

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець

Моделі атомних дефектів і термодинамічний n-p-перехід у легованих золотом кристалах телуриду кадмію CdTe<Cd>:Au

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: freik@pu.if.ua

Проведено аналіз дефектної підсистеми кристалів CdTe<Cd>:Au відпалених при високій і охолоджених до кімнатної температури. Визначено рівноважні концентрації носіїв струму, нейтральних, одно- і двозарядних вакансій, міжвузлових атомів кадмію і телуру та домішкових центрів у залежності від технологічних факторів. Встановлено умови реалізації термодинамічного n-p-переходу і домінуючі атомні дефекти.

Ключові слова: телурид кадмію, легування, дефекти, квазіхімічні реакції.

Стаття постуила до редакції 07.02.2004; прийнята до друку 19.05.2004.

I. Вступ

Велика зацікавленість у вирощуванні і дослідженні монокристалів телуриду кадмію викликана перспективністю застосування цього матеріалу для виготовлення ряду вискоелективних приладів оптоелектроніки та детекторів іонізуючого випромінювання [1]. Основним фактором, що визначає робочі характеристики приладових структур є дефектна підсистема матеріалу. Легування кристалів CdTe власними компонентами та домішковими атомами дозволяє модифікувати властивості сполуки в певному напрямку і отримувати матеріал з потрібними характеристиками і структурною досконалістю.

Золото – важлива домішка в CdTe, оскільки виступає в ролі активатора флуоресценції, служить матеріалом для створення омичних контактів. На основі результатів рентгенофазового, мікроструктурного і диференціально-термічного аналізів [2] побудована діаграма стану системи CdTe-Au. Розріз – квазібінарний, діаграма стану відноситься до евтектичного типу. Евтектика складу 75 ± 3 ат. % Au кристалізується при 760 °C. Розчинність Au в CdTe ретроградно змінюється з температурою і при максимальному тиску пари кадмію та 1000 °C складає $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Зменшення P_{Cd} підвищує розчинність золота у всьому температурному діапазоні, що свідчить про утворення твердих розчинів заміщення у підгратці кадмію.

Дослідження спектра точкових дефектів в CdTe:Au проводилося на основі вимірювань електричних характеристик відпалених при високих і

загартованих до низьких температур зразків [3] та в умовах високотемпературної рівноваги дефектів [4].

Для теоретичного обчислення вмісту точкових дефектів у легованому золотом телуриді кадмію в роботі [3] використано наближений метод Броуера [5]. При цьому концентрацію дефектів розраховували для температур відпалу, хоча вимірювання проводилися при кімнатних температурах.

Оскільки експлуатація приладів, виготовлених на основі CdTe, здійснюється в основному при кімнатних температурах, то необхідними є знання низькотемпературних електричних характеристик кристалів.

Властивості матеріалу при експлуатаційних температурах визначаються високотемпературною рівновагою дефектів в умовах приготування та процесами, що проходять при пониженні температури. Стан охолодженого кристала відповідає частковій рівновазі при деякій проміжній температурі. Кінцевий склад буде тим ближчий до рівноважного при температурі приготування, чим більша швидкість охолодження.

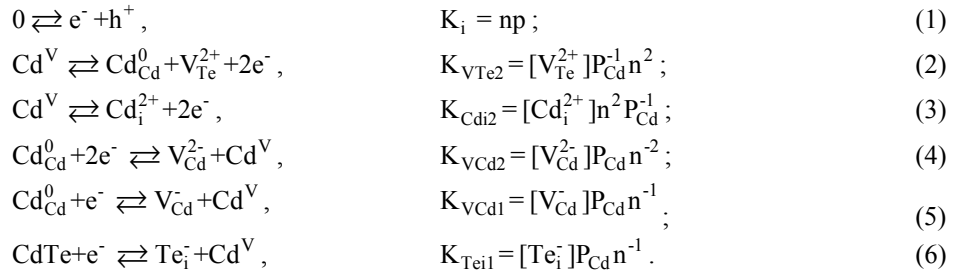
Мета даної роботи – встановити типи і концентрації точкових дефектів при кімнатній температурі за теорією квазіхімічних реакцій дефектоутворення Крегера [6] у кристалах CdTe<Cd>:Au.

