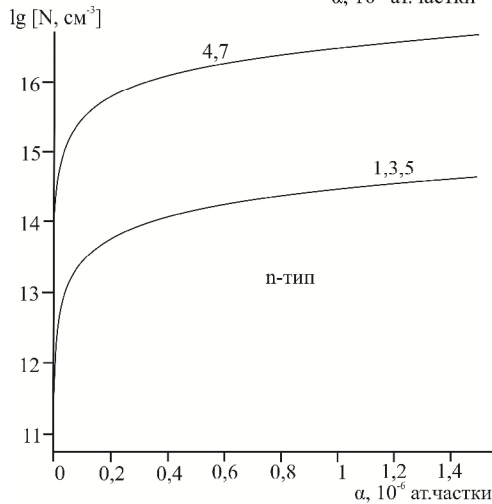
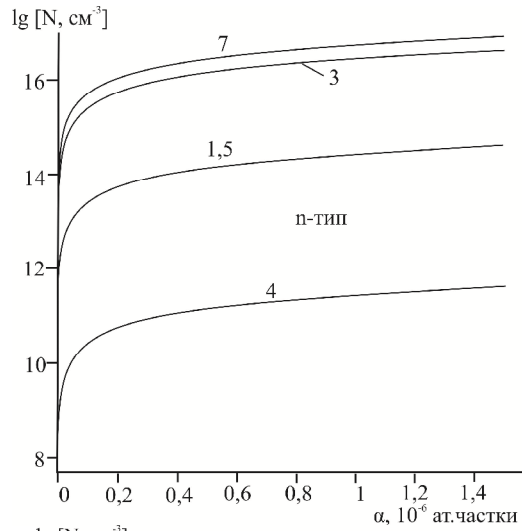


Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих дефектів N_D : 1 – $[V_{Cd}^{2-}]$,

2 – $[V_{Cd}^-]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[V_{Te}^+]$, 5 – $[Cd_i^{2+}]$, основного носія n (7) у n-CdTe від відхилення від стехіометрії

(α) для різних значень долі атомів кадмію у вузлах кристалічної ґратки Cd_{Cd} σ і коефіцієнта

диспропорціонування зарядового стану вакансій Телуру ξ : а – $\sigma = 10^{-5}$,

$\xi = 10^{-5}$; б – $\sigma = 0,99$, $\xi = 10^{-5}$; в – $\sigma = 0,99$, $\xi = 0,99$; г – $\sigma = 10^{-5}$, $\xi = 0,99$

($\alpha = 0,15 \cdot 10^{-5}$ ат. частки).

Так, зокрема, для кристалів n-CdTe, домінуючими дефектами в яких є вакансії телуру (V_{Te}^{2+}, V_{Te}^+) та кадмію (V_{Cd}^{2-}), із збільшенням відхилення від стехіометрії (α) відбувається зростання усіх типів точкових дефектів та носіїв заряду (рис. 3). При сталому значенні кількості кадмію у власних вузлах ($\sigma = 0,99$ – рис. 3 – б, в та $\sigma = 10^{-5}$ – рис. 3 – а, г) зі збільшенням диспропорціювання зарядового стану вакансій телуру ξ концентрація V_{Te}^+ зростає, а V_{Te}^{2+} – зменшується (рис. 3 – криві 3, 4); за однакового коефіцієнту зарядового стану вакансій телуру ξ , із збільшенням кількості атомів кадмію у власних

вузлах σ концентрація міжвузлових атомів кадмію Cd_i^{2+} зменшується.

Для кристалів p-CdTe, в яких домінують двозарядні вакансії кадмію (V_{Cd}^{2-}) та міжвузлові атоми телуру (Te_i^-), які є відповідальними за р-тип провідності матеріалу. Збільшення відхилення від стехіометрії в сторону телуру (β) обумовлює зростання концентрації всіх типів дефектів та холлівської концентрації (рис. 4). При збільшенні атомів телуру у власних вузлах (ϵ) концентрація $[Te_i^-]$ зменшується (рис. 4 – крива 3).

