

ДОМІНУЮЧІ ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ У НЕЛЕГОВАНОМУ CdTe

Використовуючи метод, що базується на мінімізації термодинамічного потенціалу кристала як функції концентрації дефектів, розрахована залежність рівноважної концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду у CdTe від температури відпалу T та тиску пари кадмію P_{Cd} . Теоретично розраховані концентрації носіїв струму задовільно узгоджуються з експериментальними даними у широкому інтервалі тисків пари кадмію P_{Cd} та температури відпалу T .

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

1. Вступ. Кадмію телурид – широкозонний напівпровідник групи A^2B^6 який може бути використаний як детектор іонізуючого випромінювання, пасивний та активний елемент нелінійної оптики та оптоелектроніки, в якості підкладки для $Cd_xZn_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$. Для створення матеріалу з потрібними та відтворюваними властивостями необхідно контролювати структуру точкових дефектів у кристалах CdTe в процесі їх вирощування і обробки, оскільки саме вони визначають основні його електричні параметри.

В насиченому телуром матеріалі домінуючим дефектом є однозарядна вакансія Кадмію [1]. Для кристалів CdTe, що пройшли відпал у парі кадмію, переважаючим дефектом в різних роботах вважається або двократно йонізована вакансія Телуру, або двократно йонізований міжвузловий атом Кадмію. В роботі [2] автори роблять висновок, що домінуючим власним точковим дефектом в нелегованому CdTe: Cd при $T > 870$ К є Cd_i^{2+} . Вплив вакансій телуру V_{Te}^{2+} на концентрацію вільних носіїв заряду можна прогнозувати, на їхню думку, лише при $T < 870$ К.

Метою даної роботи було визначити рівноважну концентрацію точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від температури відпалу та парціального тиску пари кадмію.

В більшості робіт при обчисленні рівноважної концентрації дефектів, застосовується метод квазіхімічних реакцій. Суть методу полягає в описі процесів дефектоутворення, у формі хімічних реакцій і використанні закону діючих мас. Однак в даній роботі для розрахунку використано метод термодинамічних потенціалів, який має деякі переваги. Зокрема, він дозволяє обчислювати константи рівноваги і, крім того, узагальнювати розрахунок на випадок великих концентрацій носіїв струму, коли є

статистичне виродження [3].

Використаний у роботі метод розрахунку успішно застосовувався для опису процесів самокомпенсації у сполуках A^4B^6 [3].

2. Розрахунок. Умовою рівноваги в гетерогенній системі при заданих тиску P і температурі T є рівність хімічних потенціалів кожного компонента у всіх фазах системи:

$$m_i^s = m_i^g \quad (1)$$

або

$$dG_i^s / dN_i^s = dG_i^g / dN_i^g, \quad (2)$$

де G^s , N^s , G^g , N^g – термодинамічні потенціали Гібса і концентрації частинок у кристалі (s) та газі (g) відповідно, i – Cd, Te.

Енергія Гібса кристала

$$G = H_0 + H[D] - TS_k + \Delta G_{el}. \quad (3)$$

де H_0 – ентальпія бездефектного кристала, $[D]$ – концентрація дефектів, H – ентальпія дефекту, що включає зміну коливної ентропії, S_k – конфігураційна ентропія, ΔG_{el} – зміна термодинамічного потенціалу електронів при утворенні дефектів.

Ентропія визначається за законом Больцмана:

$$S_k = k \ln(W), \quad (4)$$

де $W = J! / ((J - [D])! [D]!)$ – термодинамічна ймовірність, J – концентрація вузлів у яких може утворитися дефект.

При умові $[D] \ll J$, та враховуючи формулу Стірлінга $x! \approx x^x e^{-x}$:

$$S_k = k \cdot [D] (1 + \ln(J/[D])). \quad (5)$$

Зміна термодинамічного потенціалу електронів рівна:

$$\Delta G_{el} = m \cdot Z[D], \quad (6)$$

де μ – хімічний потенціал електронів, що відраховується від дна зони провідності, Z – заряд дефекту.

