

У.М. Писклинець

Іонізовані та електронейтральні дефекти у кристалах CdTe

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

Проведено аналіз дефектної підсистеми у кристалах CdTe, відданих відпалу в парі кадмію при температурах $T = 973-1273$ К. Показано, що у всьому діапазоні парціальних тисків пари кадмію концентрація іонізованих власних точкових дефектів значно більша ніж нейтральних. При кімнатних температурах має місце домінування нейтральних дефектів. Визначено умови реалізації термодинамічного p-p-переходу.

Ключові слова: кадмій телурид, двотемпературний відпал, точкові дефекти, квазіхімічні рівняння.

Стаття поступила до редакції 12.12.2004; прийнята до друку 19.05.2005.

I. Вступ

Для практичного використання кадмій телуриду необхідно отримання досконалих кристалів з наперед заданими характеристиками. Дефекти кристалічної структури у значній мірі визначають фізико-хімічні властивості напівпровідників. Незважаючи на багаточисельні дослідження сьогодні ще не до кінця з'ясовано роль нейтральних дефектів у CdTe.

Так, Глазовим із співавторами [1] при визначенні меж області гомогенності на основі аналізу квазіхімічних реакцій утворення дефектів у ґратці сполуки зроблено висновок про переважання в кристалах CdTe нейтральних дефектів, концентрація яких практично на порядок перевищує концентрацію іонізованих дефектів. Максимальна розчинність кадмію складає $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при 1150 К, а телуру при 1250 К – $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Результати досліджень оптичної густини парів телуру показали, що домінуючими дефектами при відхиленнях в n- і p-областях є нейтральні вакансії в аніонній і катіонній підґратках відповідно [2]. Розрахунок концентрацій вакансій з граничним відхиленням від стехіометрії дає величину $2 \cdot 10^{19}$ і $5,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, що приблизно на два порядки більше концентрації електрично активних центрів. Харифом із співавторами [3] для виявлення електронейтральних власних точкових дефектів

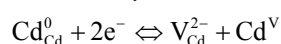
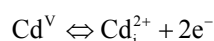
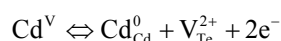
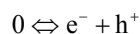
порівнювались ізотерми рівноважних концентрацій вільних носіїв заряду і розчиненого кадмію в кадмій телуриді. При цьому встановлено, що концентрація малорухливих нейтральних центрів при 1023 К на 2 порядки перевищує концентрацію іонізованих.

Незважаючи на це, деякі автори [4-6] стверджують про переважання заряджених дефектів у кадмій телуриді. Встановлено, зокрема, що концентрація нейтральних міжвузлових атомів телуру на порядок нижча від концентрації однократно заряджених центрів Te_i^- , V_{Cd}^- [4].

Мета даної роботи – з'ясувати співвідношення між електронейтральними та іонізованими власними точковими дефектами в насиченому кадмієм кадмій телуриді на основі розрахунку їх концентрацій методом квазіхімічних реакцій дефектоутворення.

II. Квазіхімічний опис точкових дефектів

Ефективне формування дефектного стану матеріалу відбувається в умовах високотемпературного відпалу. Рівноважний стан дефектів у CdTe при їх відпалі у парі кадмію можна описати наступними квазіхімічними реакціями:

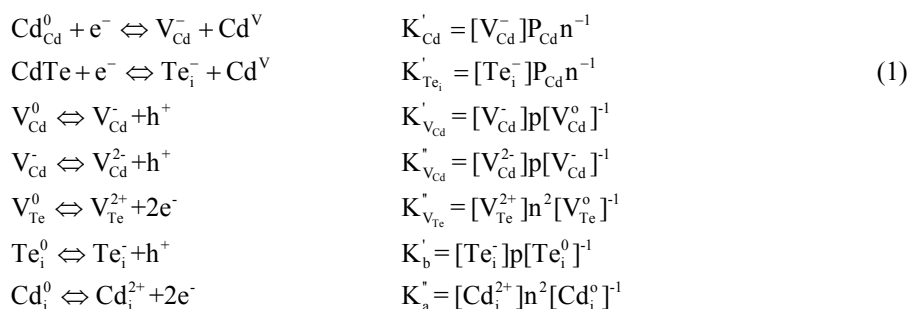


$$K_i = np$$

$$K_{\text{Cd},V}^* = [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] \text{P}_{\text{Cd}}^{-1} n^2$$

