ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 3 (2003) С. 547-555

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 3 (2004) P. 547-555

УДК 621.315.592:535

ISSN 1729-4428

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

Атомні дефекти та їх компенсація у чистому і легованому телуриді кадмію

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

На основі аналізу квазіхімічних реакцій, а також запропонованої методики визначення коефіцієнтів компенсації визначено переважаючі атомні дефекти у кристалах CdTe, CdTe:In, CdTe:Cl при відпалі у широкому діапазоні тисків парів кадмію 1-10^5 Па.

Ключові слова: телурид кадмію, легування, дефекти, компенсація.

Стаття поступила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.09.2002

I. Вступ

Оптичні та електричні властивості CdTe – спектри випромінювання і поглинання, провідність, ефекти захоплення нерівноважних носіїв – у значній мірі визначаються атомними дефектами. Тому для отримання матеріалу з прогнозованими властивостями необхідно знати природу точкових атомних дефектів. Величина та характер нестехіометрії при вирощуванні, легуванні та відпалі кристалів обумовлюють тип провідності матеріалу. Залежність інверсії типу провідності кристалів CdTe від умов легування і відпалу також свідчить про домінуючу роль у зміні електричних параметрів власних атомних дефектів [1].

Не дивлячись на достатньо тривалі дослідження цієї сполуки, до цих пір немає єдиної думки відносно природи електрично-активних власних атомних дефектів у CdTe. Так, згідно із результатами роботи [2] у телуриді кадмію домінуючими є дефекти за Френкелем у підгратці кадмію. Для сполуки CdTe можна виділити три області із переважанням різних типів точкових дефектів. При високих парціальних тисках пари кадмію (P_{Cd}) концентрація електронів пропорційна $P_{Cd}^{1/2}$, що свідчить про домінуючу роль однократно іонізованих точкових дефектів донорного типу – міжвузлових атомів кадмію Cd_i^+ чи вакансій телуру V_{Te}^+. При більш низьких парціальних тисках пари кадмію електрони та дірки є в однакових кількостях, їх концентрація не залежить від P_{Cd}. При ще менших значеннях P_{Cd} домінуючим є однократно іонізований акцептор V_{Cd}^-.

Нові уявлення про ансамбль точкових дефектів у телуриді кадмію були представлені у роботах [3,4] на основі досліджень ефекта Холла і самодифузії. Домінуюча роль тут належить двократно іонізованим точковим дефектам. При надлишку Cd електрофізичні властивості CdTe визначаються двократно іонізованими власними донорними дефектами. При високих температурах відпалу T > 1200 K домінують Cd_i^{2+}, а при T ~ 1000-1200 K – V_{Te}^{2+}. У нелегованому матеріалі із надлишком Te у значній кількості присутні не тільки вакансії кадмію, але і однократно іонізовані міжвузлові атоми телуру Te_i^-.

Крім того зроблені припущення про можливість існування і антиструктурних дефектів. Так, автори [5] вважають, що нейтральними центрами, які обумовлюють значні відхилення від стехіометрії на границі області гомогенності CdTe зі сторони надлишку Te, будуть антиструктурні дефекти Te_{Cd}.

Метою цієї роботи є визначення домінуючих дефектів та їх компенсації у чистому і легованому телуриді кадмію (CdTe:In, CdTe:Cl) при відпалі у парах кадмію.

II. Чистий телурид кадмію

Телурид кадмію кристалізується в структурі цинкової обманки (сфалерит) (рис. 1) [8]. Просторова група сфалериту $F\bar{4}3m$. На одну елементарну комірку припадає чотири молекули CdTe. Кожний атом Cd (Te) має навколо себе чотири атоми Te (Cd), розміщених у вершинах правильного тетраедра на відстанях $\frac{1}{4}\sqrt{3}a$, де a – параметр кубічної гратки. Будь-який атом одного сорту оточений дванадцятьма атомами того ж сорту, розміщених на відстанях

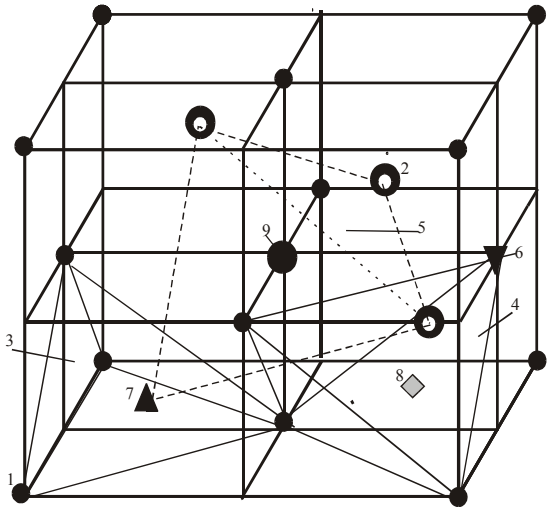

Рис. 1. Точкові атомні дефекти у кристалічній структурі CdTe типу сфалериту:
1 – атом кадмію Cd_{Cd}; 2 – атом телуру Te_{Te}; 3, 4 – тетраедрична порожнина в оточенні кадмію; 5 – тетраедрична порожнина в оточенні телуру; 6 – вакансія кадмію V_{Cd}; 7 – вакансія телуру V_{Te}; 8 – вкорінений атом телуру Te_i; 9 – вкорінений атом кадмію Cd_i.

$\frac{1}{2}\sqrt{2}a$ кожний, – друга координаційна сфера. Структуру CdTe можна представити як дві гранецентровані гратки кадмію і телуру, зміщені одна відносно одної на чверть тілесної діагоналі кубічної комірки. Вона відповідає щільній упаковці ...ABCABC...(рис. 1).

