

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/249528184>

Proper Point Defects in Cadmium Telluride with Excess of Cadmium

Article in *Inorganic Materials* · October 2009

DOI: 10.1134/S0020168509100057

CITATIONS

2

READS

69

3 authors, including:



Volodymyr Prokopiv

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

27 PUBLICATIONS 30 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Ihor V. Gorichok

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

36 PUBLICATIONS 64 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



ICPTTFN-XVI [View project](#)



Synthesis, control and laser diagnostics of thermophysical properties of thin film thermoelectric materials on the basis of multicomponent compounds PbSnSeTe [View project](#)

УДК 621.315.592:535

СОБСТВЕННЫЕ ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ТелЛУРИДЕ КАДМИЯ С ИЗБЫТКОМ КАДМИЯ

© 2009 г. В. В. Прокопив*, И. В. Горичок*, У. М. Писклинец**

*Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника, Ивано-Франковск, Украина

**Ивано-Франковский государственный медицинский университет, Украина

e-mail: goritchok@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.06.2008 г.

Проведен расчет концентраций свободных носителей заряда и точечных дефектов в монокристаллах теллурида кадмия на границе области существования соединения. Установлен тип доминирующих точечных собственных дефектов, которые определяют электрические свойства материала при избытке кадмия. Определены предельные значения температур отжига и парциальных давлений пара компонентов при двухтемпературном отжиге, при которых получается материал с электронной проводимостью.

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия широко применяется в медицине, ядерной энергетике, нелинейной и инфракрасной оптике, преобразователях солнечной энергии [1]. Для оптимизации процессов выращивания и термообработки монокристаллов необходима информация о предельных значениях растворимости компонентов.

Протяженность области гомогенности CdTe впервые оценена на основе измерения эффекта Холла на закаленных образцах [2]. Установлено, что область существования соединения асимметрична с максимальным отклонением от стехиометрии $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В предложенной в [2] кристаллографической модели область существования теллурида кадмия приравнивалась к области изменения электрически активных носителей. Преобладающими дефектами считались одно- и двукратно ионизированные вакансии кадмия (V_{Cd}^- и V_{Cd}^{2-} соответственно) и однократно ионизированный межузельный кадмий (Cd_i^+).

Последующие экспериментальные оценки пределов растворимости компонентов в CdTe, полученные в [3], показали, что ширина области гомогенности на один-два порядка больше ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$), чем установлено в [2]. Для объяснения таких результатов было предложено множество моделей структуры точечных дефектов [4–6].

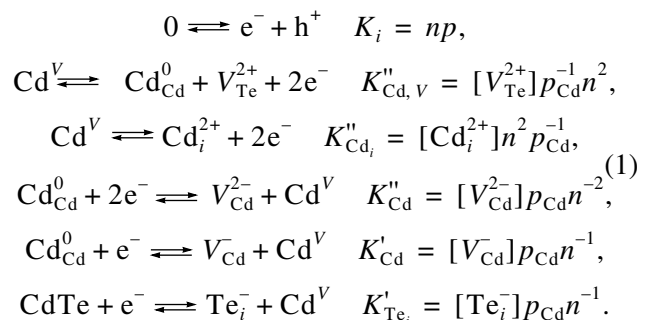
В [7] проведено экспериментальное определение области гомогенности CdTe и подтверждено, что отклонение от стехиометрического состава соединения на два порядка больше, чем это показывают результаты электрофизических измерений. При теоретической интерпретации данных [7], проведенной в [8], получено некоторое разногласие экспериментальных и теоретических значений откло-

нения от стехиометрии, в частности со стороны избытка кадмия.

Цель данной работы – с использованием методов квазихимических реакций дефектообразования и термодинамических потенциалов провести расчет области гомогенности теллурида кадмия со стороны избытка кадмия и исследовать электрические свойства монокристаллов для уточнения ансамбля собственных точечных дефектов на границе существования соединения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

Метод квазихимических реакций дефектообразования. Эффективное формирование дефектного состояния материала происходит в условиях высокотемпературного отжига. Равновесное состояние дефектов при этом можно описать следующими квазихимическими реакциями:



Здесь индекс V – пар; Cd_{Cd} – атомы кадмия в узле; Cd_i, Te_i – межузельные атомы кадмия и теллура; $V_{\text{Cd}}, V_{\text{Te}}$ – вакансии в обеих подрешетках соответственно; e^-, h^+ и n, p – электроны, дырки и концентрации электронов и дырок соответственно; –, + – знаки заряда.