$$K_{\text{Cd}_i}^* = [\text{Cd}_i^{2+}] n^2 \text{P}_{\text{Cd}}^{-1}$$

$$K_{\text{Cd}}^* = [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] \text{P}_{\text{Cd}} n^{-2}$$



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 $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$, парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} та концентрацію електронів n:

$$\begin{aligned}
 [\text{V}^0_{\text{Cd}}] &= K'_{\text{Cd}} K_i / K'_{\text{V}_{\text{Cd}}} P_{\text{Cd}} ; \\
 [\text{V}^-_{\text{Cd}}] &= K'_{\text{Cd}} n / P_{\text{Cd}} ;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{V}^{2-}_{\text{Cd}}] &= K''_{\text{Cd}} n^2 / P_{\text{Cd}} ; \\
 [\text{V}^0_{\text{Te}}] &= K''_{\text{Cd,V}} P_{\text{Cd}} / K''_{\text{V}_{\text{Te}}} ; \\
 [\text{V}^{2+}_{\text{Te}}] &= K''_{\text{Cd,V}} P_{\text{Cd}} / n^2 ; \\
 [\text{Cd}^0_i] &= K''_{\text{Cd}_i} P_{\text{Cd}} / K''_a ; \\
 [\text{Cd}^{2+}_i] &= K''_{\text{Cd}_i} P_{\text{Cd}} / n^2 ; \\
 [\text{Te}^0_i] &= K'_{\text{Te}_i} K_i / K'_b P_{\text{Cd}} ; \\
 [\text{Te}^-_i] &= K'_{\text{Te}_i} n / P_{\text{Cd}} .
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Враховуючи умову електронейтральності

$$n + [\text{V}^-_{\text{Cd}}] + 2[\text{V}^{2-}_{\text{Cd}}] + [\text{Te}^-_i] = p + 2[\text{Cd}^{2+}_i] + 2[\text{V}^{2+}_{\text{Te}}] ,
 \tag{3}$$

із співвідношень (2), (3) отримуємо рівняння для визначення концентрації носіїв n через константи рівноваги квазіхімічних реакцій K (таблиця) та парціальний тиск пари кадмію P_{Cd}:

$$2 \cdot K''_{\text{Cd}} \cdot n^4 + (K'_{\text{Cd}} + K'_{\text{Te}_i} + P_{\text{Cd}}) \cdot n^3 - K_i \cdot P_{\text{Cd}} \cdot n - 2 \cdot P_{\text{Cd}} \cdot (K''_{\text{Cd,V}} + K''_{\text{Cd}_i}) = 0
 \tag{4}$$

Холлівська концентрація носіїв струму n_x визначається з умови n_x = n - p. Оскільки p = K_i/n, тоді n_x = n - K_i/n . (5)

Якщо кристали, відпалені при високих температурах швидко охолодити, то концентрація

точкових 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 [7].

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. Тому, крім рівняння електронейтральності, потрібно враховувати наступні співвідношення:

$$\begin{aligned}
 [\text{V}^0_{\text{Cd}}] + [\text{V}^-_{\text{Cd}}] + [\text{V}^{2-}_{\text{Cd}}] &= R_{\text{V}_{\text{Cd}}} = f(T), \\
 [\text{V}^0_{\text{Te}}] + [\text{V}^{2+}_{\text{Te}}] &= R_{\text{V}_{\text{Te}}} = f(T) \\
 [\text{Te}^0_i] + [\text{Te}^-_i] &= R_{\text{Te}_i} = f(T) \\
 [\text{Cd}^0_i] + [\text{Cd}^{2+}_i] &= R_{\text{Cd}_i} = f(T)
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