II. Квазіхімічний опис атомних дефектів

Формування дефектного стану матеріалу

відбувається в умовах високотемпературної рівноваги дефектів. Рівновагу дефектів кристалів CdTe<Cd>:Au при їх високотемпературному

термічному відпалі можна описати наступними квазіхімічними реакціями:



Тут індекс V – пара; Cd_{Cd} – атоми кадмію у вузлі; Cd_i, Te_i – міжвузлові атоми кадмію і телуру; V_{Cd}, V_{Te} – вакансії в обох підгратках відповідно; e⁻ – електрони; h⁺ – дірки; -, + – знаки заряду.

Застосування закону діючих мас до цих реакцій дає можливість отримати вирази для концентрацій дефектів через константи рівноваги квазіхімічних реакцій $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$ (таблиця), парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} та концентрацію

електронів n:

$$\begin{aligned}
 [V_{Cd}^-] &= K_{V_{Cd1}} n / P_{Cd}; \\
 [V_{Cd}^{2-}] &= K_{V_{Cd2}} n^2 / P_{Cd}; \\
 [Te_i^-] &= K_{Te_{i1}} n / P_{Cd}; \\
 [Cd_i^{2+}] &= K_{Cd_{i2}} P_{Cd} / n^2; \\
 [V_{Te}^{2+}] &= K_{V_{Te2}} P_{Cd} / n^2.
 \end{aligned} \quad (7)$$

Умова електронейтральності матеріалу визначається як

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

$[Au_{Cd}^-] = Au_{tot} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ – загальна концентрація домішкових центрів золота.

При високотемпературній обробці матеріалу практично всі дефекти іонізовані, тому концентрацією нейтральних дефектів знехтувано.

З співвідношень (7), (8) отримуємо рівняння для визначення концентрації носіїв n через константи рівноваги квазіхімічних реакцій K (таблиця), парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} та концентрацію домішки Au_{tot} в умовах високотемпературної рівноваги дефектів:

$$An^4 + Bn^3 + Cn^2 - Dn - F = 0. \quad (9)$$

$$A = 2K_{V_{Cd2}};$$

Таблиця

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій

$K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$ у CdTe [7]

Константа	K_0 (см^{-3} , Па)	ΔH (eV)
K_i	$5 \cdot 10^{39}$	1,50
$K_{V_{Te2}}$	$3 \cdot 10^{52}$	1,47
$K_{Cd_{i2}}$	$8 \cdot 10^{55}$	2,09
$K_{V_{Cd2}}$	$1 \cdot 10^{-7}$	1,14
$K_{V_{Cd1}}$	$8 \cdot 10^{11}$	2,08
$K_{Te_{i1}}$	$4 \cdot 10^7$	1,19

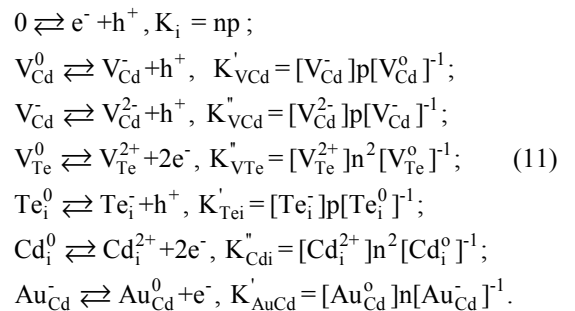
$$\begin{aligned}
 B &= K_{V_{Cd1}} + K_{Te_{i1}} + P_{Cd}; \\
 C &= P_{tot} P_{Cd};
 \end{aligned} \quad (10)$$

$$D = K_i P_{Cd};$$

$$F = 2P_{Cd}^2 (K_{Cd_{i2}} + K_{V_{Te2}}).$$

Якщо кристали, відпалені при високих температурах швидко охолодити, то концентрація атомних дефектів може зберегтися за умови, що атоми не мігрують. Оскільки міграція атомів вимагає порівняно високої енергії активації, то її можна заморозити. Однак, охолодження не перешкоджає рухові електронів і дірок, тому електронні рівноваги підтримуються [6].