Таблица 1. Константы равновесия квазихимических реакций $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ в CdTe [9]

Константа	$K_0, \text{см}^{-3}$	$\Delta H, \text{эВ}$
K_i	3×10^{40}	1.60
$K''_{\text{Cd}, v}$	3×10^{52}	1.33
K''_{Cd_i}	7×10^{58}	2.52
K''_{Cd}	2×10^{-10}	1.28
K'_{Cd}	8×10^{10}	2.08
K'_{Te_i}	4×10^8	1.19

Решая систему уравнений (1) совместно с уравнением электронейтральности

$$n + [V_{\text{Cd}}^-] + 2[V_{\text{Cd}}^{2-}] + [\text{Te}_i^-] = p + 2[\text{Cd}_i^{2+}] + 2[V_{\text{Te}}^{2+}], \quad (2)$$

получаем уравнения для определения концентрации электронов n и точечных дефектов через константы равновесия квазихимических реакций (табл. 1) и парциальное давление пара кадмия p_{Cd} :

$$2K''_{\text{Cd}} n^4 + (K'_{\text{Cd}} + K'_{\text{Te}_i} + p_{\text{Cd}}) n^3 - K_i p_{\text{Cd}} n - 2p_{\text{Cd}}^2 (K''_{\text{Cd}, v} + K''_{\text{Cd}_i}) = 0, \quad (3a)$$

$$[V_{\text{Cd}}^-] = K'_{\text{Cd}} n / p_{\text{Cd}}, \quad [\text{Cd}_i^{2+}] = K''_{\text{Cd}} p_{\text{Cd}} / n^2, \\ [V_{\text{Te}}^{2+}] = K''_{\text{Cd}, v} p_{\text{Cd}} / n^2, \quad [\text{Te}_i^-] = K'_{\text{Te}_i} n / p_{\text{Cd}}, \quad (3b)$$

$$[V_{\text{Cd}}^{2-}] = K''_{\text{Cd}} n^2 / p_{\text{Cd}}.$$

Метод термодинамических потенциалов. Поскольку в методе квазихимических реакций делаются некоторые упрощения, а величины K_0 и H преимущественно определяют из эксперимента также с допущениями, мы использовали другой способ расчета концентраций точечных дефектов.

Равновесные концентрации точечных дефектов в кристалле при двухтемпературном отжиге определяются из условия равенства химических потенциалов каждого компонента в газе (g) и кристалле (s):

$$\mu_i^s = \mu_i^g, \quad i - \text{Cd, Te}. \quad (4)$$

Необходимый для определения химического потенциала μ_i^s термодинамический потенциал Гиббса кристалла ($\mu_i^s = dG^s/dN_i^s$) можно представить в виде [10]

$$G = U_0 + \sum (E_D + F_{\text{vib}})[D] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k) \quad (5)$$

Здесь E_D – энергия образования дефекта; F_{vib} – свободная колебательная энергия дефекта; $[D]$ – кон-

центрация дефекта D ; E_C, E_V – энергия дна зоны проводимости и потолка валентной зоны; S_k – конфигурационная энтропия, S_n и S_p – энтропия электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне.

Энтропию определяли по закону Больцмана:

$$S_k = k \ln(\prod W_j) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j, \quad (6)$$

где W_j – термодинамическая вероятность j -й подрешетки. Для подрешетки с несколькими разными видами дефектов и концентрацией узлов J , а также для электронов и дырок в зоне проводимости и в валентной зоне термодинамические вероятности равняются

$$W_j = \frac{J!}{(J - \sum [D])! \prod [D]!}, \quad (7)$$

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)! n!}, \quad W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)! p!},$$

где

$$n = N_C \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right), \quad p = N_V \exp\left(\frac{\mu + E_g}{kT}\right), \quad (8)$$

N_C, N_V – плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, E_g – ширина запрещенной зоны, μ – химический потенциал электронов, который определяли из уравнения электронейтральности:

$$N_C \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) - N_V \exp\left(\frac{\mu + E_g}{kT}\right) = \sum Z[D^c]. \quad (9)$$