Тоді вирази для концентрацій дефектів при кімнатній температурі T₁ будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned}
 [\text{V}^0_{\text{Cd}}] &= R_{\text{V}_{\text{Cd}}} / (K_i^2 + K_i K'_{\text{V}_{\text{Cd}}} n + K'_{\text{V}_{\text{Cd}}} K''_{\text{V}_{\text{Cd}}} n^2) \\
 [\text{V}^-_{\text{Cd}}] &= K_i K'_{\text{V}_{\text{Cd}}} R_{\text{V}_{\text{Cd}}} n / (K_i^2 + K_i K'_{\text{V}_{\text{Cd}}} n + K'_{\text{V}_{\text{Cd}}} K''_{\text{V}_{\text{Cd}}} n^2) \\
 [\text{V}^{2-}_{\text{Cd}}] &= K_i K'_{\text{V}_{\text{Cd}}} K''_{\text{V}_{\text{Cd}}} R_{\text{V}_{\text{Cd}}} n^2 / (K_i^2 + K_i K'_{\text{V}_{\text{Cd}}} n + K'_{\text{V}_{\text{Cd}}} K''_{\text{V}_{\text{Cd}}} n^2) \\
 [\text{V}^0_{\text{Te}}] &= R_{\text{V}_{\text{Te}}} n^2 / (K''_{\text{V}_{\text{Te}}} + n^2) \\
 [\text{V}^{2+}_{\text{Te}}] &= K''_{\text{V}_{\text{Te}}} R_{\text{V}_{\text{Te}}} / (K''_{\text{V}_{\text{Te}}} + n^2)
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

Таблиця
Константи рівноваги квазіхімічних реакцій
 $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ в CdTe [1,8]

Константа	K ₀ (см ⁻³ , Па)	ΔH (eV)
K _i	5·10 ³⁹	1,50
K'' _{Cd,V}	3·10 ⁵²	1,47
K'' _{Cd_i}	8·10 ⁵⁵	2,09
K'' _{Cd}	1·10 ⁻¹⁰	1,14
K' _{Cd}	8·10 ¹¹	2,08
K' _{Te_i}	4·10 ⁷	1,19
K' _{V_{Cd}}	3,1·10 ²³	0,4
K'' _{V_{Cd}}	1·10 ²⁴	0,94
K'' _{V_{Te}}	3,3·10 ⁴⁵	2,11
K' _b	7·10 ²⁰	0,28
K'' _a	2,1·10 ⁵⁵	1,35

$$[Te_i^0] = K_i R_{Te_i} (K_i + K'_b)$$

$$[Te_i^-] = K'_b R_{Te_i} (K_i + K'_b)$$

$$[Cd_i^0] = R_{Cd_i} n^2 (K_a + n^2)$$

$$[Cd_i^{2+}] = K_a R_{Cd_i} (K_a + n^2)$$

Зауважимо, що всі константи K у співвідношеннях (7) беруться при температурі T_1 .

Розв'язуючи рівняння електронейтральності (3) сумісно з системою рівнянь (7) знайдено концентрації спектра дефектів та вільних носіїв заряду. При цьому, значення R_i , які входять у (7), визначали із виразів (2), (4) і (6).

