ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 3 (2005) С. 448-454

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 3(2005) P. 448-454

УДК 535.3, 535.5

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, А.М. Дмитрів, Л.Й. Межиловська, П.В. Жуковскі*

Особливості дефектної підсистеми монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua
**Люблінський технічний університет, 20-618 Люблін, Польща*
E-mail: mario@elektron.pol.lublin.pl.

На основі кристалоквазіхімічних підходів запропоновано механізми утворення твердих розчинах n-$Cd_{1-x}Zn_xTe$, p-$Cd_{1-x}Mn_{-x}Te$. Розраховано концентрації точкових дефектів і носіїв струму.

Ключові слова: кадмій телурид, тверді розчини, кристалоквазіхімія, точкові дефекти, сфалерит.

Стаття поступила до редакції 17.05.2005; прийнята до друку 30.05.2005.

Вступ

CdTe і тверді розчини на його основі є базовими матеріалами для напівпровідникових детекторів рентгенівського і гама випромінювання, які працюють без кріогенного охолодження [1,2]. Відомо, що однією із вимог яка ставиться до детекторного матеріалу є його високоомність, яка досягається легуванням CdTe елементами III, VII груп або ізовалентним заміщенням при утворенні твердих розчинів [3].

На величину провідності напівпровідників, у значній мірі, впливає компенсація власних точкових дефектів, яка зростає із збільшенням ширини забороненої зони. Для твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_{-x}Te$ і $Cd_{1-x}Mn_{-x}Te$ ширина забороненої зони із ростом складу x збільшується [4-6]. Зокрема, ширина забороненої зони $Cd_{0,95}Zn_{-0,05}Te$, знайдена із оптичних вимірювань складає $E_g = 1,505$ еВ (300 К). Це погоджується з майже лінійною зміною E_g від 1,47 еВ для CdTe до 2,26 еВ для ZnTe [6]. Значення E_g знайдене для $Cd_{0,96}Mn_{-0,04}Te$ складає 1,507 еВ [6].

Авторами [6] також досліджено механізми електропровідності на спеціально нелегованих монокристалах $Cd_{1-x}Zn_{-x}Te$ ($x = 0,05$), $Cd_{1-x}Mn_{-x}Te$ ($x = 0,04$) і CdTe p-типу провідності. Виявлено акцепторні рівні з енергією іонізації $E_a = 0,54$; 0,64; 0,68 або 0,72 еВ. Акцепторні рівні виявлені для твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ і в [7]. Природа цих рівнів зараз до кінця не встановлена і носить дискусійний характер. В роботі [8] були одержані кристали n-$Cd_{1-x}Zn_{-x}Te$ з питомим опором до $10^{10}\div10^{11}$ Ом·см при загальному надлишку металу. Оскільки надлишок над стехіометричним складом металу створює власні донори, це повинно було би забезпечувати достатньо низький питомий опір кристалів і тому причина їх високоомності не зрозуміла. Автори [9] пояснюють зміну властивостей кристалів $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ різними формами існування фонової домішки кисню, концентрація якої у сполуках $A^{II}B^{VI}$ може досягати 10^{19} см$^{-3}$.

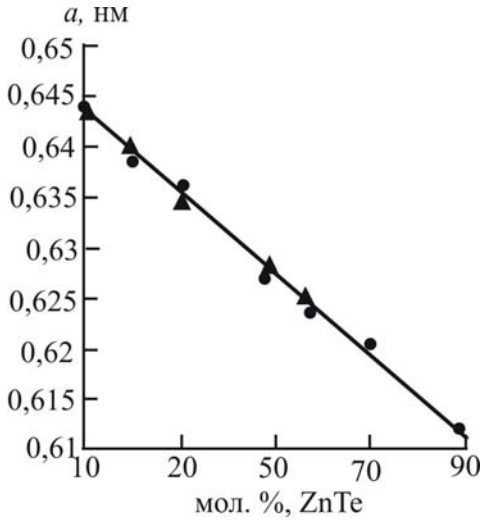
У даній роботі на основі кристалоквазіхімічних підходів утворення твердих розчинів n-$Cd_{1-x}Zn_xTe$, p-$Cd_{1-x}Mn_{-x}Te$ запропоновано механізми і моделі точкових дефектів. Розраховані концентрації точкових дефектів і носіїв струму.

I. Експеримент

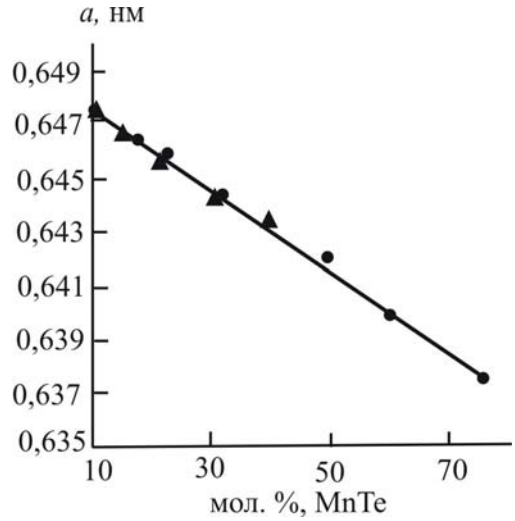
В роботі досліджувалися монокристалічні зразки $Cd_{1-x}Zn_{-x}Te$ і $Cd_{1-x}Mn_{-x}Te$ [10,11], вирощених із розплаву методом Бріджмена. Згідно даних рентгенографії, система CdTe-ZnTe утворює неперервний ряд твердих розчинів (0,0–1,0) структури сфалериту. Параметр гратки для $Cd_{1-x}Zn_{-x}Te$ лінійно зменшується із складом (рис. 1, а). Ця залежність описується рівнянням: a, нм = 0,6472-0,04·x, де x – мольна частка ZnTe.