Химический потенциал дефекта, который равен химическому потенциалу компонента, взятому со знаком плюс для межузельных атомов и со знаком минус для вакансий, определяли путем дифференцирования энергии Гиббса по концентрации дефектов:

$$\mu_D^s = E_D - kT \ln\left(\frac{J - \sum [D]}{[D]}\right) + \left[n \left(\frac{E_C}{kT} - \ln\left(\frac{N_C - n}{n}\right) \right) + p \left(\frac{E_V}{kT} + \ln\left(\frac{N_V - p}{p}\right) \right) \right] \times (10) \\ \times \frac{kTZ_{D_i}}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_C N_V \exp(-E_g/kT)}}$$

Для вычисления химического потенциала газа использовали известные из статистической физики выражения (например, из [11]).

Изменение колебательной свободной энергии при образовании дефекта определяли по формуле [12]:

$$F_{\text{vib}} = \pm(3kT \ln(T_\theta/T) - kT) + x \times 3kT \ln(\omega/\omega_0), \quad (11)$$

Таблица 2. Энергетические параметры дефектов в кристаллах CdTe

Дефект	V_{Cd}	Cd_i	V_{Te}	Te_i
E , эВ	2.67 [13]	2.04 [13]	3.24 [13]	3.41 [13]
ε^1 , эВ	$E_V + 0.05$ [14]	$E_C - 0.02$ [2]	$E_C - 0.01$ [15]	$E_V + 0.15$ [16]
ε^2 , эВ	$E_V + 0.8$ [17]	$E_C - 0.17$ [18]	$E_C - 0.34$ [18]	$E_V + 0.57$ [13]
x	4	5	4	5
ω/ω_0	3.75	0.25	1.60	0.15

где T_θ – температура Дебая, x – количество атомов, изменивших частоту своих колебаний с ω_0 на ω (табл. 2).

Таким образом, мы получили систему уравнений типа $\pm \mu_{D_i}^s = \mu_i^g$, которая решается путем минимизации квадратичной функции от невязок:

$$L_{\min} = \sum (\pm \mu_{D_i}^s - \mu_i^g)^2. \quad (12)$$

Величину отклонения от стехиометрического состава CdTe в области избытка Cd определяли как

$$X_{Cd} = 10^5 \left(\frac{x_{Cd}}{x_{Cd} + x_{Te}} - 0.5 \right), \quad (13)$$

где $X_{Cd} = N + \Sigma[Cd_i] - \Sigma[V_{Cd}]$, $x_{Te} = N + \Sigma[Te_i] - \Sigma[V_{Te}]$, N – количество узлов в подрешетке кадмия или теллура.