Прояви власної провідності, можливих процесів іонізації та рекомбінації дефектів при температурі T₁ = 300 K опишемо системою таких квазіхімічних реакцій:



Значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення (11) знайдені в літературних джерелах [8].

Оскільки із зроблених вище припущень випливає, що загальна концентрація міжвузлових атомів і вакансій в обох підгратках при загартуванні залишається незмінною і буде визначатися температурою відпалу T , то крім рівняння електронейтральності слід враховувати наступні співвідношення:

$$[V_{Cd}^0] + [V_{Cd}^-] + [V_{Cd}^{2-}] = R_{V_{Cd}} = f(T),$$

$$\begin{aligned} [V_{Te}^0] + [V_{Te}^{2+}] &= R_{V_{Te}} = f(T), \\ [Te_i^0] + [Te_i^-] &= R_{Te_i} = f(T), \end{aligned} \quad (12)$$

$$[Cd_i^0] + [Cd_i^{2+}] = R_{Cd_i} = f(T),$$

$$[Au_{Cd}^0] + [Au_{Cd}^+] = R_{Au_{Cd}} = f(T).$$

Тоді вирази для концентрацій дефектів при температурі T_1 будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned} [V_{Cd}^0] &= R_{V_{Cd}} / (K_i^2 + K_i K'_{V_{Cd}} n + K'_{V_{Cd}} K''_{V_{Cd}} n^2), \\ [V_{Cd}^-] &= K_i K'_{V_{Cd}} R_{V_{Cd}} n (K_i^2 + K_i K'_{V_{Cd}} n + K'_{V_{Cd}} K''_{V_{Cd}} n^2), \\ [V_{Cd}^{2-}] &= K_i K'_{V_{Cd}} K''_{V_{Cd}} R_{V_{Cd}} n^2 (K_i^2 + K_i K'_{V_{Cd}} n + K'_{V_{Cd}} K''_{V_{Cd}} n^2), \\ [V_{Te}^0] &= R_{V_{Te}} n^2 (K''_{V_{Te}} + n^2), \\ [V_{Te}^{2+}] &= K''_{V_{Te}} R_{V_{Te}} (K''_{V_{Te}} + n^2), \\ [Te_i^0] &= K_i R_{Te_i} (K_i + K'_{Te_i} n), \\ [Te_i^-] &= K'_{Te_i} R_{Te_i} n (K_i + K'_{Te_i} n), \\ [Cd_i^0] &= R_{Cd_i} n^2 (K''_{Cd_i} + n^2), \\ [Cd_i^{2+}] &= K''_{Cd_i} R_{Cd_i} (K''_{Cd_i} + n^2), \\ [Au_{Cd}^0] &= K'_{Au_{Cd}} R_{Au_{Cd}} (K'_{Au_{Cd}} + n)^{-1}, \\ [Au_{Cd}^+] &= R_{Au_{Cd}} n (K'_{Au_{Cd}} + n)^{-1}. \end{aligned} \quad (13)$$

Зауважимо, що всі константи K у співвідношеннях (13) беруться при температурі T_1 .

Розв'язуючи рівняння електронейтральності (8) сумісно з системою рівнянь (13) знайдено концентрації спектра дефектів та вільних носіїв заряду у кристалах $CdTe\langle Cd \rangle: Au$ при кімнатній

температурі. При цьому, значення R_i , які входять у (13), визначали із виразів (7), (9) і (12).

