

PACS 68.35.D; 61.72-Y

Д.М. Фреїк, А.М. Дмитрів, С.С. Лісняк, У.М. Писклинець

## Кристалоквазіхімія дефектів у телуриді кадмію із структурою сфалериту і в'юрциту

*Прикарпатський університет імені В. Стефаника, фізичний факультет,  
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Запропоновано кристалоквазіхімічні моделі утворення власних атомних дефектів у телуриді кадмію при процесах нестехіометрії; легування киснем, хлором, індієм; утворення твердих розчинів з ізовалентним і гетеровалентним заміщенням.

**Ключові слова:** кристалоквазіхімія, сфалерит, в'юрцит, тетраедричні порожнини (ТП), октаедричні порожнини (ОП), дефекти.

*Стаття постуила до редакції 27.05.2003; прийнята до друку 30.06.2003.*

### I. Вступ

Актуальність вивчення дефектів у телуриді кадмію обумовлена широким його використанням в оптоелектроніці при створенні модулів сонячних елементів, детекторів іонізуючого випромінювання, які працюють при кімнатних температурах [1-3].

Область гомогенності CdTe складає  $\sim 10^{-1}$  ат.% і може бути збагачена як Cd, так і Te. При цьому, на один заряджений дефект припадає 100 електрично неактивних дефектів. Надлишкові відносно стехіометричного складу атоми кадмію вкорінюються в міжвузля гратки і є донорами. При надлишку телуру утворюються вакансії кадмію, які є акцепторами з рівнем 0,15 eV над валентною зоною. Вакансії телуру в телуриді кадмію, збагаченому Cd є електрично неактивні. При переважанні Te утворюються вакансії кадмію. Це дає можливість припустити наявність в CdTe поряд з дефектами Френкеля дефектів Шоткі [4].

Введення в основну матрицю телуриду кадмію домішок дозволяє одержати матеріал з різною дефектною підсистемою, яка визначає тип провідності і концентрацію носіїв струму матеріалу.

Ряд елементів (Ga, In, Al) III групи в CdTe проявляють донорні властивості, тобто дають можливість одержати матеріал n-типу провідності [5]. Дія елементів VII групи, а саме хлору, в телуриді кадмію до кінця не встановлена [3].

У даній роботі запропоновано кристалоквазіхімічні моделі процесів нестехіометрії

та легування телуриду кадмію киснем, хлором, індієм; утворення твердих розчинів з ізовалентним і гетеровалентним заміщенням.

### II. Кристалічна структура і антиструктура

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 [7, 8]. 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 [9-11].

Із кристалічної будови цих структур відомо, що вони характеризуються тетраедричним оточенням атомів двох видів і тетраедричними (ТП) та октаедричними (ОП) порожнинами яким належить  $\frac{1}{4}$  всього простору упаковки атомів [12]. На рис. 1 (а, б) і 2 (а, б) представлено розміщення ТП і ОП в елементарній комірці структур сфалериту і в'юрциту. На одну комірку сфалериту припадає 4 ОП, 8 ТП; в'юрциту – 6 ОП, 12 ТП. Із рис. 1, 2 видно, що ТП в обох структурах заповнені наполовину, а ОП повністю не заповнені.