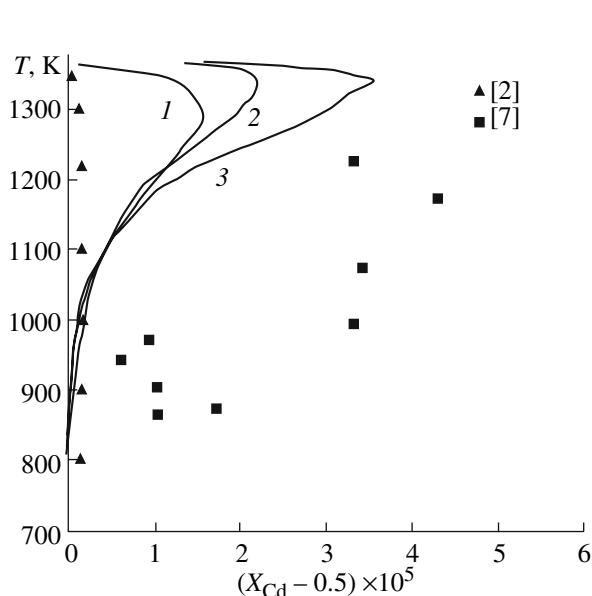


Рис. 1. T - x -диаграммы CdTe: 1 – расчет из [8], 2 – расчет методом квазихимических реакций, 3 – расчет методом термодинамических потенциалов; точки – экспериментальные значения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанное отклонение от стехиометрии удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями (рис. 1). Но значительный рост отклонения от стехиометрии, согласно расчетам, наблюдается при $T > 1100$ К, и максимальное значение составляет $\sim 3.5 \times 10^5$ ($x_{Cd} - 0.5$) при $T \sim 1300$ К, тогда как экспериментально такой рост отклонения происходит при $T > 900$ К, и максимальное отклонение равняется $\sim 5.5 \times 10^5$ ($x_{Cd} - 0.5$) при $T \sim 1100$ К (рис. 1). Аналогичные результаты получены в [8]. Такое несогласование теоретических расчетов с экспериментом, возможно, связано с отсутствием учета в моделях некоторых типов дефектов, которые могут доминировать в CdTe: Cd. Поскольку электрические свойства материала при $p_{Cd \max}$ хорошо объясняются рассмотренными моделями (рис. 2), то, вероятно, неучтенные дефекты являются нейтральными.

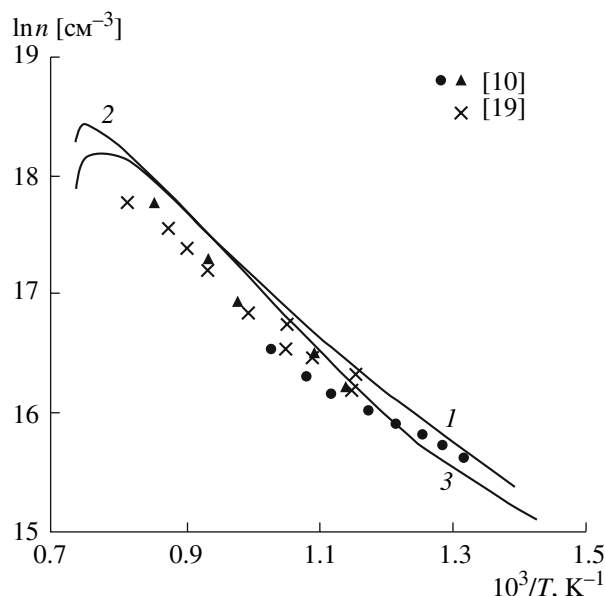


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации электронов при $p_{Cd \max}$ в CdTe: 1 – расчет методом термодинамических потенциалов, 2 – расчет методом квазихимических реакций; точки – экспериментальные значения.

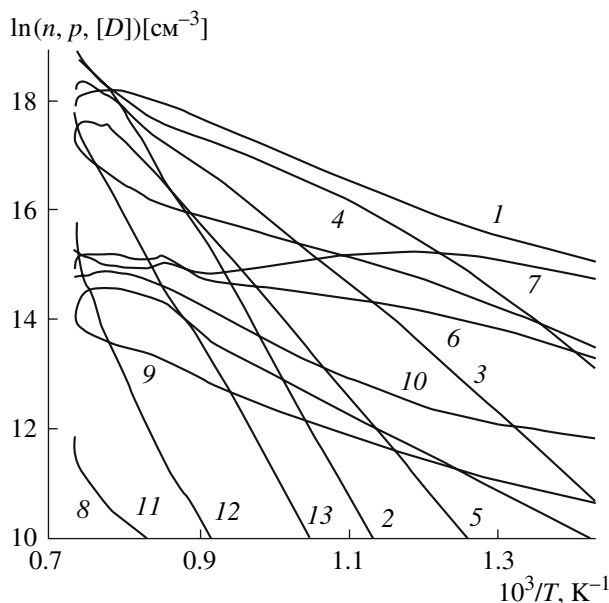


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации электронов, дырок и точечных дефектов при $p_{\text{Cd max}}$ в CdTe: 1 – n , 2 – $[\text{Cd}_i^0]$, 3 – $[\text{Cd}_i^+]$, 4 – $[\text{Cd}_i^{2+}]$, 5 – $[\text{V}_{\text{Te}}^0]$, 6 – $[\text{V}_{\text{Te}}^+]$, 7 – $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$, 8 – $[\text{V}_{\text{Cd}}^0]$, 9 – $[\text{V}_{\text{Cd}}^-]$, 10 – $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$, 11 – $[\text{Te}_i^0]$, 12 – $[\text{Te}_i^-]$, 13 – $[\text{Te}_i^{2-}]$.