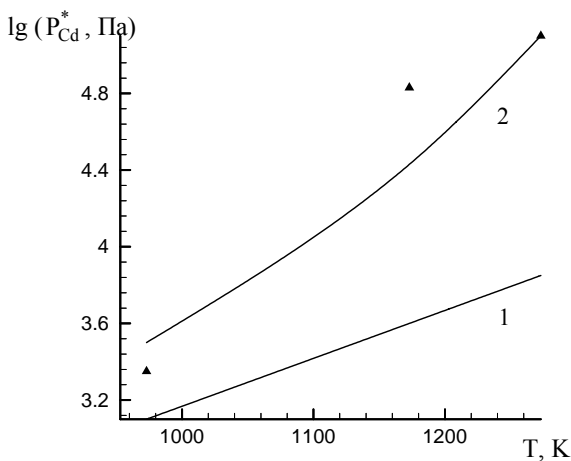


Рис. 1. Залежність парціального тиску пари кадмію, що відповідає інверсії типу провідності, від температури відпалу T : 1 – розрахунок при умові високотемпературної рівноваги дефектів, 2 – розрахунок для кристалів охолоджених до $T_1 = 300$ К, – \blacktriangle – експеримент [2].

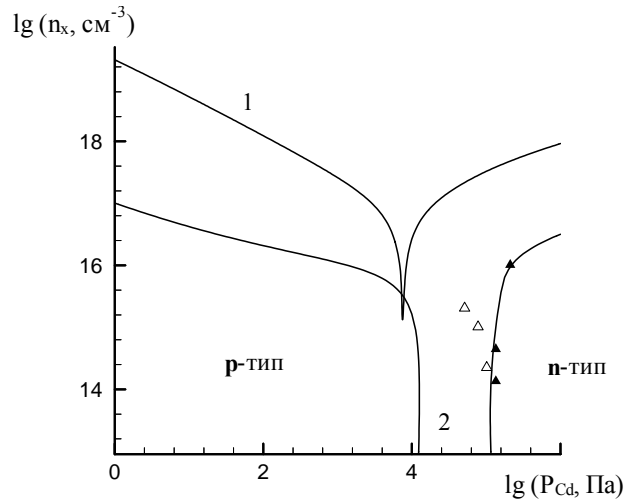


Рис. 2. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} : 1 – розрахунок при 1273 К, 2 – розрахунок для кристалів відпалених при $T = 1273$ К і охолоджених до $T_1 = 300$ К. Експеримент [2]: \triangle – дірки, \blacktriangle – електрони; концентрація золота $Au_{tot} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

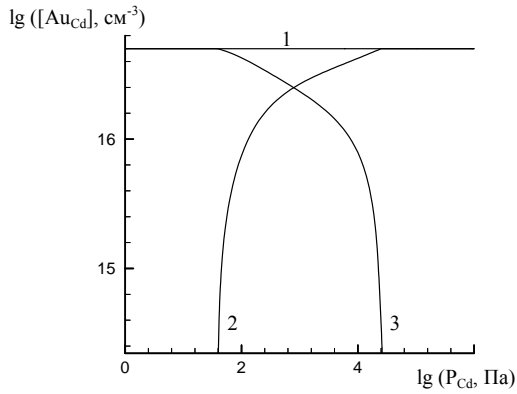


Рис. 3. Барична залежність концентрації домішкових атомів золота $[Au_{Cd}]$: 1 – $[Au_{Cd}]$ (973 К), 2 – $[Au_{Cd}^-]$ (300 К), 3 – $[Au_{Cd}^0]$.

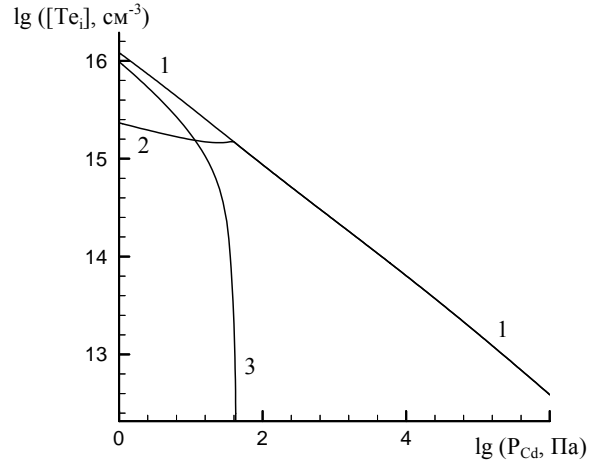


Рис. 4. Барична залежність концентрації міжвузлового телуру $[Te_i]$: 1 – $[Te_i^-]$ (973 К), 2 – $[Te_i^-]$ (300 К), 3 – $[Te_i^0]$.