Рівноважний стан власних атомних дефектів кристалів CdTe при їх термічному відпалі у парі кадмію можна описати системою квазіхімічних рівнянь (табл. 1.).

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

У вибраній моделі реакція I описує збудження власної провідності, реакція II – рівновагу “пара кадмію – вакансії телуру”; реакції III і VI – рівновагу “пара кадмію – міжвузлові атоми кадмію і телуру” відповідно; реакція IV-V – рівновагу “пара кадмію – вакансії кадмію”; VII – повне рівняння електронейтральності.

Сумісний розв’язок системи рівнянь I-VI дає можливість визначити концентрацію дефектів через константи рівноваги K, парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} та концентрацію електронів n:

$$[V_{Cd}^-] = K_{11} \cdot n / P_{Cd}; \quad (1)$$

$$[V_{Cd}^{2-}] = K_{10} \cdot n^2 / P_{Cd}; \quad (2)$$

$$[Te_i^-] = K_{12} \cdot n / P_{Cd}; \quad (3)$$

$$[Cd_i^{2+}] = K_9 \cdot P_{Cd} / n^2; \quad (4)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K_8 \cdot P_{Cd} / n^2. \quad (5)$$

Результати розрахунку, отримані на основі теоретичних моделей і експериментальні дані, наведені на рис. 2. Із графіків видно, що при відпалі кристалів CdTe змінюються не тільки концентрація холлівських носіїв струму, але і тип провідності. При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію $P_{Cd} = 1\text{-}10^2$ Па одержуємо матеріал p-типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок p, інверсія провідності з p- на n-тип (термодинамічний p-n-перехід) і подальше зростання концентрації електронів n. Такий характер залежності холлівської концентрації носіїв заряду (рис. 2) обумовлений нескомпенсованими власними точковими дефектами кристалічної гратки: вакансіями металу чи халькогену та міжвузловими атомами [6].

На рис. 3 показано залежність інтегрального коефіцієнта компенсації як відношення сум всіх акцепторних і донорних власних точкових дефектів у кристалах CdTe при температурі відпалу T = 1070 K. При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію ($P_{Cd} = 1\text{-}10^2$ Па) домінують акцепторні власні дефекти V_{Cd}^-, Te_i^-, V_{Cd}^{2-}, які зумовлюють p-тип провідності, n-тип провідності при високих P_{Cd} (10^2-

Таблиця 1.

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду кадмію та їх константи рівноваги $K = K^o \exp(-\Delta H / kT)$ [15].

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^o, ($см^{-3}$, Па)	ΔH, еВ
I	$0 \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = np$	$5\cdot10^{39}$	1,50
II	$Cd^V \Leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [V_{Te}^{2+}]P_{Cd}^{-1}n^2$	$3\cdot10^{52}$	1,47
III	$Cd^V \Leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [Cd_i^{2+}]n^2P_{Cd}^{-1}$	$8\cdot10^{55}$	2,09
IV	$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$	$K_{10} = [V_{Cd}^{2-}]P_{Cd}n^{-2}$	$1\cdot10^{-10}$	1,14
V	$Cd_{Cd}^0 + e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^V$	$K_{11} = [V_{Cd}^-]P_{Cd}n^{-1}$	$8\cdot10^{11}$	2,08
VI	$CdTe + e^- \Leftrightarrow Te_i^- + Cd^V$	$K_{12} = [Te_i^-]P_{Cd}n^{-1}$	$4\cdot10^7$	1,19
VII	$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] = p + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}]$			

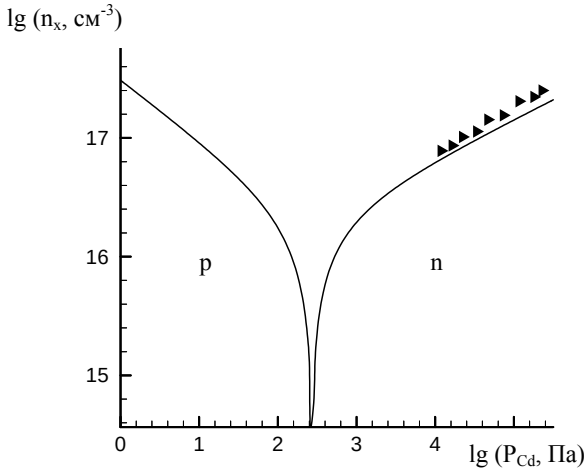

Рис. 2. Залежність концентрації вільних носіїв заряду в кристалах CdTe від тиску пари кадмію P_{Cd}. Температура відпалу T = 1070 К. ▲ – експеримент [7], суцільна лінія – розрахунок.

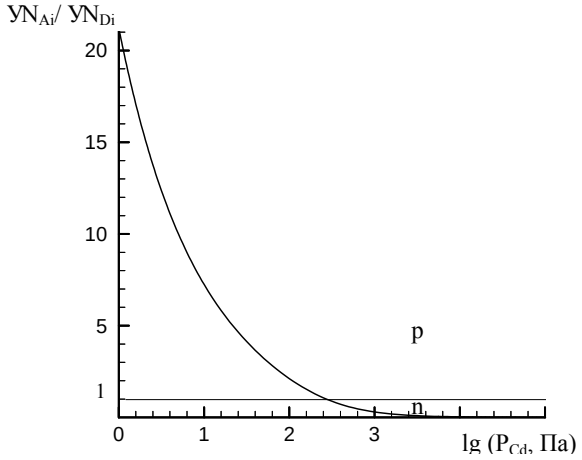

Рис. 3. Залежність інтегрального коефіцієнта компенсації власних дефектів у кристалах CdTe від тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1070 К.