Область твердих розчинів при 1070 К (фаза $Cd_{1-x}Mn_{-x}Te$) знаходиться в межах від 0 до 71 мол. % MnTe [12]. Зразки в межах 71,5–99,6 мол. % MnTe були двофазними і містили фази $Cd_{1-x}Mn_{-x}Te$ (гратка типу сфалериту) і $Cd_yMn_{1-y}Te$ (структура типу NiAs). Концентраційні залежності параметра елементарної гратки в області складу утворення твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_{-x}Te$ структури сфалериту показано на рис. 1, б. Залежність параметра a підпорядковується правилу Вегарда, тобто залежність a (x) можна

описати лінійним рівнянням: a, нм = 0,6491-0,0152·x, де x – мольна частка MnTe.



а)



б)

Рис. 1. Залежність параметра кристалічної гратки твердих розчинів від складу: а – $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (●– дані [13]); б – $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (●-дані [14]), ▲ – дані нашої роботи.

Зменшення параметра гратки для твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ із ростом складу (рис. 1) пов'язане із тим, що іонні радіуси заміщуючих іонів $R(Zn^{2+})$ – 0,84 Å і $R(Mn^{2+})$ – 0,92 Å на 0,11 і 0,03 Å є меншими ніж радіус заміщеного кадмію $R(Cd^{2+})$ – 0,95 Å [15].

Електричні параметри кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ вимірювали при кімнатній температурі компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях. Концентрація електронів для n-$Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($0 \le x \le 0,2$) при 300 К становила 10^{14} – 10^{16} $см^{-3}$ і з ростом складу ZnTe зменшувалася [16]. Концентрація дірок для p-$Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \le x \le 0,1$) при 300 К і з ростом складу MnTe також зменшувалася і знаходилася в межах 10^{15}–10^{16} $см^{-3}$ [7].

II. Кристалоквазіхімічні рівняння дефектів

3.1. Нестехіометричний кадмій телурид

Згідно уявлень кристалоквазіхімії нестехіометричний телурид кадмію з надлишком кадмію за умови утворення міжвузлових атомів металу Cd_i описується такими рівняннями:

$$\begin{aligned}
&V''_{Cd}V^{\bullet\bullet}_{Te} + Cd^{\circ} \rightarrow Cd''_{0,5Cd}V''_{0,5Cd}V^{\bullet\bullet}_{Te}\left(Cd^{\circ}_{0,5}\right)_i,\\
&(1-\alpha)\left(Cd^{\times}_{Cd}Te^{\times}_{Te}\right) + \alpha\ \left(Cd''_{0,5Cd}V''_{0,5Cd}V^{\bullet\bullet}_{Te}\left(Cd^{\circ}_{0,5}\right)_i\right) \rightarrow\\
&\rightarrow \left(Cd^{\times}_{1-\alpha}Cd''_{0,5\alpha}V''_{0,5\alpha}\right)_{Cd}\left(Te^{\times}_{1-\alpha}V^{\bullet\bullet}_{\alpha}\right)_{Te}\left(Cd^{\circ}_{0,5\alpha}\right)_i \rightarrow \qquad (1)\\
&\rightarrow \left(Cd^{\times}_{1-\alpha+0,5\alpha}V''_{0,5\alpha}\right)_{Cd}\left(Te^{\times}_{1-\alpha}V^{\bullet\bullet}_{\alpha}\right)_{Te}\left(Cd^{\bullet\bullet}_{0,5\alpha}\right)_i + 2\alpha e'.
\end{aligned}$$

При надлишку телуру і наявності міжвузлового атома телуру Te'_i та одно- V'_{Cd} і двозарядних вакансій V''_{Cd} у катіонній підгратці відповідно:

$$\begin{aligned}
&V''_{Cd}V^{\bullet\bullet}_{Te} + 2Te \rightarrow V''_{Cd}Te^{\bullet\bullet}_{Te}\left(Te^{\circ}_i\right),\\
&(1-\beta)\ Cd^{\times}_{Cd}Te^{\times}_{Te} + \beta\ V''_{Cd}Te^{\bullet\bullet}_{Te}\left(Te^{\circ}_i\right) \rightarrow\\
&\rightarrow \left(Cd^{\times}_{1-\beta}V''_{\beta}\right)_{Cd}\left(Te^{\times}_{1-\beta}Te''_{\beta}\right)_{Te}\left(Te^{\circ}_{i\beta}\right) \rightarrow\\
&\rightarrow \left(Cd^{\times}_{1-\beta}V''_{\beta}\right)_{Cd}Te^{\times}_{Te}\left(Te'_{i\beta}\right) + 3\beta h^{\bullet} \leftrightarrow \qquad (2)\\
&\leftrightarrow \left(Cd^{\times}_{1-\beta}V'_{0,5\beta}V''_{0,5\beta}\right)_{Cd}Te^{\times}_{Te}\left(Te'_{i\beta}\right) + 2,5\beta h^{\bullet}.
\end{aligned}$$