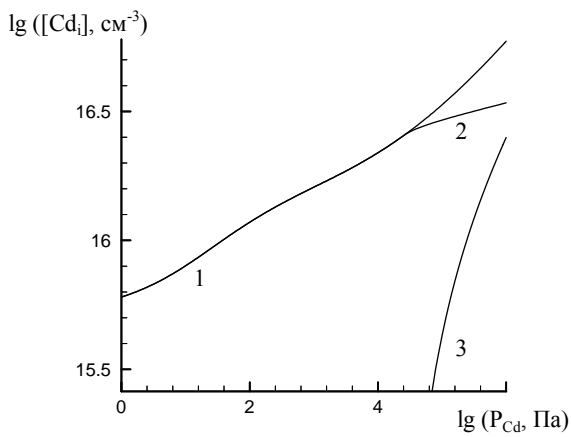


Рис. 5. Барична залежність концентрації міжвузлового кадмію $[Cd_i]$: 1 – $[Cd_i^{2+}]$ (973 К), 2 – $[Cd_i^{2+}]$ (300 К), 3 – $[Cd_i^0]$.

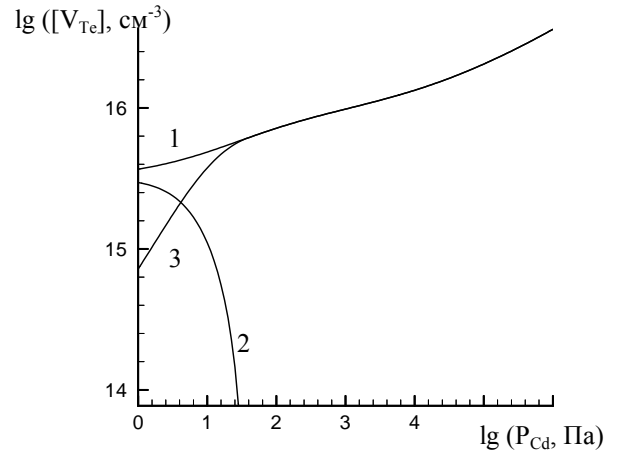


Рис. 6. Барична залежність концентрації вакансій телуру $[V_{Te}]$: 1 – $[V_{Te}^{2+}]$ (973 К), 2 – $[V_{Te}^{2+}]$ (300 К), 3 – $[V_{Te}^0]$.

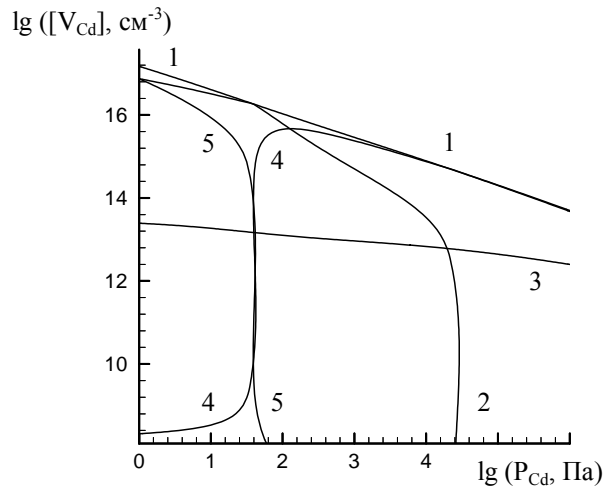


Рис. 7. Барична залежність концентрації вакансій кадмію $[V_{Cd}]$: 1 – $[V_{Cd}^-]$ (973 К), 2 – $[V_{Cd}^-]$ (300 К), 3 – $[V_{Cd}^{2-}]$ (973 К), 4 – $[V_{Cd}^{2-}]$ (300 К), 5 – $[V_{Cd}^0]$.