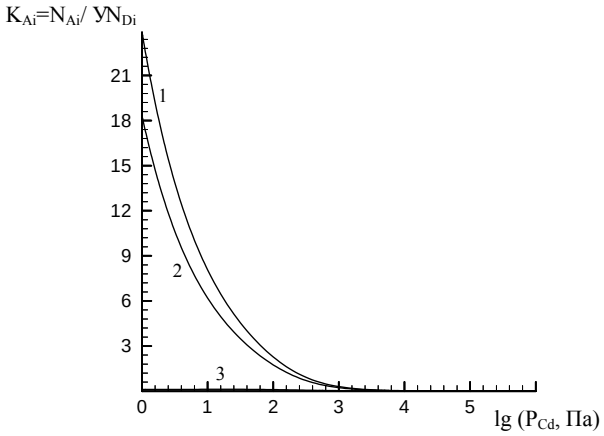

Рис. 4. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних дефектів у кристалах CdTe від тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1070 К: 1 – V_{Cd}^{-}, 2 – Te_{i}^{-}, 3 – V_{Cd}^{2-}.

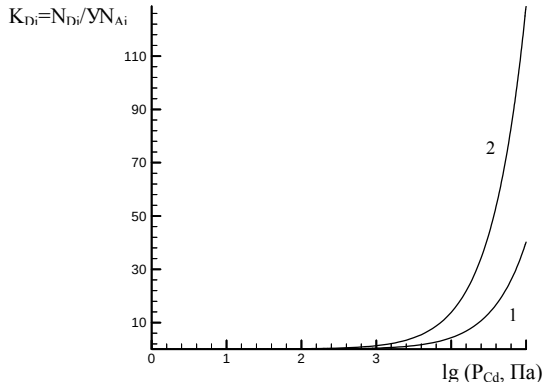

Рис. 5. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних дефектів у кристалах CdTe від тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1070 К: 1 – V_{Te}^{2+}, 2 – Cd_{i}^{2+}.

10^5 Па) дають донорні власні дефекти Cd_{i}^{2+}, V_{Te}^{2+}.

На основі аналізу парціальних коефіцієнтів компенсації (рис. 4, 5) представлено відносний внесок власних точкових дефектів у чистому телуриді кадмію. При низьких парціальних тисках пари кадмію $P_{Cd} = 1\text{-}10^2$ Па переважаючими дефектами є однократно іонізовані вакансії кадмію V_{Cd}^{-} (рис. 4), а при $P_{Cd} = 10^3\text{-}10^5$ Па домінуюча роль належить двократно іонізованим міжвузловим атомам кадмію Cd_{i}^{2+} (рис. 5, табл. 2).

III. Легований індієм телурид кадмію

Для практичних цілей потрібно мати можливість отримувати матеріал як електронного так і діркового типу провідності. Змінювати тип провідності можна відпалом кристалів у парах компонентів, а також легуванням. Індій є однією з домішок, яку застосовують для отримання n-CdTe шляхом легування [9-13]. Атом індію у телуриді кадмію заміщує атом кадмію і поводить себе як точковий дефект донорного типу (рис. 6). Власні точкові дефекти, взаємодіючи з домішками за певних умов можуть утворювати різного типу електрично активні і неактивні комплекси (асоціати). Утворення акцепторного комплексу типу $(V_{Cd}^{2-}In_{Cd}^{+})^{-}$ можна описати квазіхімічною реакцією [14-16]:

$$In_{Cd}^{+} + V_{Cd}^{2-} \Leftrightarrow (In_{Cd}^{+}V_{Cd}^{2-})^{-} = A_{In}^{-}. \qquad (6)$$

Константа рівноваги реакції:

$$K_{13} = [A_{In}^{-}][In_{Cd}^{+}]^{-1}[V_{Cd}^{2-}]^{-1},$$
$$K_{13} = 6\cdot 10^{21}\exp(0,92/kT). \qquad (7)$$

За умов запропонованої дефектної підсистеми рівняння матеріального балансу та електронейтральності будуть мати вигляд:

Таблиця 2.

Переважаючі дефекти у кристалах CdTe, CdTe:In, CdTe:Cl для різних значень тисків пари кадмію P_{Cd}.

Тиски парів кадмію P_{Cd}, Па		
$1\text{-}10^2$	$10^2\text{-}10^3$	$10^3\text{-}10^4$
CdTe (T = 1073 K)		
p-тип (V_{Cd}^-)	n-p-перехід ($P_{Cd} \sim 2{,}5\cdot10^2$ Па)	n-тип (Cd_i^{2+})
CdTe:In ($In_{tot} = 3{,}6\cdot10^{18}$ см$^{-3}$, T = 1073 K)		
p-тип (V_{Cd}^-, Te_i^-), n-p-перехід ($P_{Cd} \sim 30$ Па)	n-тип (In_{Cd}^+)	
CdTe:Cl ($Cl_{tot} = 2\cdot10^{18}$см$^{-3}$, T = 1173 K)		
n-тип (Te_{Cd}^{2+})	n-p-перехід ($P_{Cd} \sim 1{,}5\cdot10^2$ Па), p-тип (V_{Cd}^{2-}, A_{Cl}^-)	p-тип (V_{Cd}^{2-}, A_{Cl}^-), n-p-перехід ($P_{Cd} \sim 6{,}5\cdot10^3$ Па), n-тип (Cl_{Te}^+)

$$[In_{Cd}^+]+[A_{In}^-]=In_{tot}, \qquad (8)$$

$$n+[V_{Cd}^-]+2[V_{Cd}^{2-}]+[Te_i^-]+[A_{In}^-]=p+2[Cd_i^{2+}]+[In_{Cd}^+]+2[V_{Te}^{2+}].$$