Де, α і β – відхилення від стехіометрії. При аналізі рівнянь (1), (2) видно, що електронний тип провідності телуриду кадмію пов'язаний дефектами: $V^{\cdot\cdot}_{Te}$, $Cd^{\bullet\bullet}_i$, які утворюються за рахунок надлишкового кадмію, а дірковий – із вакансіями V''_{Cd}, V'_{Cd} і міжвузломим атомом Te'_i. Тут x – нейтральні, • – позитивні, ′ – негативні заряди; кількість цих знаків відповідає кратності іонізації, e' – концентрація електронів, $h^{\bullet}$ – концентрація дірок.

На основі приведених кристалоквазіхімічних рівнянь (1), (2) нестехіометричного кадмій телуриду можна розрахувати концентрацію точкових дефектів і носіїв струму для заданого відхилення від стехіометрії α, β. Для розрахунку використовували запропоновану методику в роботі [17]. α, β визначали як максимальне відхилення Cd в CdTe із p-T-x-діаграм в області гомогенності сполуки приведених в роботах [18,19] Залежність параметра гратки від концентрації носіїв струму кристалів CdTe взято із роботи [20]. Необхідно відзначити, що заряди дефектів у кристалоквазіхімічних рівняннях є нецілочисельними так як сполуки $A^{II}B^{VI}$ характеризуються змішаним ковалентно-іонним зв'язком. Тому, при проведенні розрахунків

Таблиця 1

Розраховані концентрації дефектів та носіїв струму у n-CdTe

α, ат. %	*a*, нм	$V_{Te}^{\bullet\bullet}$, см$^{-3}$	$Cd_i^{\bullet\bullet}$, см$^{-3}$	$V_{Cd}^{''}$, см$^{-3}$	n, см$^{-3}$	n_H, см$^{-3}$
$7\cdot10^{-5}$	0,6482	$8{,}23\cdot10^{15}$	$4{,}11\cdot10^{15}$	$4{,}11\cdot10^{15}$	$8{,}23\cdot10^{15}$	$8{,}23\cdot10^{15}$
$3\cdot10^{-3}$	0,6481	$3{,}53\cdot10^{17}$	$1{,}76\cdot10^{17}$	$1{,}76\cdot10^{17}$	$3{,}53\cdot10^{17}$	$3{,}53\cdot10^{17}$
$8\cdot10^{-3}$	0,6481	$9{,}41\cdot10^{17}$	$4{,}70\cdot10^{17}$	$4{,}70\cdot10^{17}$	$9{,}41\cdot10^{17}$	$9{,}41\cdot10^{17}$
$4\cdot10^{-1}$	0,6480	$4{,}70\cdot10^{19}$	$2{,}35\cdot10^{19}$	$2{,}35\cdot10^{19}$	$4{,}70\cdot10^{19}$	$4{,}70\cdot10^{19}$
1	0,6480	$1{,}17\cdot10^{20}$	$5{,}88\cdot10^{19}$	$5{,}88\cdot10^{19}$	$1{,}17\cdot10^{20}$	$1{,}17\cdot10^{20}$

Таблиця 2

Розраховані концентрації дефектів та носіїв струму у p-CdTe

β, ат. %	*a*, нм	$V_{Cd}^{'}$, см$^{-3}$	$V_{Cd}^{''}$, см$^{-3}$	$Te_i^{'}$, см$^{-3}$	p, см$^{-3}$	n_H, см$^{-3}$
$9{,}2\cdot10^{-3}$	0,6484	$2{,}70\cdot10^{17}$	$5{,}41\cdot10^{17}$	$5{,}41\cdot10^{17}$	$1{,}35\cdot10^{18}$	$1{,}35\cdot10^{18}$
$1{,}6\cdot10^{-2}$	0,6483	$4{,}70\cdot10^{17}$	$9{,}41\cdot10^{17}$	$9{,}41\cdot10^{17}$	$2{,}35\cdot10^{18}$	$2{,}35\cdot10^{18}$
$9\cdot10^{-1}$	0,6480	$2{,}64\cdot10^{19}$	$5{,}29\cdot10^{19}$	$5{,}29\cdot10^{19}$	$1{,}32\cdot10^{20}$	$1{,}32\cdot10^{20}$

враховували, що зв'язок Cd–Te має 21 % іонності [21]. Результати розрахунків приведені у табл. 1, 2.

Холлівська концентрація носіїв струму (n_H) визначається як різниця концентрацій вільних носіїв – електронів (n) і дірок (p)

$$n_H = n - p\,. \qquad (3)$$

При утворенні n-CdTe рівняння електронейтральності згідно (1) має вигляд:

$$\alpha\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right] + 0{,}5\alpha\left[Cd_i^{\bullet\bullet}\right] = 0{,}5\alpha\left[V_{Cd}^{''}\right] + n, \qquad (4)$$

де $n = 2\alpha e^{'}$, $p = 0$.