III. Термодинамічний p-n-перехід

Характер зміни холлівської концентрації носіїв заряду від парціального тиску пари кадмію для

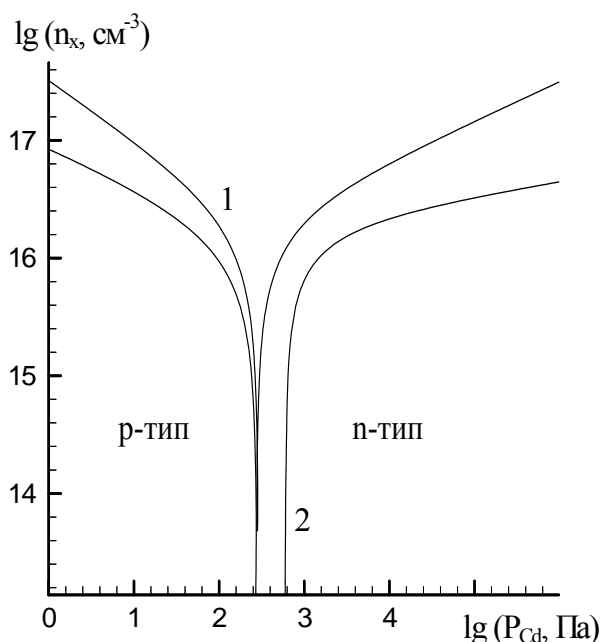


Рис. 1. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду n_x від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} : 1 – розрахунок при 1073 К, 2 – розрахунок для кристалів відпалених при $T = 1073$ К і охолоджених до $T_1 = 300$ К.

кристалів відпалених при 1073 К є топологічно ідентичним до цієї залежності при 300 К (рис. 1). При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію $P_{Cd} = 1 \cdot 10^2$ Па одержуємо матеріал р-типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок p , конверсія провідності з р- на n-тип (термодинамічний p-n-перехід) і подальше зростання концентрації електронів n .

Оскільки конверсія типу провідності відбувається при умові $n = p$, то з рівняння електронейтральності (3) можна визначити парціальний тиск пари кадмію, що відповідає термодинамічному p-n-переходу:

$$\lg((P_{Cd})_{n=p}, \text{ Па})$$

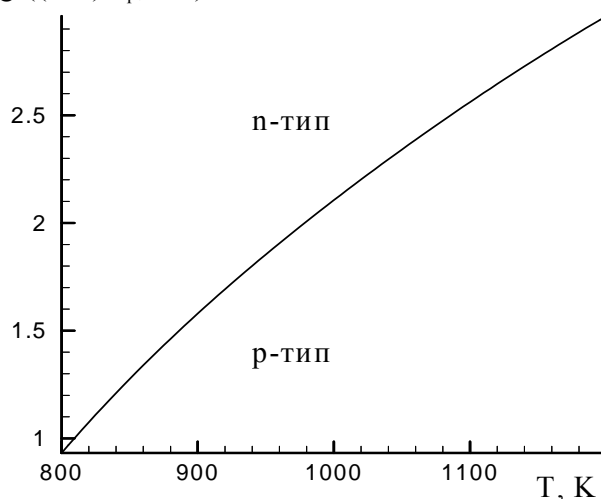


Рис. 2. Залежність тиску пари кадмію термодинамічного p-n-переходу $(P_{Cd})_{n=p}$ від температури відпалу T .

$$(P_{Cd})_{n=p} = \left(\frac{(K_i)^{3/2} (K'_{Cd} + K'_{Te_i} + 2K_{Cd}'' (K_i)^{1/2})}{2(K_{CdV}'' + K_{Cdi}'')} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Підвищення температури відпалу T зміщує значення парціального тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному p-n-переходу в сторону більш високих значень (рис. 2, 3). При цьому, змінити тип провідності матеріалу, змінюючи лише температуру відпалу T , можна для інтервалу тисків кадмію 10^{-10} - 10^3 Па. При тисках $P_{Cd} < 10$ Па