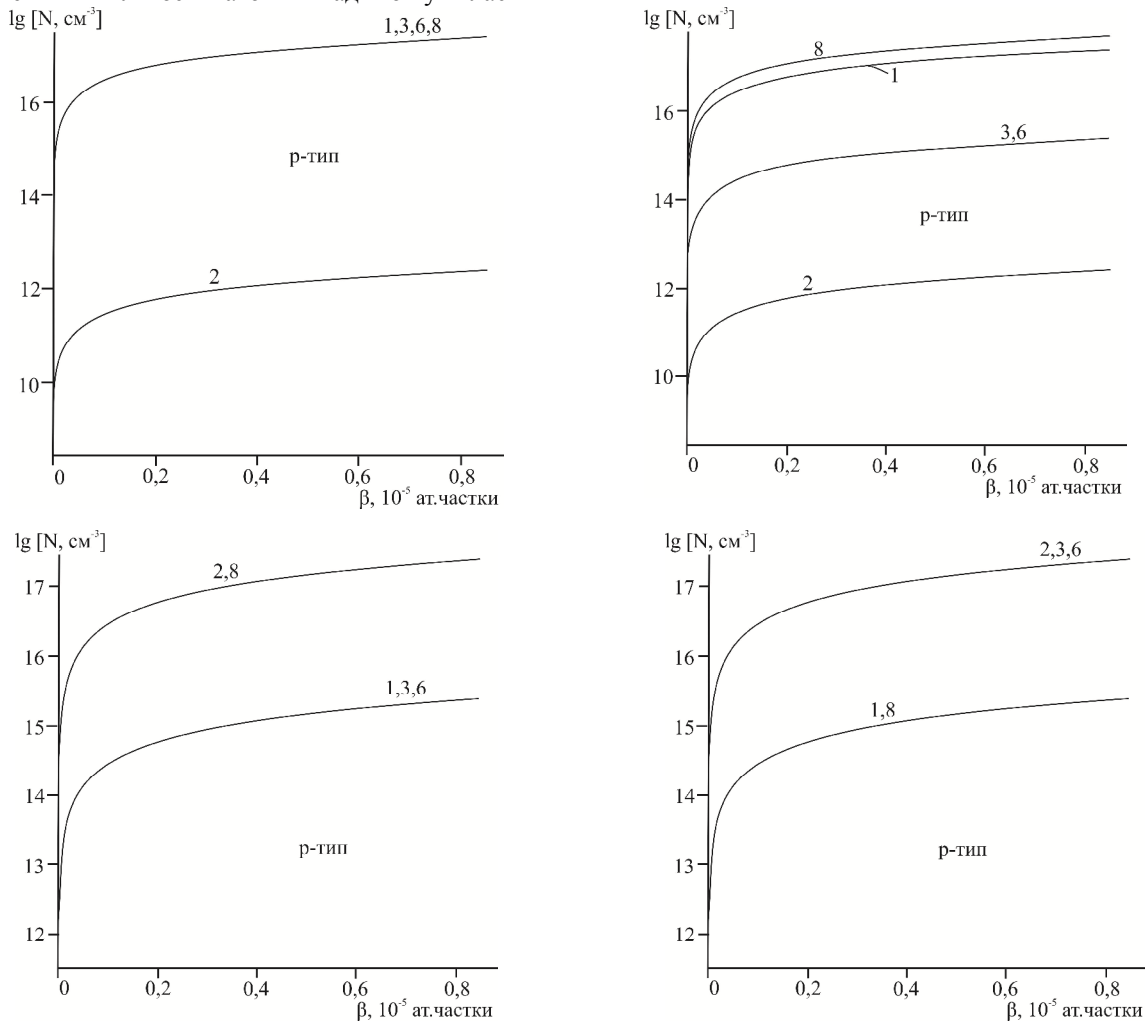


Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих дефектів N_D : 1 – $[V_{Cd}^{2-}]$,

2 – $[V_{Cd}^-]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 6 – $[Te_i^-]$, основного носія р (8) у p-CdTe від відхилення від стехіометрії (β) для різних значень частки атомів Телуру у вузлах кристалічної ґратки ϵ і коефіцієнта диспропорціювання зарядового стану вакансій Кадмію μ :

а – $\epsilon = 10^{-5}$, $\mu = 10^{-5}$; б – $\epsilon = 0,99$, $\mu = 10^{-5}$; в – $\epsilon = 0,99$, $\mu = 0,99$; г – $\epsilon = 10^{-5}$, $\mu = 0,99$ ($\beta = 0,85 \cdot 10^{-5}$ ат. частки).