Методы квазихимических реакций дефектообразования и термодинамических потенциалов с одинаковой точностью описывают ход температурной зависимости концентрации носителей заряда при максимальном парциальном давлении пара кадмия при отжиге (рис. 2). В то же время отклонения от стехиометрии, определенные этими методами, различаются (рис. 1). В модели квазихимических реакций дефектообразования не учтены реакции образования нейтральных точечных дефектов. Вероятно, это и предопределяет меньшее по величине рассчитанное отклонение от стехиометрического состава материала.

Доминирующим донорным дефектом в материале n -типа, который получается при избытке кадмия, согласно результатам наших расчетов, является двукратно заряженный межузельный атом кадмия Cd_i^{2+} при $T > 870$ К и $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ при $T < 870$ К (рис. 3, 4). Отметим, что при $T > 1100$ К концентрации однократно и двукратно ионизированных межузельных атомов кадмия являются величинами одного порядка. С увеличением температуры отжига наблюдается резкий рост концентрации межузельных атомов теллура, которые предопределяют уменьшение концентрации электронов.

Проведенный расчет концентраций точечных дефектов в широких пределах изменения температуры отжига и парциального давления пара кадмия p_{Cd} позволил определить область технологических

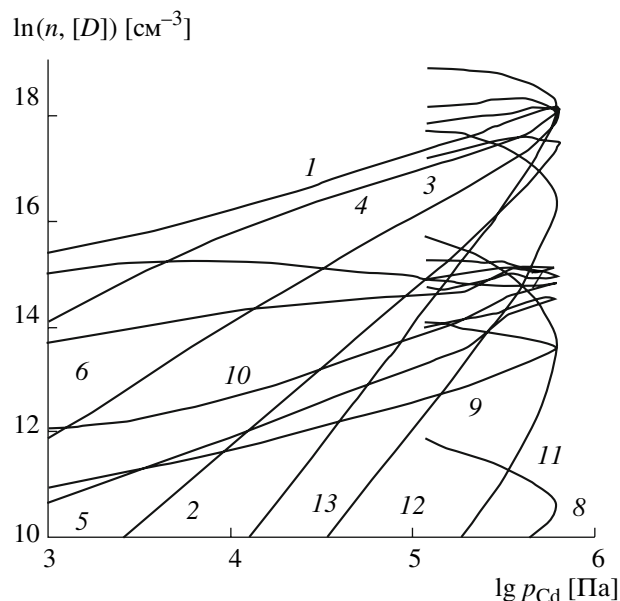


Рис. 4. Концентрации электронов и точечных дефектов на границе области гомогенности CdTe, насыщенного кадмием: 1 – n , 2 – $[\text{Cd}_i^0]$, 3 – $[\text{Cd}_i^+]$, 4 – $[\text{Cd}_i^{2+}]$, 5 – $[\text{V}_{\text{Te}}^0]$, 6 – $[\text{V}_{\text{Te}}^+]$, 7 – $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$, 8 – $[\text{V}_{\text{Cd}}^0]$, 9 – $[\text{V}_{\text{Cd}}^-]$, 10 – $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$, 11 – $[\text{Te}_i^0]$, 12 – $[\text{Te}_i^-]$, 13 – $[\text{Te}_i^{2-}]$.

параметров, в пределах которой материал обладает электронной проводимостью (рис. 5). С одной стороны эта область ограничена границей области гомогенности, с другой – линией n - p -перехода.