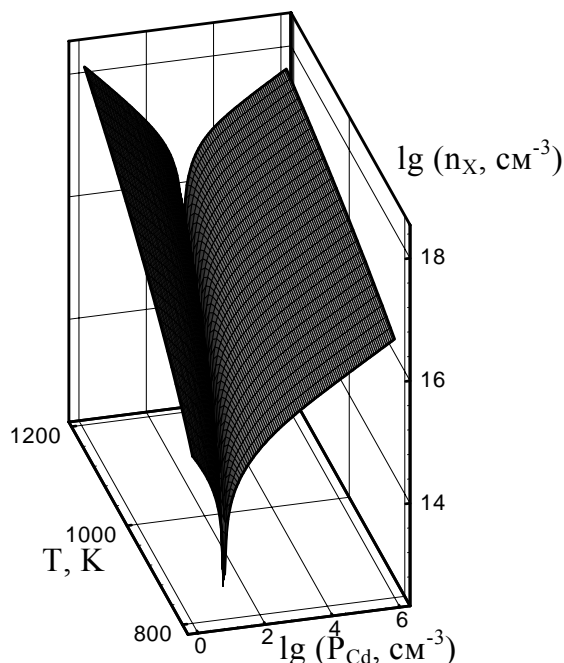


Рис. 3. Розрахункова просторова фазова n_x - P_{Cd} - T -діаграма рівноваги CdTe.

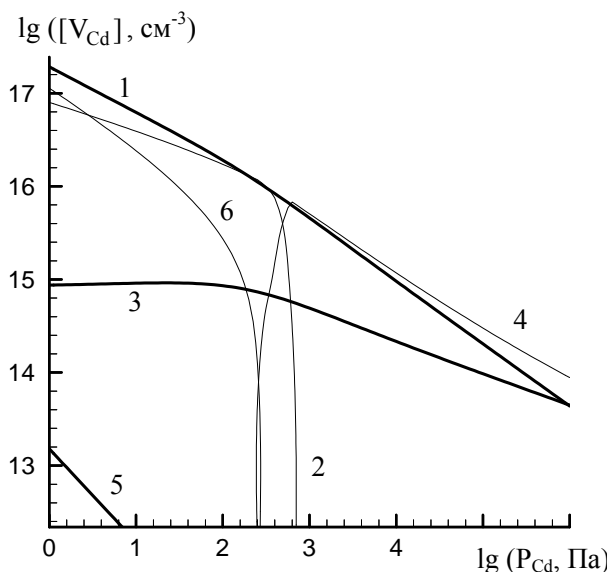


Рис. 4. Барична залежність концентрації вакансій кадмію $[V_{Cd}]$: 1 – $[V_{Cd}^-]$ (1073 K), 2 – $[V_{Cd}^-]$ (300 K), 3 – $[V_{Cd}^{2-}]$ (1073 K), 4 – $[V_{Cd}^{2-}]$ (300 K), 5 – $[V_{Cd}^0]$ (1073 K), 6 – $[V_{Cd}^0]$ (300 K).

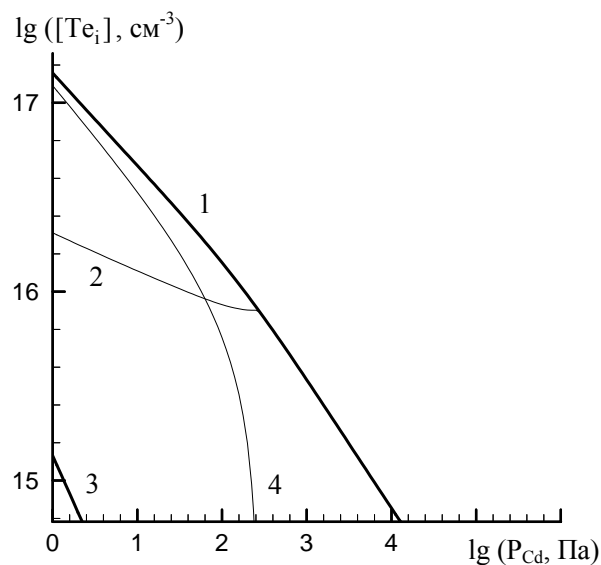


Рис. 5. Барична залежність концентрації міжвузлового телуру $[Te_i]$: 1 – $[Te_i^-]$ (1073 K), 2 – $[Te_i^-]$ (300 K), 3 – $[Te_i^0]$ (1073 K), 4 – $[Te_i^0]$ (300 K).