Величину μ знаходять з рівняння електронейтральності, яке у випадку домінування одного виду дефекту матиме вигляд:

$$Z[D] = N_c \exp(m/kT) - N_v \exp(-(m + E_g)/kT), \quad (7)$$

де $N_c = 2((2pm_n^*kT)/h^3)^{3/2}$ – густина станів у зоні провідності, $N_v = 2((2pm_{h1}^*kT)/h^3)^{3/2} + 2((2pm_{h2}^*kT)/h^3)^{3/2} \exp(-\Delta E_v/kT)$ – густина станів у валентній зоні, ΔE_v – енергетичний проміжок між зоною легких та важких дірок, E_g – ширина забороненої зони, m_n^* – ефективна маса електронів у зоні провідності, m_{h1}^* , m_{h2}^* – ефективні маси дірок у зоні легких та важких дірок.

З рівняння (7):

$$m = kT \ln((Z[D] + \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}) / 2N_c). \quad (8)$$

Підставляючи отримані вирази для S_k та ΔG_{el} у рівняння (3), отримаємо:

$$G = H_0 + H[D] - kT \cdot [D](1 + \ln(J/[D])) + ZD \cdot kT \ln((Z[D] + \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}) / 2N_c) \quad (9)$$

Вваховуючи що

$$d[A_i]/d[N^s] = 1, \quad d[V_A]/d[N^s] = -1 \quad (10)$$

та використовуючи рівність $m^s = dG^s / dN^s$, отримаємо:

$$m^s = \pm H \mp kT \ln(J/[D]) \pm ZkT (\ln((Z[D] + \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}) / 2N_c) + Z[D] / \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}) \quad (11)$$

Верхні знаки – якщо $D = A_i$, нижні – якщо $D = V_A$.

При відпалі кристалів CdTe значення тиску пари не перевищує $2 \cdot 10^5$ Па, що дозволяє застосувати для таких умов наближення ідеального газу. Тоді хімічний потенціал газу можна записати у вигляді [4]:

$$m^g = kT \ln P + m_0. \quad (12)$$

Для одноатомного газу Cd:

$$m_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi m kT)^{3/2})). \quad (13)$$

Для двоатомного газу Te₂:

$$m_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi m kT)^{3/2}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 I kT) + \ln(h\nu / kT)). \quad (14)$$

m – маса атома або молекули, $I = ml^2$ – момент інерції молекули, l – відстань між ядрами молекули, ν – внутрішня частота коливань молекули.

Прирівнюючи хімічні потенціали газу і кристала:

$$kT \ln P + m_0 = \pm H \mp kT \ln(J/[D]) \pm ZkT (\ln((Z[D] + \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}) / 2N_c) + Z[D] / \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}) \quad (15)$$

Верхні знаки – якщо $D = A_i$, нижні – якщо $D = V_A$.

Якщо власна концентрація носіїв заряду значно менша від концентрації носіїв утворених в результаті іонізації дефектів

$$Z[D] \gg n_i, \quad (16)$$

то умова рівноваги (15) спроститься, і з неї можна вивести рівняння для знаходження концентрацій електронів в явному вигляді:

$$\lg n = \pm(1/(1+Z))\lg P + 1/((1+Z)\ln 10) \cdot (\pm m_0/kT - H/kT + \ln(J \cdot N_c^Z / Z^Z) - Z) + \lg Z \quad (17)$$

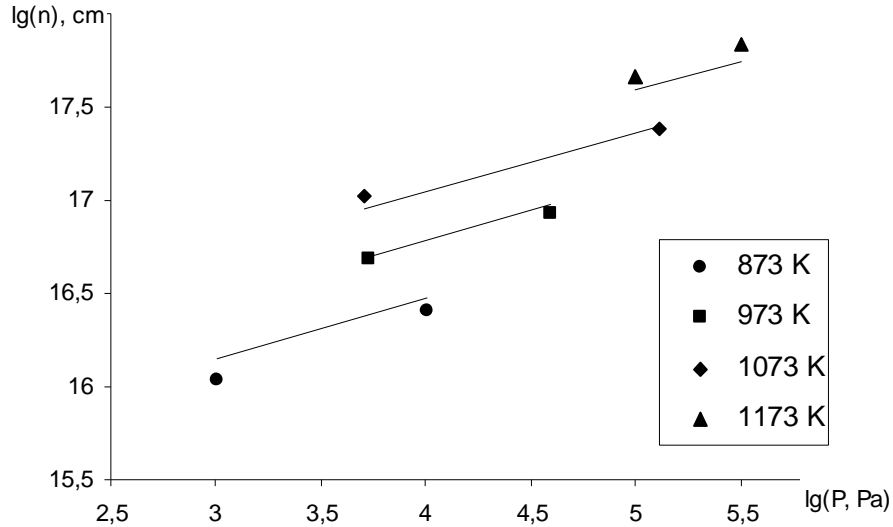


Рис. 1. Залежність концентрації електронів n від тиску пари кадмію P_{Cd} для різних температур відпалу T . Точки – експеримент [2], прямі – розрахунок при умові домінування V_{Te}^{2+} .