Тоді $n_н = \alpha\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right] + 0{,}5\alpha\left[Cd_i^{\bullet\bullet}\right] - 0{,}5\alpha\left[V_{Cd}^{''}\right]$.

Рівняння електронейтральності для p-CdTe згідно рівняння (2):

$$0{,}5\beta\left[V_{Cd}^{'}\right] + \left[V_{Cd}^{''}\right] + \beta\left[Te_i^{'}\right] = p, \qquad (5)$$

де $p = 2{,}5\beta h^{\bullet}$, $n = 0$.

Тоді $n_н = 0{,}5\beta\left[V_{Cd}^{'}\right] + 0{,}5\beta\left[V_{Cd}^{''}\right] + \beta\left[Te_i^{'}\right]$.

Із проведених розрахунків видно (табл. 1), що із зростанням надстехіометричного кадмію має місце значне збільшення вакансій телуру, які і є відповідальними за значення концентрації носіїв струму (n_H). Двозарядний міжвузловий кадмій повністю компенсується вакансіями $V_{Cd}^{''}$ (табл. 1). У p-CdTe домінують вакансії кадмію (табл. 2) і міжвузлові атоми телуру.

3.2. Твердий розчин $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Кристалоквазіхімічні рівняння для твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ одержимо аналогічно як і для нестехіометрії з кадмій телуриду (1), (2):

$$V_{Cd}^{''}V_{Te}^{\cdot\cdot} + Zn^{2+}Te^{2-} \leftrightarrow Zn_{Cd}^{\times}Te_{Te}^{\times}. \qquad (6)$$

Суперпозиція n-CdTe (1) з (3) призводить до:

$$\begin{aligned}&(1-x)\left[\left(Cd_{1-\alpha+0{,}5\alpha}^{\times}V_{0{,}5\alpha}^{''}\right)_{Cd}\left(Te_{1-\alpha}^{\times}V_{\alpha}^{\bullet\bullet}\right)_{Te}\left(Cd_{0{,}5\alpha}^{\bullet\bullet}\right)_i + 2\alpha e^{'}.\right] + x\left(Zn_{Cd}^{\times}Te_{Te}^{\times}\right)\rightarrow\\ &\rightarrow\left(Cd_{((1-\alpha)+0{,}5\alpha))(1-x)}^{\times}V_{0{,}5\alpha(1-x)}^{''}Zn_x^{\times}\right)_{Cd}\left(Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^{\times}V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet}\right)_{Te}\left(Cd_{0{,}5\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet}\right)_i + 2\alpha(1-x)e^{'}.\end{aligned} \qquad (7)$$

Накладання кристалоквазіхімічного рівняння p-CdTe (2) з легуючим кластером (3) дає рівняння:

$$\begin{aligned}&(1-x)\left[\left(Cd_{1-\beta}^{\times}V_{0{,}5\beta}^{'}V_{0{,}5\beta}^{''}\right)_{Cd}Te_{Te}^{\times}\left(Te_{i\beta}^{'}\right) + 2{,}5\beta h^{\bullet}\right] + x\left(Zn_{Cd}^{\times}Te_{Te}^{\times}\right)\rightarrow\\ &\rightarrow\left(Cd_{(1-\beta)(1-x)}^{\times}Zn_x^{\times}V_{0{,}5\beta(1-x)}^{'}V_{0{,}5\beta(1-x)}^{''}\right)_{Cd}Te_{Te}^{\times}\left(Te_{i\beta(1-x)}^{'}\right) + 2{,}5\beta(1-x)h^{\cdot}.\end{aligned} \qquad (8)$$

Таким чином, твердий розчин $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при надлишку металу описується рівнянням (7), при

надлишку телуру – рівнянням (8). Із цих рівнянь видно, що концентрація основних носіїв струму зменшується на величину (1- x), де x – мольна частка легуючої сполуки. Зменшення концентрації основних носіїв пояснюється заліковуванням вакансій V_{Cd}, V_{Te} іонами цинку і телуру.

Розрахунок концентрації точкових дефектів і носіїв струму у твердому розчині n-$Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($0 \le x \le 0{,}2$) проводили як і для нестехіометричного кадмій телуриду з використанням рівняння (7). Рівняння електронейтральності згідно (7) має вигляд:

$$\alpha(1-x)\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right] + 0{,}5\alpha(1-x)\left[Cd_i^{\bullet\bullet}\right] = 0{,}5\alpha(1-x)\left[V_{Cd}^{''}\right] + n, \quad (9)$$

де $n = 2\alpha(1-x)e'$, $p = 0$.