Концентрації точкових дефектів можуть бути виражені як функції констант рівноваги квазіхімічних реакцій, парціального тиску пари кадмію, вмісту домішки (індій) та концентрації електронів:

$$[A_{In}^-]=In_{tot}/(P_{Cd}K_{13}^{-1}K_{10}^{-1}n^{-2}+1),$$
$$[In_{Cd}^+]=In_{tot}(1-1/(P_{Cd}K_{13}^{-1}K_{10}^{-1}n^{-2}+1)). \qquad (9)$$

На рис. 7 показано розраховану (суцільна лінія) залежність холлівської концентрації носіїв заряду від тиску парів кадмію. Як бачимо, при легуванні матеріалу індієм відбувається зміщення термодинамічного n-p-переходу в область нижчих значень парціального тиску пари кадмію P_{Cd}, обумовлене донорною дією домішки. При відпалі як кристалів CdTe так і CdTe:In змінюється не тільки концентрація носіїв заряду, але і тип провідності. При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію P_{Cd} = 1-10 Па одержуємо матеріал p-типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається

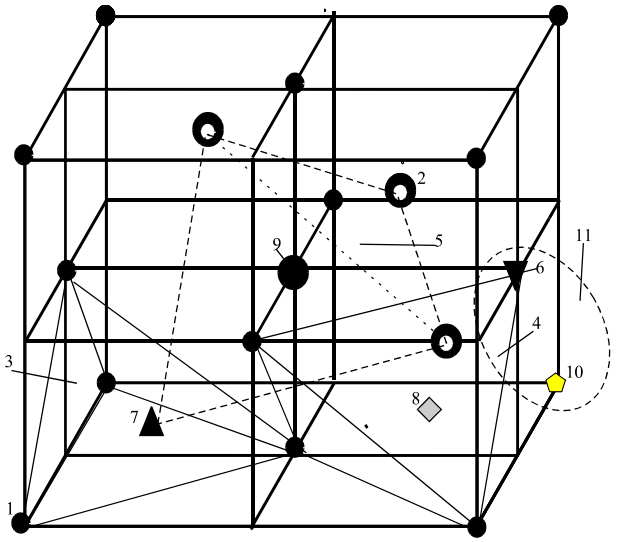

Рис. 6. Точкові атомні дефекти у кристалічній структурі CdTe:In типу сфалериту:
1 – атом кадмію Cd_{Cd}; 2 – атом телуру Te_{Te}; 3, 4 – тетраедрична порожнина в оточенні кадмію; 5 – тетраедрична порожнина в оточенні телуру; 6 – вакансія кадмію V_{Cd}; 7 – вакансія телуру V_{Te}; 8 – вкорінений атом телуру Te_i,; 9 – вкорінений атом кадмію Cd_i; 10 – домішка індію у положенні кадмію In_{Cd}; 11 – акцепторний комплекс ($V_{Cd}In_{Cd}$).

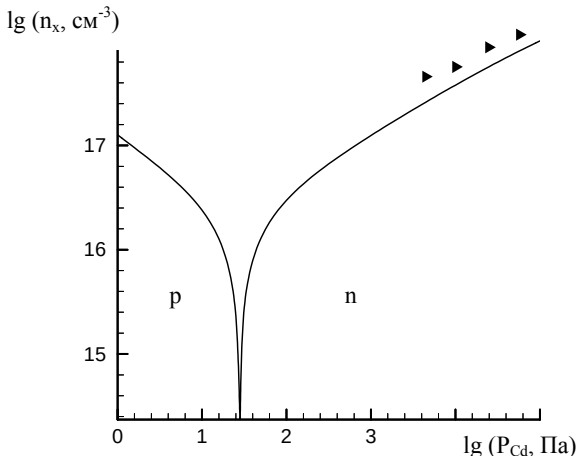

Рис. 7. Концентрація вільних носіїв заряду в кристалах CdTe:In в залежності від тиску пари кадмію P_{Cd} при температурі відпалу T = 1073 K. ▲ – експеримент [15]. Суцільна лінія – розрахунок. Концентрація індію $In_{tot} = 3{,}6\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

зменшення концентрації дірок p, інверсія провідності з p- на n-тип (термодинамічний n-p-перехід) і подальше зростання концентрації електронів n (рис. 7).

Описана зміна холлівської концентрації носіїв заряду пояснюється залежностями концентрації дефектів від технологічних факторів і вмісту індію.

На рис. 8-11 представлено залежності інтегральних, парціальних та відносних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів у CdTe:In. При низьких парціальних тисках пари кадмію P_{Cd} = 1-10 Па домінуючими дефектами будуть акцепторні асоціати типу $(V_{Cd}^{2-}In_{Cd}^{+})^{-}$ та домішкові атоми In_{Cd}^{+}. На основі теоретичного аналізу концентраційної залежності точкових дефектів та відносного коефіцієнта компенсації цих дефектів (рис. 11, крива 2) можна зробити висновок про їх взаємокомпенсацію у цій області. Дірковий тип провідності буде обумовлений нескомпенсованими власними акцепторними точковими дефектами V_{Cd}^{-} та Te_{i}^{-} (рис. 11, крива 1). З ростом парціального тиску пари кадмію P_{Cd} концентрація асоціатів $(V_{Cd}^{2-}In_{Cd}^{+})^{-}$ зменшується, порушується процес компенсації (рис. 11, крива 2) і за n-тип провідності будуть відповідальними домішкові центри In_{Cd}^{+} (табл. 2).