нестехіометричного n- та p-CdTe.

3. Показано, що домінуючими дефектами у n-CdTe є однозарядні та двозарядні вакансії телуру (V_{Te}^+, V_{Te}^{2+}) та вакансії кадмію (V_{Cd}^{2-}). Для матеріалу р-типу – двозарядні вакансії кадмію (V_{Cd}^{2-}) та міжвузлові атоми телуру (Te_i^-).

Висновки

1. Представлено огляд літератури з питань дефектоутворення у кристалах кадмій телуриду.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули

4. Розраховано залежність концентрації дефектів у n- і p-CdTe, вільних носіїв та холлівської концентрації від відхилень від стехіометрії та величини диспропорціювання зарядового стану вакансій телуру (n-CdTe) та вакансій кадмію (p-CdTe).

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку проблеми досліджень, допомогу при її виконанні та цінні зауваження.

This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO SPS 984536)). Робота виконана у рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414).

Гургула Г.Я. – кандидат хімічних наук;
Вінтоняк Т.П. – студентка фізико-технічного факультету;
Фреїк Н.Д. – студентка Інституту природничих наук.

- [1]. D. Nobel, Phil. Res. Repts. 14, 361 (1959).
- [2]. R.P. Eliot, Suppe. 1. N. Y., McGraw-Hill. (1965).
- [3]. С. А. Медведев, Физика и химия соединений A^2B^6 . (Мир, Москва, 1970).
- [4]. Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая, Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. (Наука, Москва, 1975).
- [5]. В.В. Матлак, М.И. Илашук, О.А. Парфенюк, П.А. Павлин, А.В. Савицкий, Физика и техника полупроводников. 16(10), 89 (1982).
- [6]. В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горічок, Є.В. Вержак, Фізика і хімія твердого тіла. 8 (2), 380 (2007).
- [7]. Yujie Li, Guoli Ma, Wanqi Jie, Journal of Crystal Growth. 256, 266 (2003).
- [8]. R. Grill, J. Franc, P. Höschl, I. Turkevych, E. Belas, P. Moravec, M. Fiederle, K. W. Benz, IEEE Transactions on Nuclear Science. 49 (3), 1270 (2002).
- [9]. В.М. Глазов, Л.М. Павлова, Неорганические материалы. 30(5), 629 (1994).
- [10]. Д.В. Корбугяк, С.Г. Крилюк, Ю.В. Крюченко, И.Д. Вапняк, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 37, 23 (2002).
- [11]. Ю. В. Рудь, К. В. Санин, Физика и техника полупроводников. 5(2), 284 (1971).
- [12]. П.М. Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак, Фізика і хімія твердого тіла. 5(1), 136 (2004).
- [13]. П.М. Фочук, О.О. Коров'янюк, О.Е. Панчук, Фізика і хімія твердого тіла. 2(3), 475 (2001).
- [14]. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, Фізика і хімія твердого тіла. 4(3), 547 (2004).
- [15]. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець // Фізика і хімія твердого тіла. 3(1), 58 (2002).
- [16]. R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Höschl, E. Belas, P. Moravec, Journal of Electronic Materials. 34(6), 939 (2005).
- [17]. K.R. Zanio, Applied physics letters. 15(8), 260 (1969).
- [18]. С.С. Лисняк, Неорганические материалы. 32(2), 1913 (1992).

H.Ya. Hurhula, T.P. Vintoniak, N.D. Freik

Crystalchemistry Models of Defect Subsystem in Nonstoichiometric Cadmium Telluride Crystals

*Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

Analysis of the defective subsystems in clean cadmium telluride was performed using methods of crystal chemistry. There were developed crystalquasichemical formulae for the non-stoichiometric n-CdTe, p-CdTe crystals, determined type and charge status of the dominating point defects, found dependences of their concentration (N), concentration of free carriers (n, p), Hall concentration of current carriers (n_H) on size and character of stoichiometry deviation.