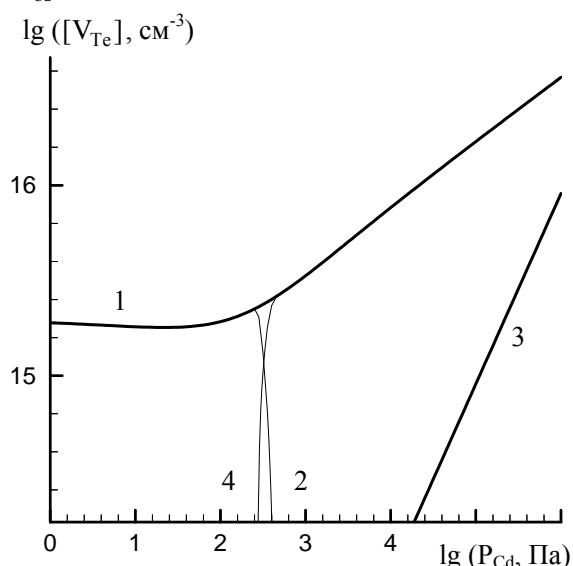


Рис. 6. Барична залежність концентрації вакансій телуру $[V_{Te}]$: 1 – $[V_{Te}^{2+}]$ (1073 K), 2 – $[V_{Te}^{2+}]$ (300 K), 3 – $[V_{Te}^0]$ (1073 K), 4 – $[V_{Te}^0]$ (300 K).

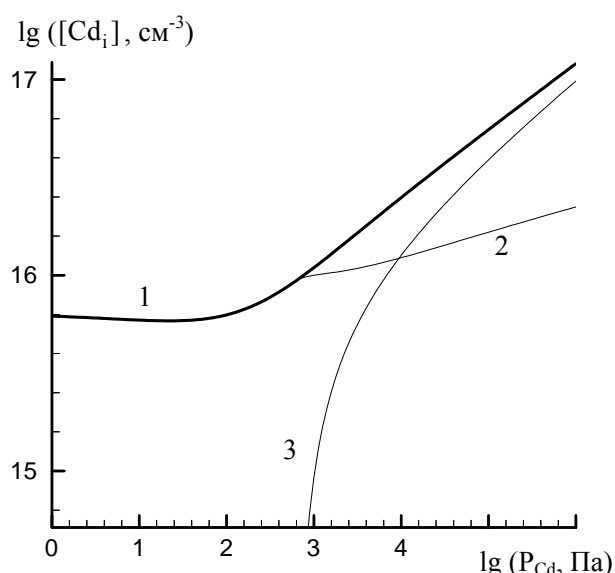


Рис. 7. Барична залежність концентрації міжвузлового кадмію $[Cd_i]$: 1 – $[Cd_i^{2+}]$ (1073 K), 2 – $[Cd_i^{2+}]$ (300 K), 3 – $[Cd_i^0]$ (1073 K), 4 – $[Cd_i^0]$ (300 K).

одержуємо матеріал тільки р-типу, а при $P_{Cd} > 10^3$ Па – тільки n-типу провідності для всього інтервалу температур відпалу T (800-1200 K).

IV. Домінуючі власні точкові дефекти

Отриману залежність холлівської концентрації носіїв заряду (рис. 1) можна пояснити некомпенсованими власними дефектними центрами. Спектр власних точкових дефектів в нелегованому CdTe при високотемпературному відпалі у парі кадмію і після гартування до 300 K для вихідної

температури 1073 K представлено на рис. 4-7. В умовах високотемпературної рівноваги дефектів та $P_{Cd} = 1-10^2$ Па концентрація дірок р зумовлена наявністю двох акцепторів – V_{Cd}^- і Te_i^- , які мають близькі концентрації. Домінуючим власним точковим дефектом у нелегованому CdTe в області насиченої пари кадмію при $T > 873$ K є Cd_i^{2+} з ентальпією утворення $\sim 2,1$ eV [8]. Вміст нейтральних дефектів при високих температурах ($T > 873$ K) значно менший ніж заряджених дефектів.