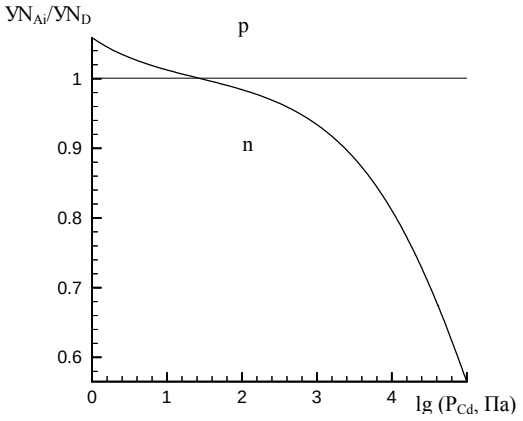

Рис. 8. Залежність інтегрального коефіцієнта компенсації власних дефектів у кристалах CdTe:In від тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1073 K. Концентрація індію $In_{tot} = 3{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$.

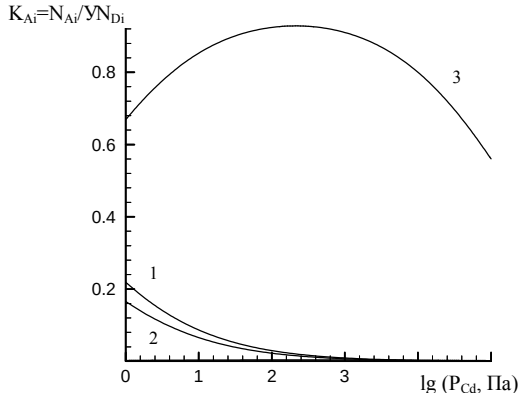

Рис. 9. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних дефектів у кристалах CdTe:In від тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1073 K: 1 – $[V_{Cd}^{-}]$; 2 – $[Te_{i}^{-}]$; 3 –$[A_{In}^{-}]$. Концентрація індію $In_{tot} = 3{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$.

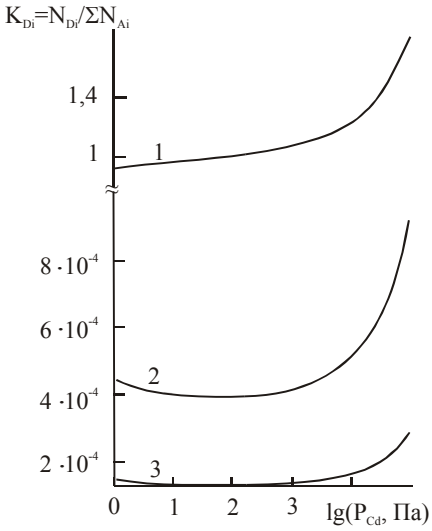

Рис. 10. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних дефектів у кристалах CdTe:In від тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1073 K: 1 – $[In_{Cd}^{+}]$, 2 – $[Cd_{i}^{2+}]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$. Концентрація індію $In_{tot} = 3{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$.

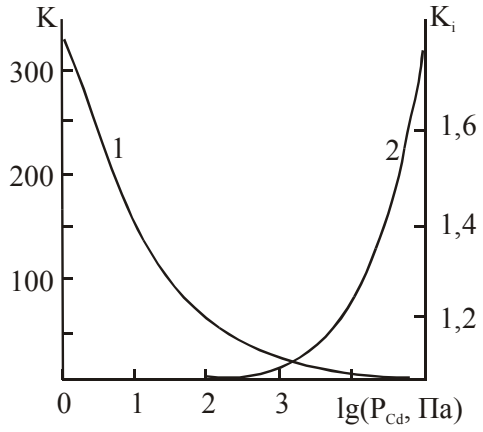

Рис. 11. Залежність відносних коефіцієнтів компенсації власних точкових дефектів у кристалах CdTe:In від тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1073 K: 1 – $\frac{[Te_{i}^{-}]+[V_{Cd}^{-}]}{2\cdot[Cd_{i}^{2+}]+2\cdot[V_{Te}^{2+}]}$, 2 – $\frac{[In_{Cd}^{+}]}{[A_{Cl}^{-}]}$. Концентрація індію $In_{tot} = 3{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$.

IV. Телурид кадмію, легований хлором

Атоми хлору у CdTe утворюють мілкі донорні рівні і займають в кристалічній гратці позиції телуру Cl_{Te}^{+} (рис. 12). Ряд ефектів у кристалах CdTe:Cl не можна пояснити у рамках моделей ізольованих точкових дефектів, тому були запропоновані моделі асоціативних центрів [17-19]. Домішкові атоми хлору можуть утворювати з вакансіями кадмію комплекси типу $(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^{+})^{-}$, проявляючи таким чином акцепторну дію:

$$Cl_{Te}^{+} + V_{Cd}^{2-} \Leftrightarrow (Cl_{Te}^{+}V_{Cd}^{2-})^{-} \equiv A_{Cl}^{-}. \qquad (10)$$

Утворення антиструктурних дефектів можна представити як перехід атомів Te із вузлів чи міжвузлових Te_i у вакансії кадмію V_{Cd}, концентрація яких зростає із збільшенням парціального тиску пари кадмію:

$$Te_i^{-} + V_{Cd}^{2-} \Leftrightarrow Te_{Cd}^{2+} + 5e^{-}. \qquad (11)$$

Константи рівноваги реакцій (10) і (11) будуть:

$$K_{13} = [A_{Cl}^{-}][Cl_{Te}^{+}]^{-1}[V_{Cd}^{2-}]^{-1},$$
$$K_{13} = 4\cdot 10^{-14}\exp(-0,97/kT); \qquad (12)$$

$$K_{14} = [Te_{Cd}^{2+}]n^{5}[Te_i^{-}]^{-1}[V_{Cd}^{2-}]^{-1},$$
$$K_{14} = 2,5\cdot 10^{82}\exp(-3,76/kT). \qquad (13)$$