III. Обговорення результатів

Розрахунок парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному p-p-переходу, для кристалів $CdTe\langle Cd \rangle: Au$ охолоджених до $T_1 = 300$ К набагато краще корелює з експериментальними даними ніж розрахунок проведений для високотемпературної рівноваги дефектів (рис. 1, 2).

На рис. 2-7 представлено баричні залежності холлівської концентрації носіїв заряду і атомних дефектів при температурі відпалу T та кімнатній температурі T_1 . Характер зміни холлівської концентрації носіїв заряду розрахованої при 300 К

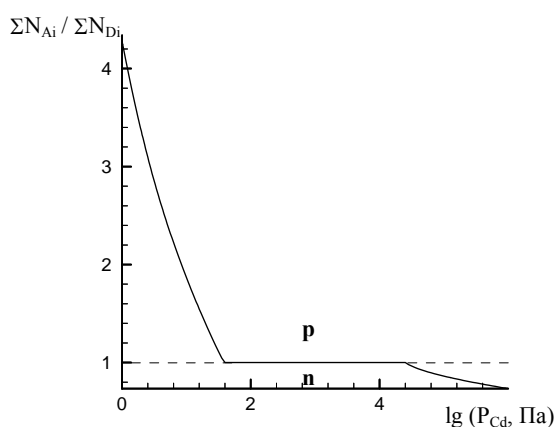


Рис. 8. Залежність інтегрального коефіцієнта компенсації власних дефектів у кристалах $CdTe:Au$ від тиску пари кадмію при температурі $T_1 = 300$ К. Концентрація золота $Au_{tot} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, температура відпалу $T = 973$ К.

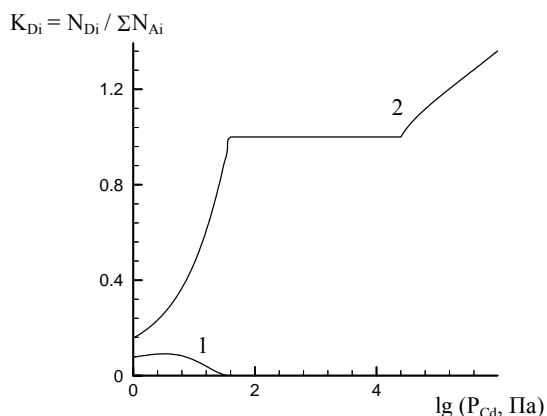


Рис. 10. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних дефектів у кристалах $CdTe:Au$ від тиску пари кадмію при температурі $T_1 = 300$ К: 1 – $2[V_{Te}^{2+}]$, 2 – $2[Cd_i^{2+}]$. Концентрація золота $Au_{tot} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, температура відпалу $T = 973$ К.

для кристалів відпалених при 1273 К є топологічно ідентичним до цієї залежності при температурі відпалу T (рис. 2). При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію $P_{Cd} = 1 \cdot 10^4$ Па одержуємо матеріал p-типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок p, інверсія провідності з p- на n-тип (термодинамічний p-p-перехід) і подальше зростання концентрації електронів n. Однак розрахункова крива для $T_1 = 300$ К проходить ближче до експериментальних точок.

При цьому, якщо для умови високотемпературної рівноваги дефектів всі домішкові атоми золота знаходяться в іонізованому стані і, природно, що концентрація $[Au_{Cd}^-]$ не буде залежати від парціального тиску пари кадмію