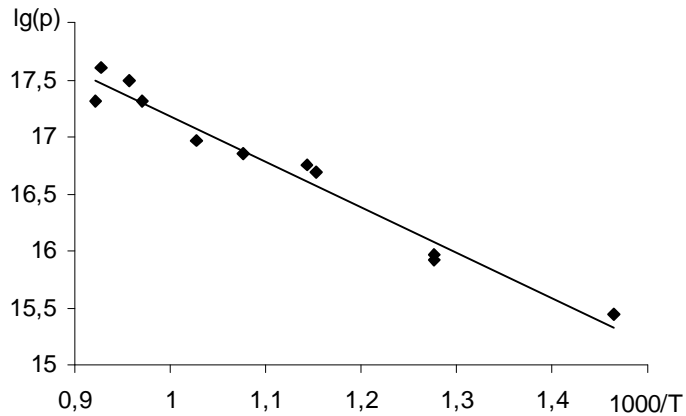


Рис. 2. Залежність концентрації дірок p від температури відпалу T для максимального тиску пари телуру $P_{Te_2, \max}$. \blacklozenge – експеримент [5], пряма – розрахунок при умові домінування V_{Cd}^- .

Але для чистого CdTe рівність (16) не виконується. При $T = 1173K$ $\lg(n_i) \approx 17,03 \text{ см}^{-3}$, що є величиною близькою до концентрації йонізованих

дефектів. Тому розрахунок за (17) можна використовувати лише для якісної оцінки.

Необхідні для розрахунку за формулою (15) ентальпії утворення власних точкових дефектів H визначили, використовуючи експериментальні залежності концентрації вільних носіїв заряду від температури [2,5].

Розрахунок проводився наступним чином. Використовуючи рівняння електронейтральності для випадку переважання одного виду дефекту у вигляді

$$Z[D] = n_x, \quad (18)$$

та експериментальні залежності $n_x(T)$ [2,5], визначили концентрацію дефектів $[D]$. Підставляючи ці значення у формулу:

$$H = \pm m^s + kT \ln(J/[D]) - \\ ZkT(\ln((Z[D] + \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g/kT)})/2N_c) + \\ Z[D]/\sqrt{(Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g/kT)}) \quad (19)$$

отримали ентальпії утворення дефектів.

Розраховане таким способом H для двократно йонізованої вакансії телуру та двократно йонізованого міжвузлового атома Кадмію відповідно становить:

$$H_{v_{Te}} = -0,7 \cdot 10^{-3} T + 4,7002 \text{ (eV)} \quad (20)$$

$$H_{cd_i} = -2,5 \cdot 10^{-3} T + 2,1788 \text{ (eV)} \quad (21)$$

3. Обговорення результатів. Як видно з наведених виразів, температурна залежність $H_{v_{Te}}$ є слабкою. Тому при розрахунках використано середнє значення ентальпії утворення вакансії телуру в області температур $T = 800 - 1200 \text{ K}$: $H_{v_{Te}^{2+}} = 4.00 \text{ eV}$. Для міжвузлового атома Кадмію температурною залежністю ентальпії утворення нехтувати не можна. Використання усереднених значень H_{cd_i} не дозволяє отримувати задовільну відповідність з експериментальними даними. Залежність величини H від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} є незначною, тому при розрахунках нею нехтували.

Для насиченого телуром матеріалу розрахована ентальпія утворення однократно та двократно йонізованої вакансії Кадмію становить: $H_{v_{Cd}^-} = 3,66 \text{ (eV)}$, $H_{v_{Cd}^{2-}} = 3,76 \text{ (eV)}$.

Отримані значення ентальпій для вакансії Кадмію та міжвузлового атома Кадмію є близькими до запропонованих у [6] Де Нобелем: $H_{V_{Cd}} \approx 3,2 (eV)$, $H_{Cd_i} \approx 0,83 (eV)$. Розбіжності між цими та отриманими в роботі значеннями, а також сильна залежність від температури для H_{Cd_i} , пов'язані з тим, що розраховані в роботі ентальпії враховують ефект зміни частоти коливань атомів в околі дефекту.