Тоді

$$n_н = \alpha(1-x)\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right] + 0{,}5\alpha(1-x)\left[Cd_i^{\bullet\bullet}\right] - 0{,}5\alpha(1-x)\left[V_{Cd}^{''}\right].$$

Значення концентрацій вільних носіїв n, холлівської концентрації n_H, вакансій телуру (табл. 3) мають однакові значення і зменшуються із ростом складу

Таблиця 3

Розраховані концентрації дефектів та носіїв струму у твердому розчині n-$Cd_{1-x}Zn_xTe$

α, %	*a*, нм	*x*	$V_{Te}^{\bullet\bullet}$, см$^{-3}$	$Cd_i^{\bullet\bullet}$, см$^{-3}$	$V_{Cd}^{''}$, см$^{-3}$	n, см$^{-3}$	$n_н$, см$^{-3}$
$5{,}2\cdot10^{-5}$	0,6460	0,03	$5{,}38\cdot10^{15}$	$2{,}69\cdot10^{15}$	$2{,}69\cdot10^{15}$	$5{,}38\cdot10^{15}$	$5{,}38\cdot10^{15}$
	0,6456	0,04	$5{,}34\cdot10^{15}$	$2{,}67\cdot10^{15}$	$2{,}67\cdot10^{15}$	$5{,}34\cdot10^{15}$	$5{,}34\cdot10^{15}$
	0,6448	0,06	$5{,}25\cdot10^{15}$	$2{,}62\cdot10^{15}$	$2{,}62\cdot10^{15}$	$5{,}25\cdot10^{15}$	$5{,}25\cdot10^{15}$
	0,6432	0,1	$5{,}06\cdot10^{15}$	$2{,}53\cdot10^{15}$	$2{,}53\cdot10^{15}$	$5{,}06\cdot10^{15}$	$5{,}06\cdot10^{15}$
	0,6392	0,2	$4{,}58\cdot10^{15}$	$2{,}29\cdot10^{15}$	$2{,}29\cdot10^{15}$	$4{,}58\cdot10^{15}$	$4{,}58\cdot10^{15}$
$7\cdot10^{-5}$	0,6460	0,03	$7{,}25\cdot10^{15}$	$3{,}62\cdot10^{15}$	$3{,}62\cdot10^{15}$	$7{,}25\cdot10^{15}$	$7{,}25\cdot10^{15}$
	0,6456	0,04	$7{,}19\cdot10^{15}$	$3{,}59\cdot10^{15}$	$3{,}59\cdot10^{15}$	$7{,}19\cdot10^{15}$	$7{,}19\cdot10^{15}$
	0,6448	0,06	$7{,}06\cdot10^{15}$	$3{,}53\cdot10^{15}$	$3{,}53\cdot10^{15}$	$7{,}06\cdot10^{15}$	$7{,}06\cdot10^{15}$
	0,6432	0,1	$6{,}81\cdot10^{15}$	$3{,}41\cdot10^{15}$	$3{,}41\cdot10^{15}$	$6{,}81\cdot10^{15}$	$6{,}81\cdot10^{15}$
	0,6392	0,2	$6{,}17\cdot10^{15}$	$3{,}08\cdot10^{15}$	$3{,}08\cdot10^{15}$	$6{,}17\cdot10^{15}$	$6{,}17\cdot10^{15}$
$8{,}5\cdot10^{-4}$	0,6460	0,03	$8{,}81\cdot10^{16}$	$4{,}40\cdot10^{16}$	$4{,}40\cdot10^{16}$	$8{,}81\cdot10^{16}$	$8{,}81\cdot10^{16}$
	0,6456	0,04	$8{,}73\cdot10^{16}$	$4{,}36\cdot10^{16}$	$4{,}36\cdot10^{16}$	$8{,}73\cdot10^{16}$	$8{,}73\cdot10^{16}$
	0,6448	0,06	$8{,}58\cdot10^{16}$	$4{,}29\cdot10^{16}$	$4{,}29\cdot10^{16}$	$8{,}58\cdot10^{16}$	$8{,}58\cdot10^{16}$
	0,6432	0,1	$8{,}27\cdot10^{16}$	$4{,}14\cdot10^{16}$	$4{,}14\cdot10^{16}$	$8{,}27\cdot10^{16}$	$8{,}27\cdot10^{16}$
	0,6392	0,2	$7{,}49\cdot10^{16}$	$3{,}75\cdot10^{16}$	$3{,}75\cdot10^{16}$	$7{,}49\cdot10^{16}$	$7{,}49\cdot10^{16}$

Таблиця 4

Розраховані концентрації дефектів та носіїв струму у твердому розчині p-$Cd_{1-x}Mn_xTe$