Рівняння матеріального балансу і електронейтральності запишуться:

$$[A_{Cl}^{-}] + [Cl_{Te}^{+}] = Cl_{tot},$$
$$n + [V_{Cd}^{-}] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^{-}] + [A_{Cl}^{-}] = p + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}] + [Cl_{Te}^{+}] + 2[Te_{Cd}^{2+}]. \qquad (14)$$

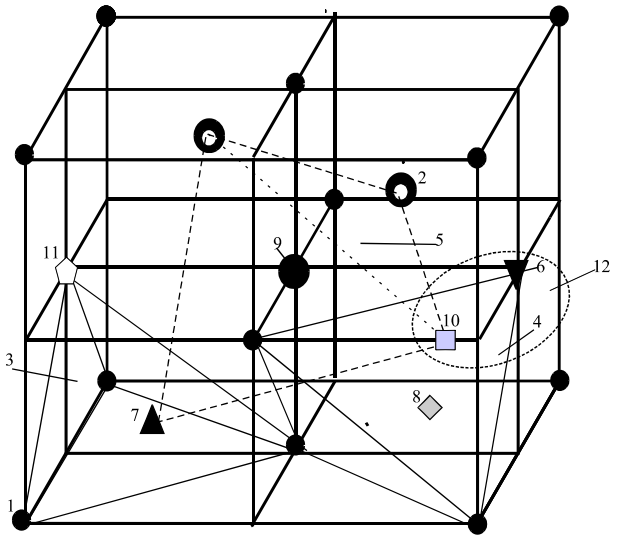

Рис. 12. Точкові атомні дефекти у кристалічній структурі CdTe:Cl типу сфалериту:
1 – атом кадмію Cd_{Cd}; 2 – атом телуру Te_{Te}; 3, 4 – тетраедрична порожнина в оточенні кадмію; 5 – тетраедрична порожнина в оточенні телуру; 6 – вакансія кадмію V_{Cd}; 7 – вакансія телуру V_{Te}; 8 – вкорінений атом телуру Te_i; 9 – вкорінений атом кадмію Cd_i; 10 – домішка хлору у положенні телуру Cl_{Te}; 11 – акцепторний комплекс ($V_{Cd}Cl_{Te}$); 12 – анти структурний дефект Te_{Cd}.

З системи рівнянь (10-11) та I-VI (див. табл. 1) концентрації точкових дефектів можна виразити через константи рівноваги квазіхімічних реакцій, парціальний тиск пари кадмію, вміст хлору та концентрацію електронів:

$$[A_{Cl}^{-}] = K_{10}K_{13}Cl_{tot}n^{2}/(P_{Cd} + K_{10}K_{13}n^{2}), \qquad (15)$$

$$[Te_{Cd}^{+}] = K_{10}K_{12}K_{14}/P_{Cd}^{2}n^{2}. \qquad (16)$$

Результати розрахунку, отримані на основі теоретичних моделей і експериментальні дані, наведені на рис. 13. При відпалі кристалів CdTe:Cl змінюються не тільки холлівська концентрація вільних носіїв заряду, але і тип провідності. Як видно з рис. 13 при низькому значенні парціального тиску пари кадмію ($P_{Cd} \sim 10^{2}$ Па) кристали мають n-тип провідності. Із збільшенням P_{Cd} концентрація електронів n зменшується і при тиску P_{Cd1}^{*} наступає термодинамічний n-p-перехід. Відпал кристалів при парціальному тиску пари кадмію в межах від P_{Cd1}^{*} до P_{Cd2}^{*} дає діркову провідність. При тиску P_{Cd2}^{*} тип провідності змінюється знову на електронний і концентрація електронів різко зростає. Зазначимо, що для одержання низьких значень парціального тиску пари кадмію відпал проводять в парі телуру.

На рис. 14-17 представлено залежності інтегральних, парціальних та відносних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів. В області низьких тисків пари кадмію (1-10^{2} Па) домінуюча роль належить антиструктурним дефектам Te_{Cd}^{2+} та однократно іонізованим вакансіям кадмію V_{Cd}^{2-}, а при $P_{Cd} \geq 10^{4}$ Па – домішковим атомам хлору Cl_{Te}^{+} та акцепторним комплексам A_{Cl}^{-}. Із аналізу залежностей відносних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів можна зробити висновок, що n-тип провідності при низьких парціальних тисках пари кадмію (1-10^{2} Па) обумовлений Te_{Cd}^{2+}, а при високих

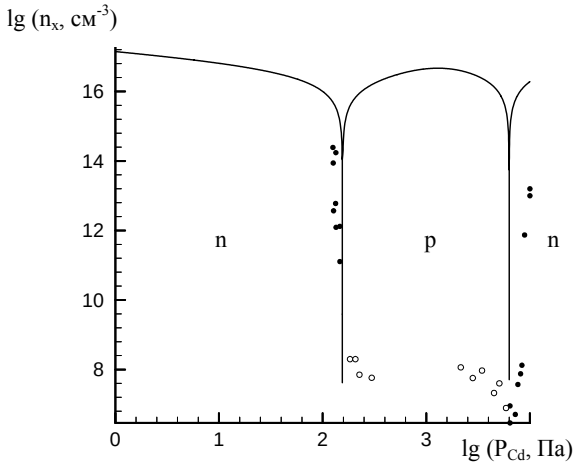

Рис. 13. Залежність концентрації вільних носіїв заряду в кристалах CdTe:Cl в залежності від тиску пари кадмію P_{Cd} при температурі відпалу T = 1173 K: темні точки ● – n, світлі точки ○ – p, експеримент [20]; суцільна лінія – розрахунок. Концентрація хлору $Cl_{tot} = 2\cdot 10^{18}$ см$^{-3}$.