$$K_{Ai} = N_{Ai} / \Sigma N_{Di}$$

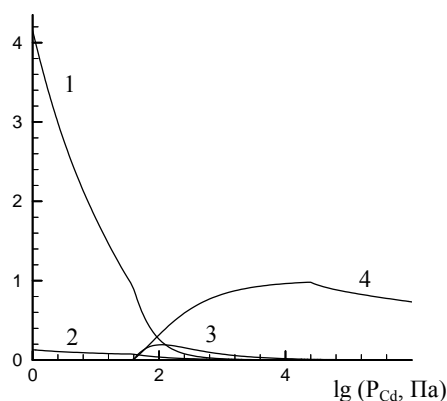


Рис. 9. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних дефектів у кристалах $CdTe:Au$ від тиску пари кадмію при температурі $T_1 = 300$ К: 1 – $[V_{Cd}^-]$, 2 – $[Te_i^-]$, 3 – $2[V_{Cd}^{2-}]$, 4 – $[Au_{Cd}^-]$. Концентрація золота $Au_{tot} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, температура відпалу $T = 973$ К.

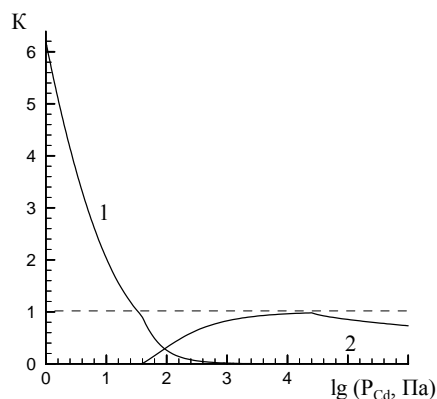


Рис. 11. Залежність відносних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів у кристалах $CdTe:Au$ від тиску пари кадмію при температурі $T_1 = 300$ К: 1 – $\frac{V_{Cd}^-}{2Cd_i^{2+}}$, 2 – $\frac{Au_{Cd}^-}{2Cd_i^{2+}}$. Концентрація золота $Au_{tot} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, температура відпалу $T = 973$ К.

P_{Cd} (рис. 3, крива 1), то при охолодженні кристалів до 300 К у зразках відпалених при парціальному тиску пари кадмію $P_{Cd} < 10^2$ Па домінують нейтральні домішкові центри золота, із збільшенням P_{Cd} при відпалі концентрація нейтральних дефектів золота різко зменшується, а іонізованих – зростає (рис. 3, крива 2, 3). Концентрація міжвузлового телуру, виміряна при 300 К у кристалах відпалених при 973 К, із ростом парціального тиску пари кадмію P_{Cd} зменшується таким ж чином як і при температурі відпалу T (рис. 4). Концентрація міжвузлового кадмію як при умові високотемпературної рівноваги дефектів, так і в охолоджених до 300 К кристалах $CdTe<Cd>:Au$ зростає (рис. 5) із збільшенням P_{Cd} на відміну від концентрації вакансій телуру, які практично на всьому діапазоні парціальних тисків пари кадмію P_{Cd} при температурі $T_1 = 300$ К знаходяться у нейтральному стані (рис. 6). Концентрація двократно заряджених вакансій кадмію $[V_{Cd}^{2-}]$ при температурі відпалу T слабо залежить від P_{Cd} . При 300 К ця залежність є складною: для низьких P_{Cd} концентрація $[V_{Cd}^{2-}]$ – незначна, із збільшенням P_{Cd} різко зростає і в подальшому спадає ідентично до $[V_{Cd}^-]$ при 973 К (рис. 7). Майже на всьому діапазоні зміни значень парціального тиску пари кадмію P_{Cd} концентрації нейтральних дефектів $[Cd_i^0]$, $[Te_i^0]$, $[V_{Cd}^0]$ будуть незначними.

Для визначення переважаючих дефектів у телуриді кадмію легovanому золотом при 300 К розраховано інтегральні, парціальні та відносні коефіцієнти компенсації [6].

На рис. 8 представлено залежність інтегрального коефіцієнта компенсації як відношення сум всіх акцепторних і донорних власних точкових дефектів при кімнатних температурах у відпалених при 973 К кристалах. Характер залежності холлівської концентрації носіїв заряду (рис. 2) зумовлений некомпенсованими атомними дефектами кристалічної ґратки: вакансіями, міжвузловими атомами металу чи халькогену та домішковими атомами золота.