β, %	*a*, нм	*x*	$V_{Cd}^{'}$, см$^{-3}$	$V_{Cd}^{''}$, см$^{-3}$	p, см$^{-3}$	$n_н$, см$^{-3}$
$1{,}6\cdot10^{-5}$	0,6487	0,02	$4{,}59\cdot10^{14}$	$9{,}19\cdot10^{14}$	$1{,}38\cdot10^{15}$	$1{,}38\cdot10^{15}$
	0,6484	0,04	$4{,}51\cdot10^{14}$	$9{,}02\cdot10^{14}$	$1{,}35\cdot10^{15}$	$1{,}35\cdot10^{15}$
	0,6481	0,06	$4{,}41\cdot10^{14}$	$8{,}84\cdot10^{14}$	$1{,}32\cdot10^{15}$	$1{,}32\cdot10^{15}$
	0,6475	0,1	$4{,}24\cdot10^{14}$	$8{,}49\cdot10^{14}$	$1{,}27\cdot10^{15}$	$1{,}27\cdot10^{15}$
	0,6464	0,2	$3{,}79\cdot10^{14}$	$7{,}58\cdot10^{15}$	$1{,}14\cdot10^{15}$	$1{,}14\cdot10^{15}$
$6{,}4\cdot10^{-5}$	0,6487	0,02	$1{,}83\cdot10^{15}$	$3{,}67\cdot10^{15}$	$5{,}51\cdot10^{15}$	$5{,}51\cdot10^{15}$
	0,6484	0,04	$1{,}80\cdot10^{15}$	$3{,}61\cdot10^{15}$	$5{,}40\cdot10^{15}$	$5{,}40\cdot10^{15}$
	0,6481	0,06	$1{,}76\cdot10^{15}$	$3{,}53\cdot10^{15}$	$5{,}31\cdot10^{15}$	$5{,}31\cdot10^{15}$
	0,6475	0,1	$1{,}69\cdot10^{15}$	$3{,}39\cdot10^{15}$	$5{,}09\cdot10^{15}$	$5{,}09\cdot10^{15}$
	0,6464	0,2	$1{,}51\cdot10^{15}$	$3{,}03\cdot10^{15}$	$4{,}55\cdot10^{15}$	$4{,}55\cdot10^{15}$
$9{,}2\cdot10^{-3}$	0,6487	0,02	$2{,}64\cdot10^{17}$	$5{,}28\cdot10^{17}$	$7{,}93\cdot10^{17}$	$7{,}93\cdot10^{17}$
	0,6484	0,04	$2{,}59\cdot10^{17}$	$5{,}18\cdot10^{17}$	$7{,}77\cdot10^{17}$	$7{,}77\cdot10^{17}$
	0,6481	0,06	$2{,}54\cdot10^{17}$	$5{,}08\cdot10^{17}$	$7{,}62\cdot10^{17}$	$7{,}62\cdot10^{17}$
	0,6475	0,1	$2{,}44\cdot10^{17}$	$4{,}88\cdot10^{17}$	$7{,}32\cdot10^{17}$	$7{,}32\cdot10^{17}$
	0,6464	0,2	$2{,}18\cdot10^{17}$	$4{,}36\cdot10^{17}$	$6{,}54\cdot10^{17}$	$6{,}54\cdot10^{17}$

ZnTe. Відповідальними за n-тип провідності кристалів є вакансії телуру $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ в аніонній підгратці (рис. 3 – крива 3). При цьому ефективність аніонних вакансій зростає із збільшенням надстехіометрії кадмію у CdTe і зменшується із ростом складу ZnTe (табл. 3). Вакансії кадмію $V_{Cd}^{''}$ і міжвузлові атоми кадмію $Cd_i^{\bullet\bullet}$ повністю компенсуються між собою (рис. 3 – криві 1,2). Відзначені залежності є характерними для різних значень надстехіометричного кадмію (табл. 3).

2.2. Твердий розчин $Cd_{1-x}Mn_xTe$

В твердому розчині p-$Cd_{1-x}Mn_xTe$ $(0 \le x \le 0{,}2)$ проводили розрахунок концентрації точкових дефектів і носіїв струму за рівнянням приведеним нижче:

$$(1-x)\left[\left(Cd_{1-\beta}^{\times}V_{0,5\beta}^{'}V_{0,5\beta}^{''}\right)_{Cd}Te_{Te}^{\times}+1,5\beta h^{\bullet}\right]+x\left(Mn_{Cd}^{\times}Te_{Te}^{\times}\right)\rightarrow$$
$$\rightarrow\left(Cd_{(1-\beta)(1-x)}^{\times}V_{0,5\beta(1-x)}^{'}V_{0,5\beta(1-x)}^{''}Mn_{x}^{\times}\right)_{Cd}Te_{Te}^{\times}+1,5\beta(1-x)h^{\bullet}. \quad (10)$$

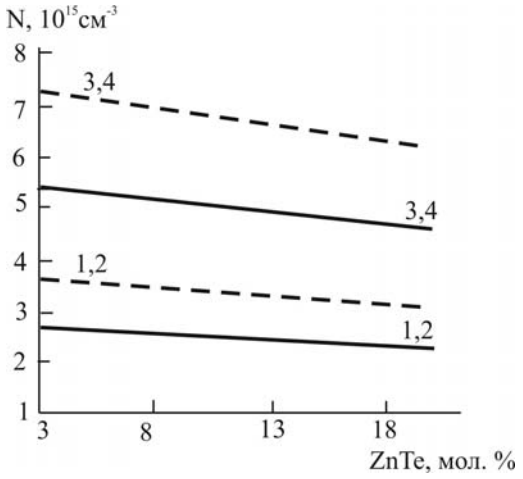


Рис. 3. Розраховані значення концентрації дефектів [N] і холлівської концентрації носіїв струму (n_H) системи n-CdTe-ZnTe при надстехіометрії кадмію α: суцільні лінії –$5\cdot10^{-5}$ ат.% , штрихові лінії – $7\cdot10^{-5}$ ат.%; 1 – Cd_i^{2+} , 2 – V_{Cd}^{2-} , 3- V_{Te}^{2+} , 4- n_H.