Після гартування кристалів до кімнатної температури ситуація буде іншою. Концентрація

двократно заряджених вакансій кадмію $[V_{Cd}^{2-}]$ при температурі відпалу T слабко залежить від P_{Cd} (рис. 4). 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 1073 К. Концентрація міжвузлового телуру, виміряна при 300 К у кристалах відпалених при 1073 К, із ростом парціального тиску пари кадмію P_{Cd} зменшується таким ж чином як і при температурі відпалу T (рис. 5). При цьому вміст нейтральних центрів V_{Cd}^0 і Te_i^0 є вищим ніж заряджених дефектів лише у невеликому діапазоні парціальних тисків пари кадмію при кімнатних температурах. При $P_{Cd} < 10^2$ Па і $T = 300$ К переважають двократно іонізовані вакансії телуру, із збільшенням P_{Cd} при відпалі концентрація заряджених дефектів різко зменшується, а нейтральних – зростає (рис. 6). Вміст міжвузлових атомів кадмію, як при умові високотемпературної рівноваги дефектів, так і в охолоджених до 300 К кристалах зростає із збільшенням парціального тиску пари кадмію. При цьому в області насичення кадмієм спостерігається домінування нейтрального центра Cd_i^0 .

Висновки

1. Побудовані баричні залежності концентрацій нейтральних та іонізованих точкових дефектів в CdTe при відпалі у парі кадмію.
2. Встановлено, що відповідальними за р-тип провідності кристалів CdTe є односторонні вакансії кадмію, а електронний матеріал – двократно іонізовані міжвузлові атоми кадмію.
3. Показано, що концентрації нейтральних дефектів у кадмій телуриді при температурах відпалу є значно меншими іонізованих.
4. Побудована просторова фазова діаграма рівноваги, що дозволяє знаходити значення технологічних факторів процесу відпалу кристалів CdTe (температура відпалу T , парціальний тиск пари кадмію P_{Cd}) для формування матеріалу n- і р-типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму.

Писклинець У.М – асистент кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

- [1] В.М. Глазов, Л.М. Павлова Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий-теллур // *Неорган. материалы*, **30**(5), сс. 629-634 (1994).
- [2] С.А. Медведев, С.Н. Максимовский, К.В. Киселева, Ю.В. Клевков, Н.Н. Сентюрин. О природе точечных дефектов в нелегированном CdTe // *Неорган. материалы*, **9**(3), сс. 356-359 (1973).
- [3] Я.Л. Хариф, Н.И. Кудряшов, Т.А. Струнилина. Электронейтральные собственные точечные дефекты в халькогенидах кадмия // *Неорган. материалы*, **23**(7), сс. 1140-1143 (1987).
- [4] В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия // *Кристаллография*, **28**, сс. 394 (1983).
- [5] С.Н. Максимовский, С.П. Кобелева. О доминирующих собственных точечных дефектах в CdTe // *Неорган. материалы*, **22**(6), сс. 922-925 (1986).
- [6] С.А. Медведев, В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева. Собственные точечные дефекты в нелегированном теллуриде кадмия // *Кристаллография*, **28**(3), сс. 556-561 (1983).
- [7] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М., 554 с. (1972).
- [8] П.М. Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак. Природа доминирующих точковых дефектов у кристалах CdTe: область насичення Cd // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(1), сс. 136-141 (2004).

U.M. Pysklynets

Ionized and electroneutral defects in CdTe crystals

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

The analysis of defects in CdTe crystals annealed in cadmium vapour at temperatures $T = 973$ - 1273 K is carried out. It has been shown that within whole range of cadmium vapour partial pressures the concentration of ionized native point defects is considerably higher than neutral ones. At room temperatures, neutral defects are dominate. Conditions of thermodynamic n-p-transition are determined.