На основі аналізу парціальних коефіцієнтів компенсації, які шукали як відношення концентрації окремого дефекту до суми всіх протилежно заряджених дефектів

$$K_{Ai} = \frac{N_{Ai}}{\sum N_{Di}},$$

$$K_{Di} = \frac{N_{Di}}{\sum N_{Ai}},$$

представлено відносний внесок атомних дефектів у сполуці (рис. 9-10). В діапазоні тисків пари кадмію $P_{Cd} = 1-10^6$ Па переважаючими дефектами є V_{Cd}^- , Au_{Cd}^- , Cd_i^{2+} . Із залежності відносних коефіцієнтів компенсації цих дефектів (рис. 11) можна зробити наступні висновки. Дірковий тип провідності буде зумовлений некомпенсованими власними акцепторними дефектами V_{Cd}^- . В області максимального тиску пари кадмію за електронну провідність відповідальні двократно іонізовані міжвузлові атоми кадмію Cd_i^{2+} . Інші дефекти помітно не впливають на вміст носіїв заряду.

IV. Висновки

- 1 Розроблено алгоритм розрахунку та одержано аналітичні вирази для визначення концентрації вільних носіїв заряду та переважаючих атомних дефектів у кристалах $CdTe<Cd>:Au$ відпалених при високих і охолоджених до кімнатної температури T_1 .
- 2 Побудовані баричні залежності холлівської концентрації носіїв заряду та атомних дефектів у $CdTe<Cd>:Au$ при температурах 973 К і 300 К.
- 3 Знайдено значення парціального тиску пари кадмію, що відповідає інверсії типу провідності, при кімнатних температурах. Показано, що для узгодження з експериментальними даними слід проводити розрахунок концентрацій атомних дефектів при 300 К.
- 4 Показано, що відповідальними за р-тип провідності кристалів $CdTe<Cd>:Au$ є однозарядні вакансії кадмію, а електронний матеріал – двократно іонізовані міжвузлові атоми кадмію.

Фреїк Д.М. – д.х.н., професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

Прокопів В.В. – к.ф.-м.н, доцент кафедри фізики твердого тіла;

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

[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] В.И. Грыцив. *Исследование поведения меди, серебра и золота в теллуриде кадмия*. Автореф. дис. ... к.х.н., Черновцы, 20 с (1975).

- [3] D. De Nobel. Phase Equilibria and Semiconductors Properties of Cadmium Telluride // *Philips Res. Rep.*, **14**(3), pp. 361-399, 430-492 (1959).
- [4] П.М. Фочук. *Высокотемпературное равновесие точечных дефектов в легированном теллуриде кадмия*. Автореф. дис. ... к.х.н., Львов, 17 с (1988).
- [5] F. Brouwer. A general asymptotic solution of reaction of equation common in solid-state chemistry // *Phil. Res. Repts.*, **9**, pp. 366-376 (1954).
- [6] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М., 554 с. (1972).
- [7] П.М. Фочук, О.О. Коров'яноко, О.Е. Панчук. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 475-480 (2001).
- [8] В.М. Глазов, Л.М. Павлова. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий-теллур // *Неорган. материалы*, **30**(5), сс. 629-634 (1994).
- [9] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець. Атомні дефекти та їх компенсація у чистому і легованому телуриді кадмію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(3), сс. 547-555 (2003).

D.M. Freik, V.V. Prokopiv, U.M. Pysklynetsj

Models of Atomic Defects and Thermodynamics n-p-Junction in Cadmium Tellurides Crystals Alloyed by Gold CdTe<Cd>:Au

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

An analysis of defect subsystem of the CdTe<Cd>:Au crystals, annealing at high and chilled to the room temperature is lead. The equilibrium concentrations of charge carriers, as neutral, one- and double-charge vacancies, interlattice atoms of the cadmium and tellurium and admixture centers in dependence on the technological factors are definite. The terms of realization of thermodynamics n-p-junction and dominant atomic defects are set.