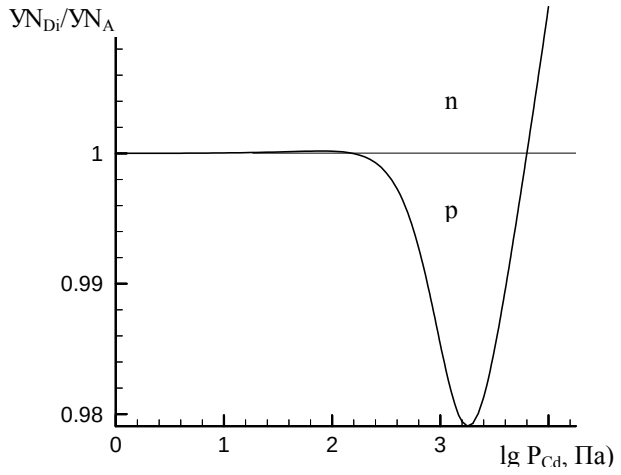

Рис. 14. Залежність інтегрального коефіцієнта компенсації власних дефектів у кристалах CdTe:Cl від тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1173 К. Концентрація хлору $Cl_{tot} = 2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

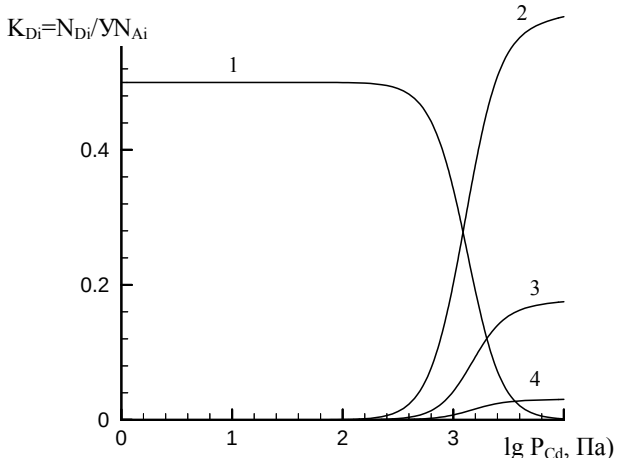

Рис. 15. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних дефектів у кристалах CdTe:Cl від тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1173 К: 1 – $[Te_{Cd}^{2+}]$, 2 – $[Cl_{Te}^{+}]$, 3 – $[Cd_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Te}^{2+}]$. Концентрація хлору $Cl_{tot} = 2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

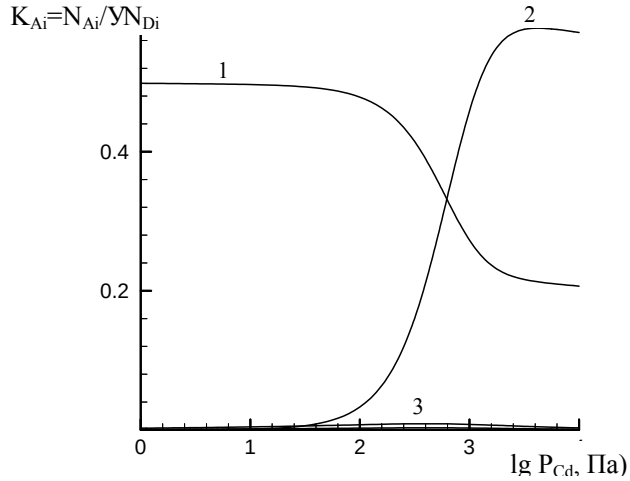

Рис. 16. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних дефектів у кристалах CdTe:Cl від парціального тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1173 К: 1 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 2 – $[A_{Cl}^{-}]$, 3 – $[Te_i^{-}]$. Концентрація хлору $Cl_{tot} = 2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

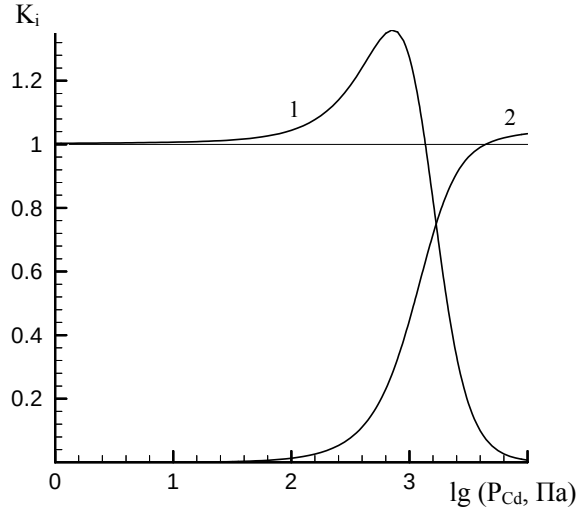

Рис. 17. Залежність відносних коефіцієнтів компенсації власних точкових дефектів у кристалах CdTe:Cl від парціального тиску пари кадмію при температурі відпалу T = 1173 К: 1 – $\frac{2\cdot[Te_{Cd}^{2+}]}{2\cdot[V_{Cd}^{2-}]}$, 2 – $\frac{[Cl_{Te}^{+}]}{[A_{Cl}^{-}]}$. Концентрація хлору $Cl_{tot} = 2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

парціальних тисках пари кадмію (P_{Cd} ~10^4 Па) – домішковими центрами Cl_{Te}^{+}, p-тип провідності будуть давати акцепторні дефекти A_{Cl}^{-}, V_{Cd}^{2-} (рис. 17).