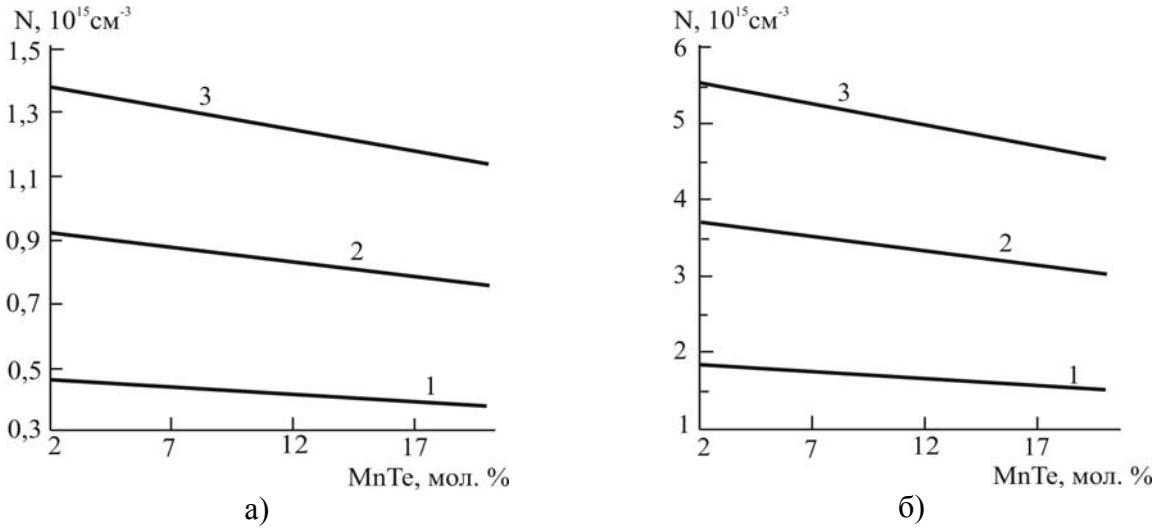


Рис. 4. Розраховані значення концентрації дефектів [N] і холлівської концентрації носіїв струму (n_H) системи p-CdTe-MnTe при надстехіометрії телуру β: а –$1{,}6\cdot10^{-5}$ ат.% , б – $6{,}4\cdot10^{-5}$ ат.% [5], 1 – V_{Cd}^{-} , 2 – V_{Cd}^{2-} , 3 – n_H.

Рівняння електронейтральності для p-$Cd_{1-x}Mn_xTe$ згідно рівняння (10) буде:

$$0,5\beta(1-x)\left[V'_{Cd}\right]+0,5\beta(1-x)\left[V''_{Cd}\right]=p, \qquad (11)$$

де $p=1,5\beta(1-x)h^{\bullet}$, $n=0$.

Тоді $n_н=0,5\beta(1-x)\left[V'_{Cd}\right]+0,5\beta(1-x)\left[V''_{Cd}\right]$.

З аналізу залежностей вільних носіїв p і холлівської концентрації n_H (табл. 4) видно, що вони одного порядку. При цьому відповідальними за p-тип провідності матеріалу є одно- і двозаряджені вакансії кадмію V'_{Cd}, V''_{Cd}, концентрація яких із збільшенням вмісту MnTe зменшується (рис. 4 – криві 1, 2). Переважаючими акцепторами у p-$Cd_{1-x}Mn_xTe$ є двозарядні вакансії кадмію V''_{Cd} (рис. 4 – крива 3), ефективність яких зростає із збільшенням надстехіометрії телуру (β) у CdTe і зменшується із ростом складу MnTe у твердому розчині (табл. 4). Розраховані значення холлівської концентрації носіїв струму також зменшуються (рис. 4 – крива 1).

Висновки

1. На основі запропонованої моделі дефектної підсистеми у n- і p-CdTe з різним відхиленням від стехіометрії розраховано концентрацію точкових дефектів і носіїв заряду.

2. Методом кристалоквазіхімії проаналізовано процеси дефектоутворення у твердих розчинах n-$Cd_{1-x}Zn_xTe$, p-$Cd_{1-x}Mn_xTe$.

3. Показано, що у твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ утворення дефекту заміщення Zn_{Cd} і Mn_{Cd} призводить до зменшення сталої гратки сфалеритної структури з ростом складу.

4. На основі кристалоквазіхімічних рівнянь виконано розрахунок концентрації точкових дефектів і носіїв струму n-$Cd_{1-x}Zn_xTe$ і p $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

5. Зменшення концентрації вільних носіїв у твердих розчинах із ростом складу згідно запропонованих моделей узгоджується з експериментальними результатами вимірювання ефекту Холла.

Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Дмитрів А.М. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Жуковські П.В. – доктор наук, асоційований професор;
Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

[1] G. Bertuccio, G. Ferrari, P. Gallina, M. Sampietro, E. Caroli, A. Donati, W. Dusi. Experimental Analysis of Current Noise Spectra in CdTe Detectors // *Proc. SPIE*, vol. 3768, pp. 402-408 (1999).