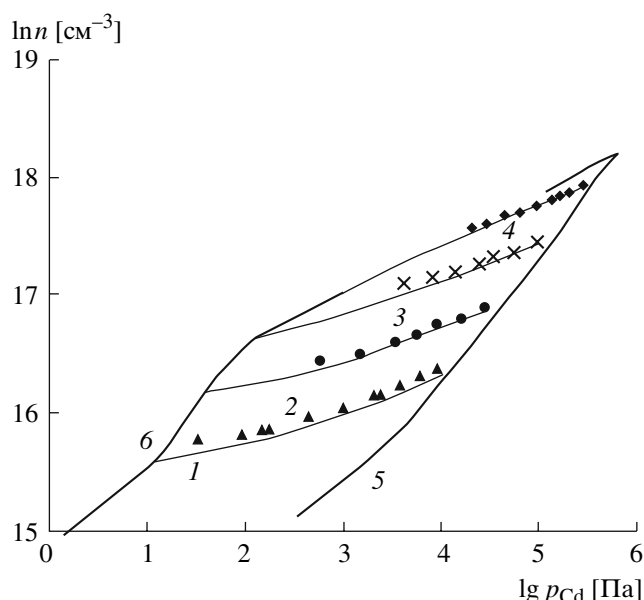


Рис. 5. Зависимости концентрации электронов от парциального давления пара кадмия внутри при $T = 870$ (1), 970 (2), 1070 (3), 1170 К (4) и на границе области существования CdTe: 5 – $n(p_{\text{Cd max}})$, 6 – $n-p = 0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано поведение собственных точечных дефектов на границе области гомогенности CdTe–Cd. Установлены технологические параметры, при которых происходит изменение типа доминирующих носителей заряда в CdTe. Определены значения температур отжига и парциального давления пара компонента p_{Cd} при двухтемпературном отжиге, при которых получается материал с электронной проводимостью.

Методами квазихимических реакций дефектообразования и термодинамических потенциалов проведен расчет, уточняющий область существования CdTe при избытке кадмия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут С.В., Борисик М.М. Теллурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості. Киев: Іван Федоров, 2000. 198 с.
2. Nobel D. Phase Equilibria and Semiconducting Properties of Cadmium Telluride // Phil. Res. Repts. 1959. V. 14. P. 361–399, 430–492.
3. Иванов Ю.М., Лейбов В.А., Ванюков А.В. Область гомогенности теллурида кадмия // Рефераты, доклады и сообщения XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 1. М: Наука, 1981. С. 50–51.
4. Медведев С.А., Мартынов В.Н., Кобелева С.П. Собственные точечные дефекты в нелегированном теллуриде кадмия // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 3. С. 556–561.
5. Мартынов В.Н., Кобелева С.П. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 2. С. 394.
6. Глазов В.М., Павлова Л.М. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий–теллур // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 5. С. 629–634.
7. Greenberg J.H. P–T–X Phase Equilibrium and Vapor Pressure Scanning of Non-Stoichiometry in the Cd–Zn–Te System // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2003. V. 47. P. 196–238.
8. Grill R., Zappettini A. Point Defects and Diffusion in Cadmium Telluride // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2004. V. 48/49. P. 209–244.
9. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. The Nature of Point Defects in CdTe // J. Electron. Mater. 2006. V. 35. № 6. P. 1354.
10. Прокопів В.В., Фочук П.М., Горічок І.В., Вержак Є.В. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів // Фізика і хімія твердого тіла. 2007. Т. 8. № 2. С. 380–387.
11. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физики и кинетика. М.: Наука, 1972. 400 с.
12. Левич В.Г. Курс теоретической физики. Т. 1. М.: Наука, 1969. 910 с.
13. Su-Huai Wei, Zhang S.B. Chemical Trends of Defect Formation and Doping Limit in II–VI Semiconductors: The Case of CdTe // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 155211–1155211–10.
14. Парфенюк О.А., Илацук М.И., Уляницкий К.С. и др. Электрофизические свойства и низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов CdTe, легированных Si // ФТП. 2006. Т. 40. № 2. С. 148–152.
15. Babentsov V., Corregidor V., Benz K. et al. Defect Engineering in CdTe, Based on the Total Energies of Elementary Defects // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2001. № 458. P. 85–89.
16. Chern S., Vydyanath K., Kroger F. The Defect Structure of CdTe: Hall Data // J. Solid State Chem. 1975. V. 14. P. 33–43.
17. Berding M.A. Native Defects in CdTe // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 8943–8950.
18. Боброва Е.А., Клевков Ю.В., Медведев С.А., Плотников А.Ф. Исследование глубоких электронных состояний в текстурированных поликристаллах p-CdTe стехиометрического состава методом DLTS // 2002. ФТП. Т. 36. № 12. С. 1426–1431.
19. Smith F.T.J. Electrically Active Point Defects in Cadmium Telluride // Metall. Trans. 1970. V. 1. № 3. P. 617–621.