Наближена оцінка зміни ентропії коливань атомів в околі дефекту дає величину, яка дозволяє погодити розраховані та наведені у [6] ентальпії утворення дефектів H . Якщо кожен дефект змінює частоту коливань x атомів в околі дефекту так, що вона стає рівною ν' замість ν_0 – частоти атомних коливань в області віддаленій від дефекту, то зміна коливної ентропії в розрахунку на один дефект буде рівна

$$\Delta s_n = k 3x \ln \frac{n_0}{n'}$$

Утворений дефект може як збільшувати так і зменшувати частоту коливань навколишніх атомів [7], а чисельні значення ν'/ν_0 знаходяться в межах [7]:

$$0,5 < \frac{n_0}{n'} < 2$$

Тоді, вважаючи що x приблизно дорівнює кількості найближчих сусідів, отримаємо приблизну оцінку Δs_n :

$$\Delta s_n \approx 0,86 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 4 \cdot \ln(0,5 - 2) = 10,32 \cdot 10^{-4} ((-0,69) - (0,69)) = \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta s_n \approx \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$$

Отже максимальний внесок зміни коливної ентропії в величину H при $T = 1000 K$ становить:

$$H' = T \Delta s_n \approx \pm 0,7 (eV)$$

При розрахунках рівноважної концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду, враховувалась наявність у зонній структурі CdTe другої валентної зони. Однак, енергетичний зазор між зонами легких та важких дірок становить $\Delta E_V = 0,95 (eV)$ [8], що свідчить про незначний вплив цієї зони на концентрацію вільних носіїв заряду.

З використанням знайдених значень ентальпій утворення дефектів H , розраховано баричні та температурні залежності концентрації дефектів. Підставляючи їх у формулу (8), визначено хімічний потенціал електронів та розраховано концентрації вільних електронів та дірок за формулами:

$$n = N_c e^{\frac{m}{kT}}, \quad p = N_v e^{-\frac{m+E_g}{kT}} \quad (21)$$

4. Висновки. Методом термодинамічних потенціалів розрахована залежність рівноважної концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду у CdTe від температури відпалу T та тиску пари кадмію P_{Cd} . Розрахунок проведено в припущенні домінування одного виду дефекту: V_{Cd} – у матеріалі насиченому телуром та V_{Te} або Cd_i при насиченні кадмієм. Теоретично розраховані концентрації носіїв струму задовільно узгоджуються з експериментальними даними у широкому інтервалі тисків пари кадмію P_{Cd} та температури відпалу T .

Using a method which is based on minimization of thermodynamics potential of crystal as function of concentration of defects, dependence of equilibrium concentration of defects of points and free transmitters of charge is expected in CdTe vid the temperature of annealing of T and pressure of pair of Cadmium P_{Cd} . In theory the concentrations of transmitters of current are expected satisfactorily conform to experimental information in the wide interval of pressures pair of cadmium of P_{Cd} and temperatures of annealing of T .

Keywords: thermodynamics potential, defects of points, to the cadmium telurid.

Prokopiv V.V., Gorichok I.V., Pysklynets U.M.

Thermodynamics calculation of imperfect structure of CdTe

- [1]. Агринская Н.В., Шашкова В.В. Влияние отклонения от стехиометрии на природу мелких акцепторных состояний в кристаллах CdTe // ФТП. – 1988. – Т. 22, – С. 1248-1251.
- [2]. Фочук П.М., Панчук О.Е., Щербак Л.П.. Природа домінуючих точкових дефектів у кристалах CdTe: область насичення Cd // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004 – Т.5. – № 1. – С. 136-141.
- [3]. Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // ФТП, – 1994. – Т. 28. – № 3. – С. 369-393.
- [4]. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика статистическая физики и кинетика. – М.: Наука, 1975.
- [5]. Berding M.A.. Native defects in CdTe // Phis. rev. – 1999. – V. 60. – № 12. – P. 8943-8950.
- [6]. D. Nobel. Phase equilibria and conducting properties of cadmium telluride // J. Phil. Res. Repts. –1959. – V. 14. – P. 430-492.
- [7]. Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир. 1972.
- [8]. Аскеров Б.М.. Электронные явления переноса в полупроводниках. – М.: Наука, 1985.