[2] L.A. Hamel, O. Tousignant, M. Couillard, J.F. Courville, V.T. Jordanov. An Imaging CdZnTe Detector with Coplanar Orthogonal Anode Strips // *Proceedings of MRS*, vol. 487, pp. 211-216 (1998).

[3] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, П.М. Ткачук. Домішково-дефектна структура CdTe:Cl – матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання (Огляд) // *Український фізичний журнал*, **44**(6), сс. 730-737 (1999).

[4] *Полупроводниковые твердые растворы и их применение: Справочные таблицы* / Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. Воениздат, М. 208 с. (1982).

[5] А.И. Белогорохов, В.М. Лакеенков, Л.И. Белогорохова. Оптические свойства монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($0 < x < 0.1$) в инфракрасном диапазоне длин волн // *Физика и техника полупроводников*, **35**(7), сс. 808-811 (2001).

[6] Л.А Косяченко, А.В. Марков, Е.Л. Маслянчук, И.М Раренко, В.М. Склярчук. Особенности электропроводности монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ // *Физика и техника полупроводников*, **37**(12), сс. 1420-1426 (2003).

[7] А.И Власенко, В.Н. Бабенцов, З.К. Власенко, С.В. Свечников, И. М. Раренко, З.И. Захарук, Е.С. Никонюк, В.Л. Шляховый. Акцепторы в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x < 0,1$) // *Физика и техника полупроводников*, **31**(8), сс. 1017-1020 (1997).

[8] V.K. Komar, H. Hermon, M.S. Goorsky et al. *Semiconductors for Room Temperature Radiation Detector.* applications II, ed. by R.B. James (Pittsburgh, PA, 1998). Mater. Res. Sos., 487 (1998).

[9] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, В.К. Комарь, В.Г. Галстян, В.С. Зимгорский. Зависимость свойств кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ от типа собственных точечных дефектов и форм присутствия кислорода // *Физика и техника полупроводников*, **33**(5), сс. 569-573 (1999).

[10] Д.М. Фреїк, А.М. Дмитрів, П.В. Жуковскі, Л.Й. Межиловська. Атомні дефекти і фізико-хімічні властивості твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з участю кисню при відпалі // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(1), сс. 147-152 (2004).

[11] Л.Й. Межиловська, А.М. Дмитрів, П.В. Жуковскі. Кристалоквазіхімія атомних дефектів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з участю кисню // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(2), сс. 325-329 (2004).

[12] И.Н. Один, М.В. Чукичев, М.Э. Рубина. Фазовая диаграмма и люминесцентные свойства растворов системы CdTe-MnTe // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **39**(4), сс 425-428 (2003).

[13] Г.М. Григорович, М.А. Рувинский. // *Физика и техника полупроводников*, **5**, сс. 742 (1971).

[14] М.Н. Мамонтов, Л.Г. Севастьянова. Фазовые соотношения в тройной системе CdTe-MnTe-Te при 643 К // *Неорганические материалы*, **32**(7), сс. 810-815 (1996).
[15] В.М. Лебедев. *Ионно-атомные радиусы и их значения для геохимии и химии*. Изд-во Ленингр. унив-та, с. 156 (1969).
[16] А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, А.Г. Белов, В.М. Лакеенков, Н.А. Смирнова. К вопросу о поглощении инфракрасного излучения свободными носителями заряда в n-$Cd_{1-x}Zn_xTe$ // *Физика и техника полупроводников*, **33**(5), сс. 549-552 (1999).
[17] Л.Й. Межиловська, А.М. Дмитрів, Д.М. Фреїк, П.В. Жуковскі. Точкові дефекти твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(4), сс. 792-798 (2004).
[18] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. Самокомпенсация в CdTe<Cl> в условиях фазового равновесия кристалл–пар кадмия (теллура) // *Физика и техника полупроводников*, **32**(2), сс. 159-163 (1998).
[19] В.М. Глазов, Л.М. Павлова. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий–теллур. // *Неорганические материалы*, **30**(5), сс. 629-634 (1994).
[20] С.А. Медведев, С.Н. Максимовский, К.В. Киселева, Ю.В. Клевков, Н.Н. Сентюрина. О природе точечных дефектов в нелегированом CdTe // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **9**(3), сс. 356-360 (1973).
[21] К.В. Шалимова, В.А. Дмитриев. Изменение типа стабильной структуры в ряду соединений $A^{II}B^{VI}$ // *Кристаллография*, **17**(3), сс. 541-544 (1972).

D. Freik, A. Dmytriv, L. Mezhylovska, P. Zukowski*

The Features of $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Crystals Defect Subsystem

Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua
**Lyubli Technical University, 20-618 Lyublin, Poland*
E-mail: mario@elektron.pol.lublin.pl

There are proposed the mechanisms of formation of the n-$Cd_{1-x}Zn_xTe$, p-$Cd_{1-x}Mn_{-x}Te$ solid solutions on the base of crystal-quasichemistry methods. The both concentration of the point defects and charge carriers are calculated.