V. Висновки

1. Виконано аналіз квазіхімічних рівнянь утворення дефектів у чистих і легованих індієм та хлором кристалах CdTe.
2. Для визначення переважаючих дефектів при реалізації їх значного спектру запропоновано використовувати інтегральні, парціальні та відносні коефіцієнти компенсації.
3. Показано, що для чистих кристалів CdTe при температурі відпалу T = 1070 К для тисків P_{Cd} =1-

10^2 Па домінують однократно іонізовані вакансії кадмію V_{Cd}^{-}, а при $P_{Cd} = 10^3$-10^5 Па – двократно іонізовані міжвузлові атоми кадмію Cd_i^{2+}.

4. Встановлено, що при легуванні CdTe індієм ($In_{tot} = 3{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$) при T = 1073 К для P_{Cd} = 1-10 Па переважають однократно іонізовані вакансії кадмію V_{Cd}^{-} та міжвузлові атоми телуру Te_i^{-}, а при $P_{Cd} = 10^2$-10^4 Па – домішкові центри індію In_{Cd}^{+}.
5. Відпал кристалів CdTe з домішкою хлору ($Cl_{tot} = 2 \cdot 10^{18}$см$^{-3}$) при температурі T = 1173 К обумовлює утворення двох n-p-переходів. При цьому, для $P_{Cd} = 1$-10^2 Па переважаючими є антиструктурні дефекти Te_{Cd}^{2+}, для $P_{Cd} = 10^2$-10^4 Па – двократно іонізовані вакансії кадмію V_{Cd}^{2-} і акцепторні комплекси A_{Cl}^{-}, а для $P_{Cd} > 10^4$ Па – домішкові атоми хлору Cl_{Te}^{+}.

Фреїк Д.М. – д.х.н., професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедрою фізики твердого тіла;
Прокопів В.В. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики твердого тіла;
Писклинець У.М. – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

[1] *Полупроводниковые соединения, их получение и свойства*. Наука, М., 176 с. (1967).
[2] De Nobel D. Phase Equilibria and Semiconductors Properties of Cadmium Telluride // *Philips Res. Rep.*, **14**(3), pp. 430-492 (1959).
[3] S.S. Chern, H.R. Vydynath, F.A. Kroger. The Defects Structure of CdTe: Hall Data // *J. Solid State Chem.*, **14**(1), pp. 33-40 (1975).
[4] S.S. Chern, H.R. Vydynath, F.A. Kroger. The Defects Structure of CdTe: Diffusion Data // *J. Solid State Chem.*, **14**(1), pp. 40-48 (1975).
[5] В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия // *Кристаллография,* **28**(2), сс. 394 (1983).
[6] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець. Термодинамічний n-p-перехід у кристалах телуриду кадмію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(1), сс. 58-61 (2002).
[7] Е.С. Никонюк, О.Э. Панчук, П.И. Фейчук, Н.И. Кучма, Л.П. Щербак. Электрическая активность таллия в CdTe // *Неорган. материалы*, **22**(10), сс. 1646-1650 (1986).
[8] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников.* Высшая школа, М., 488 с. (1968).
[9] П.И. Фейчук, О.Э. Панчук, А.В. Савицкий. Дефектная структура CdTe, легированного In // *Легирование полупроводников*. – Наука, М. сс. 72-75 (1982).
[10] О.Э. Панчук, П.И. Фейчук, Л.П. Щербак. Электропроводность CdTe, легированного индием, при высоких температурах // *Неорган. материалы,* **19**(3), сс. 362-365 (1983).
[11] О.Э. Панчук, П.И. Фейчук, И.Э. Панчук. Исследование системы CdTe-In // *Неорган. материалы,* **9**(8), сс. 1437-1439 (1973).
[12] П.И. Фейчук, О.Э. Панчук, Л.П. Щербак. Диффузия In и отклонение от стехиометрии в CdTe // *Неорган. материалы,* **15**(10), сс. 1762-1765 (1979).
[13] P. Fochuk, O. Korovjanko, I. Turkevych, O. Panchuk, P. Siffert. Defect chemistry in CdTe<In> crystals // *J. Cryst. Growth.*, 207, pp. 273-277 (1999).
[14] P. Fochuk, O. Panchuk, P. Feychuk, L. Shcherbak, A. Savitskyi, O. Parfenyuk, M. Ilashchuk, M. Hage-Ali, P. Siffert. Indium dopant behaviour in CdTe single crystals // *Nucl. Instrum. Metods A,* **458**, pp. 104-112 (2001).
[15] П.М. Фочук, О.О. Коров'янко, О.Е. Панчук. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 475-480 (2001).
[16] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець. Вплив технологічних факторів і легуючої домішки індію на дефектну підсистему і тип провідності у телуриді кадмію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(3), сс. 526-531 (2001).
[17] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, П.М. Ткачук. Домішково-дефектна структура CdTe:Cl – матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання (Огляд) // *Укр. фіз. журн.*, **44**(6) сс. 730-737 (1999).
[18] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев. Спектр локализованных состояний вблизи края собственного поглощения и возможный механизм компенсации в кристаллах CdTe<Cl> // *ФТП*, **17**(3), сс. 394-397 (1983).
[19] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев. О механизме точной компенсации в кристаллах CdTe, легированных Li и Cl // *ФТП*, **21**(3), сс. 542-545 (1987).
[20] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. Самокомпенсация в CdTe<Cl> в условиях фазового равновесия кристалл-пар кадмия (теллура) // *ФТП*, **32**(2), сс. 159-163 (1998).

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

Atomic Defects and Their Compensation on Pure and Doped Cadmium Telluride

Physical-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e- mail: prk@pu.if.ua

On the basis of analysis of the quasi-chemical reactions, and on the offered method of determination of compensation coefficients are definitely prevailing atomic defects in CdTe, CdTe:In, and CdTe:Cl crystals at annealing in a wide range of cadmium vapour 1-10^5 Па.