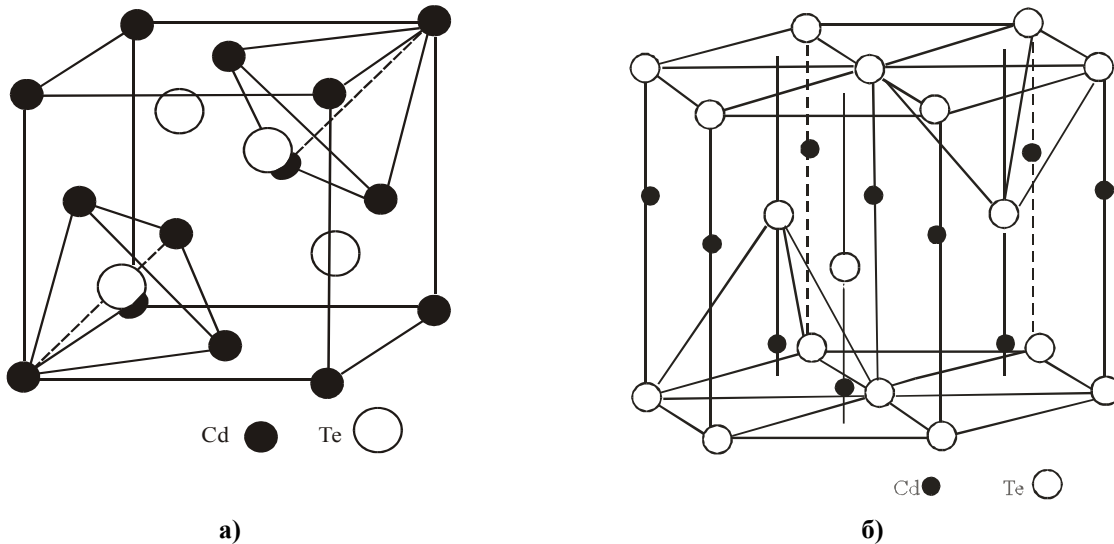


Рис.1.Тетраедричні порожнини (ТП) в структурах сфалериту (а) і в'юрциту (б).

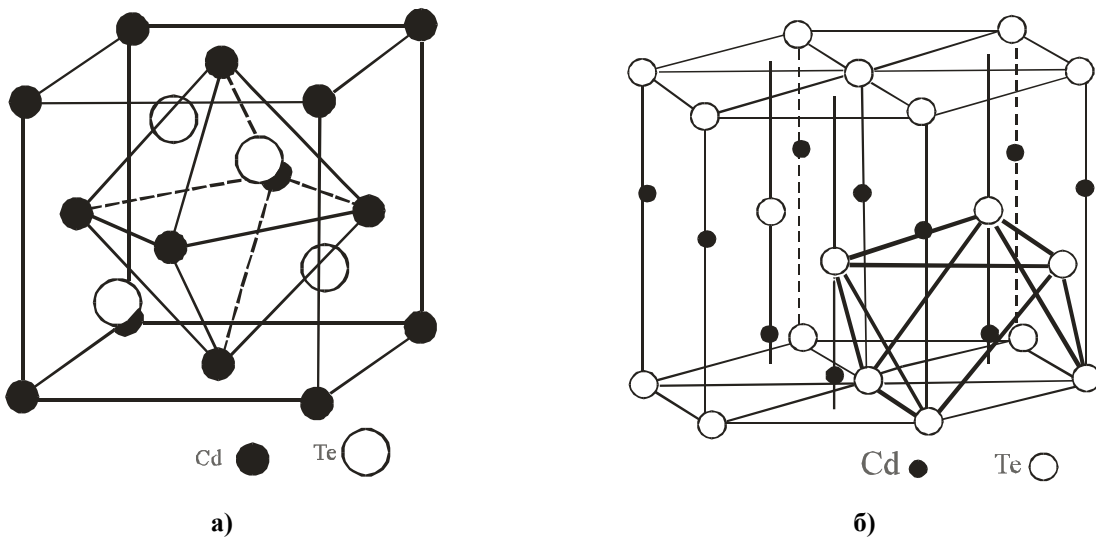


Рис.2. Октаедричні порожнини (ОП) для структур сфалериту (а) і в'юрциту (б).

На основі геометричних уявлень, враховуючи тип зв'язку в CdTe (21% іонності) [13], тобто ковалентні ( $r^k$ ) та іонні ( $r^l$ ) радіуси оточуючих атомів [15], розраховали радіуси ТП ( $r_T$ ) і ОП ( $r_O$ ) порожнин для оточення телуру і кадмію, які приведені в таблиці 1.

Кристалоквазіхімічні підходи до запису хімічних формул і рівнянь ґрунтуються на правильному виборі антиструктури для даного класу сполук [6]. Для халькогенідів кадмію антиструктурою може бути природня “цинкова обманка” сульфід цинку, який кристалізуватися як в структурі сфалериту, так і в'юрциту.

Новизна кристалоквазіхімічного методу полягає в тому, що антиструктуру  $V_M^+ V_A^-$  – сфалерит накладають (суперпозиція, резонанс) на кристалохімічну формулу сполуки  $Cd_M^x Te_A^x$ , де  $V_M^+, V_A^-$  – двократно іонізовані негативні і позитивні тетраедричні вакансії металу (М) і аніону (А). Заряди дефектів в кристалоквазіхімії позначають

таким чином: х – нейтральні, · – позитивні, ' – негативні, кількість цих знаків відповідає кратності іонізації, e' – концентрація електронів, h' – концентрація дірок.

Така суперпозиція дає можливість ефективно аналізувати як самі процеси нестехіометрії, так і легування, утворення твердих розчинів, тощо. Розглянемо їх детальніше.

### III. Кристалоквазіхімічний аналіз

**3.1. Нестехіометрія.** При надлишку кадмію антиструктура стехіометричного сфалериту  $V_M^+ V_A^-$  утворює кластер з катіонними вакансіями

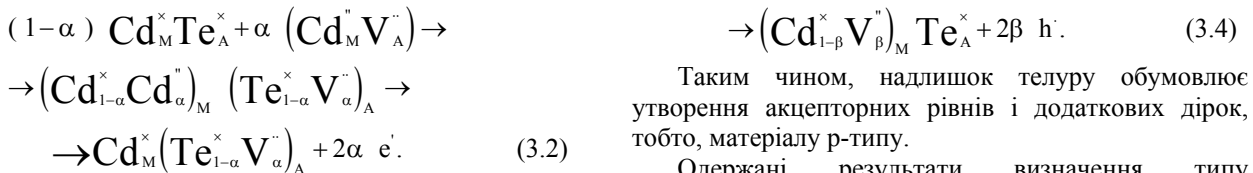


Тоді при суперпозиції отриманого кластеру із кристалохімічною формулою стехіометричного складу отримаємо:

Таблиця 1.

Радіуси тетраедричних ( $r_T$ ) і октаедричних ( $r_o$ ) порожнин CdTe для структур сфалериту та в'юрциту в підгратках телуру (1), кадмію (2) за умови реалізації в підгратках ковалентного (к) і іонного (і) зв'язків.

Сполука	Структура	Параметр гратки		$r^k, \text{Å}$	$r^i, \text{Å}$	$r_{T}^k, \text{Å}$	$r_{T}^i, \text{Å}$	$r_{o}^k, \text{Å}$	$r_{o}^i, \text{Å}$
		a, Å	c, Å						
1.	S	6,48		1,36	2,11	1,446	0,696	1,881	1,131
	W	4,57	7,48	1,36	2,11	1,473	0,673	2,60	1,85
2.	S	6,48		1,48	0,99	1,326	1,816	1,761	2,251
	W	4,57	7,48	1,48	0,99	1,013	1,503	2,48	2,97

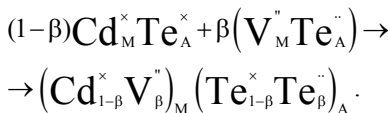


Тут  $\alpha$  – мольні долі. Стає очевидним, що надлишок кадмію приводить до утворення донорних рівнів і обумовлює електронну провідність матеріалу.

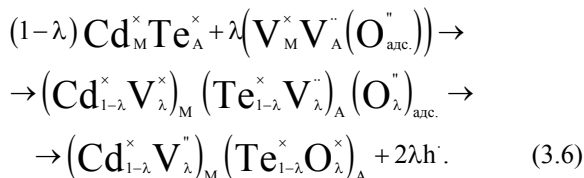
При надлишку халькогену відповідно:



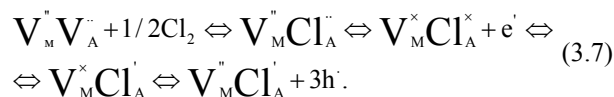
Накладання кластера (3.3) на основну матрицю приводить до наступного:



Суперпозиція матриці з даним кристалоквазіхімічним кластером приведе до наступного:



**3.2.2. Легування хлором.** При суперпозиції антиструктури з хлором отримаємо такий кристалоквазіхімічний кластер за механізмом заміщення:



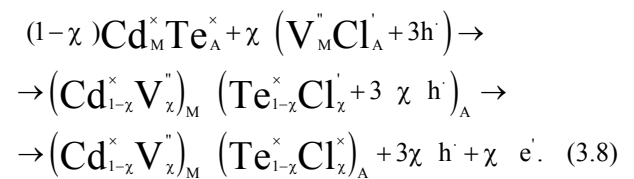
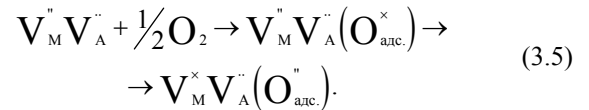
Суперпозиція матриці з даним кристалоквазіхімічним кластером дає:

Таким чином, надлишок телуру обумовлює утворення акцепторних рівнів і додаткових дірок, тобто, матеріалу р-типу.

Одержані результати визначення типу провідності для процесів нестехіометрії узгоджується із експериментальними, приведеними в роботі [4].

### 3.2. Процеси легування.

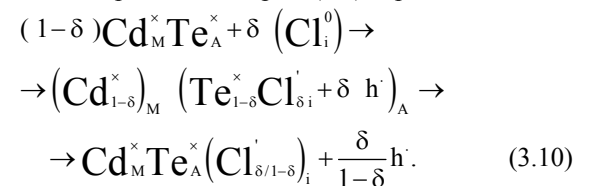
**3.2.1. Легування киснем.** При суперпозиції антиструктури з киснем отримаємо такий кристалоквазіхімічний кластер:



У випадку вкорінення хлору одержимо такий кластер:



Оскільки  $\text{V}_M^{\times} \text{V}_A^{\times} \rightarrow 0$ , тоді при суперпозиції основної матриці з кластером (3.9) отримаємо:

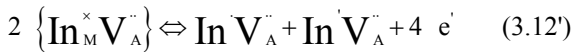
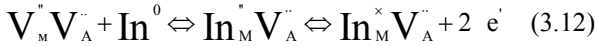


**3.2.3. Легування індієм.** З врахуванням донорної дії In в CdTe [14], кристалоквазіхімічний аналіз досліджували за механізмом заміщення атомів індію вакансій кадмію в основній матриці (механізм заміщення) та вкорінення індію у міжвузля, тобто в ТП або ОП порожнини (механізм вкорінення).

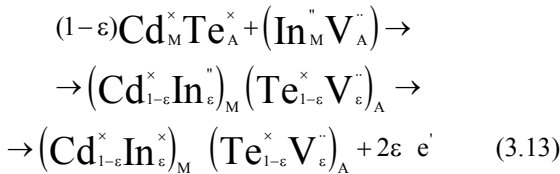
При механізмі заміщення суперпозиція індію із антиструктурою основної матриці утворює кластер:



Враховуючи електронну конфігурацію  $4d^{10}5s^25p^1(In)$  і його зарядовий стан ( $In^{+1}$ ,  $In^{+3}$ ,  $2In^{+2} \leftrightarrow In^{+3} + In^{+1}$ ) будемо мати:



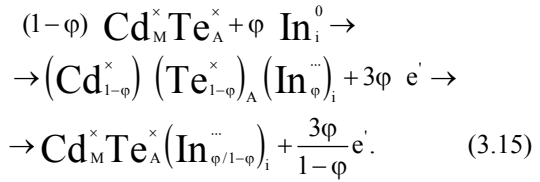
При суперпозиції основної матриці з кластером (3.11) одержимо:



За механізмом вкорінення легуючий кластер має вигляд:

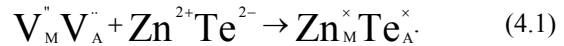


При суперпозиції одержимо:

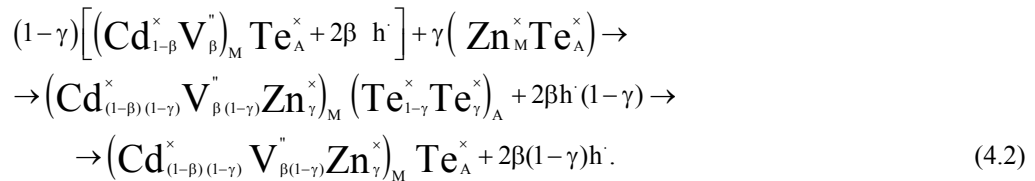


#### IV. Утворення твердих розчинів

Розглянемо кристалоквазіхімічний механізм утворення твердого розчину CdTe-ZnTe з ізовалентним заміщенням. Легуючий кластер має вигляд:

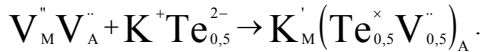
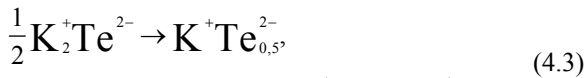


При накладанні матеріалу р-типу на кластер (4.1) одержимо:

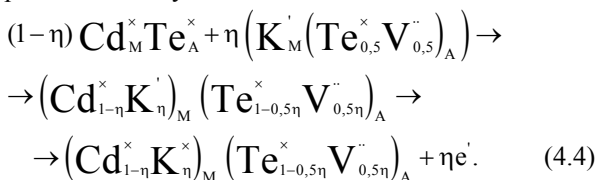


З виразу (4.2) видно, що цинк буде займати тетраедричні вакансії металу внаслідок чого зменшиться кількість вакансій металу і концентрація основних носіїв.

У випадку утворення твердого розчину CdTe-K<sub>2</sub>Te з гетеровалентним заміщенням одержимо кластер:



Накладання основної матриці на кластер (4.3) приведе до наступного:



Отже, утворений твердий розчин характеризується вакансіями в аніонній підґратці і n-типом провідності матеріалу.

#### V. Обговорення результатів

Згідно одержаних кристалоквазіхімічних рівнянь,

що описують процеси нестехіометрії (3.2), (3.4) встановлено, що при відхиленні від стехіометрії на боці кадмію одержуємо матеріал n-типу із переважанням вакансій в аніонній підґратці (3.2). І навпаки, при надлишку халькогену утворюються вакансії в катіонній підґратці, які є відповідальними за р-тип провідності (3.4).

Кисень згідно одержаного виразу (3.6) проявляє в телуриді кадмію акцепторні властивості з утворенням матеріалу р-типу. При цьому має місце добування аніонної підґратки кристалічної структури CdTe і утворення вакансій у підґратці металу.

Легування кристалів телуриду кадмію хлором дає можливість одержати матеріал р-типу. При цьому має місце заміщення вакансій телуру хлором (3.8) або часткове проникнення хлору в ОП підґратки аніону (3.10) з утворенням акцепторних центрів. Механізм вкорінення хлору узгоджується із співставленням іонного радіусу хлору (табл.2) і радіуса ОП підґратки аніону для в'юрциту ( $r_o^I = 1,85 \text{ \AA}$ ) (табл.1).

Такі механізми утворення дефектів не підтверджують експериментальні результати про донорну дію хлору в CdTe наведену в роботі [14]. Це можна пояснити утворенням як акцепторних



Таблиця 2.

Електронна конфігурація та радіуси кадмію, індію, хлору, телуру [15].

Елементи	Електронна конфігурація	Радіуси, Å				
		атомні	ковалентні	іонні	$r_T$	$r_O$
Cd	$4d^{10}3s^2$	1,71	1,48	0,99(2+)	1,48	1,38
In	$4d^{10}5s^25p^1$	1,55	1,58	0,94(3+)	-	1,65(I), 1,27(III)
Cl	$3s^23p^5$	1,00	0,99	1,67(-)	1,06	-
Te	$4d^{10}5s^25p^4$	1,42	1,36	2,11(2-)	1,34	1,64

$(V_{Cd}^{+}2Cl^{-})$  комплексів. Тоді вакансій кадмію  $V_{Cd}^{+}$  залишається дуже мало, що і обумовлює донорну дію хлору.

Ймовірним є те, що хлор буде вкорінюватися і в ТП підґратки металу двох структур ( $r_T^i=1,8163 \text{ Å}$ ,  $r_T^j=1,503 \text{ Å}$ ), де він може проявляти донорні властивості.

При легуванні телуриду кадмію індієм одержують матеріал n-типу як за механізмом заміщення (3.13), так і вкорінення (3.15).

При першому механізмі утворюються вакансії в аніонній підґратці. Вкорінений індій може знаходитися в зарядовому стані ( $In^{+3}$ ), займаючи ТП чи ОП основної матриці.

Розглянуті механізми утворення твердих

розчинів з ізовалентним заміщенням (4.2) і гетеровалентним заміщенням (4.4) вказують на можливість заміщення вакансій металу досліджуваної матриці елементами Zn і К з утворенням матеріалів p- і n-типів.

**Д.М. Фрейк** – доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

**А.М. Дмитрів** – аспірант кафедри фізики твердого тіла

**С.С. Лисняк** – доктор хімічних наук, професор;

**У.М. Писклинець** – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] F.V. Wald. Application of CdTe. A Review // *Rev Phys. Appl.* **12**(12). pp. 277-290 (1977).
- [2] G.C. Morris, S.K. Das, P.G. Tanner. Some Factors Affecting Efficiencies of n-CdS/p-CdTe Thin Film Solar Cells // *J. Cryst. Growth.* **117**. pp. 929-934 (1992).
- [3] S. Seto, A. Tanaka, Y. Mosa, M. Kawashima. Chlorine – Related Photoluminescence Lines in High-Resistivity Cl-Doped CdTe // *J. Cryst. Growth.* **117**. pp. 271-275 (1992).
- [4] С.А. Медведев, С.Н. Максимовский, К.В. Киселева, Ю.В. Клевков, Н.Н. Сентгорина. О природе точечных дефектов в легированом CdTe // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **IX** (3), сс. 356-360 (1973).
- [5] О.Э. Панчук, П.И. Фейчук, Л.П. Щербак, П.М. Фочук, Р.Ф. Бойчук. Распределение Ga в CdTe // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **21** (7), сс. 1118-1120 (1985).
- [6] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).
- [7] *Физика и химия соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>* / Под ред. С.А. Медведева. М., Мир, 624 с. (1970).
- [8] В.Г. Яковлева. Структура и свойства соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>. - В сб.: *Современное состояние аналитической химии полупроводниковых соединений типа A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>*, Изд. МИСиС, М. с. 151 (1983).
- [9] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е. В. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*, Наука, М. 220 с. (1975).
- [10] В.В. Матлак, М.И. Илашук, О.А. Парфенюк, П.А. Павлин, А.В. Савицкий. Электропроводность полуизолирующего CdTe // *Физика и техника полупроводников*, **16**(10), сс. 89-92 (1982).
- [11] К. Руманс. *Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальных и высоких давлениях*, Мир, М. (1969).
- [12] Г.М. Попов, И.И. Шафрановский. *Кристаллография*, Высшая школа, М. 352 с. (1972).
- [13] К.В. Шалимова, В.А. Дмитриев. Изменение типа стабильной структуры в ряду соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> // *Кристаллография*, **17**(3), сс. 541-544 (1972).
- [14] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, П.М. Ткачук. Домішково-дефектна структура CdTe:Cl – матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання // *Укр. Фіз. Журн.*, **44**(6), сс. 730-737 (1999).
- [15] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21**(4), сс. 752-758 (1976).

Д.М. Фреїк, А.М. Дмитрів, С.С. Лісняк, У.М. Писклинець

D.M. Freik, A.M. Dmytriv, S.S. Lisnyak, U.M. Pysklynetsj

## **Crystal-Quasichemical of Defects on Cadmium Telluride by Sphalerite and Wurtzite Crystal Structure**

*Physical-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathion University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Crystal-quasichemical models of own atomic defects formation on a cadmium telluride at the next nonstoichiometry processes are proposed: doping by chlorine, indium, and solid solution formation with isovalent and heterovalent substitution.