ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 3 (2005) С. 481-485

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 3 (2005) P. 481-485

УДК 621.315.592:535

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, І.В. Горічок

Термодинаміка власних точкових дефектів у бездомішковому кадмій телуриді

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Використовуючи поняття термодинамічного потенціалу для характеристики кристала розраховано залежність концентрації електронів від температури у CdTe після відпалу у парі Cd при її максимальному тиску. Розрахунок проведено для моделі домінування Cd_i^{2+} та моделі домінування V_{Te}^{2+}. Визначено температурну залежність ентальпії утворення домінуючого дефекту.

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

Стаття поступила до редакції 12.03.2005; прийнята до друку 19.05.2005.

Вступ

Телурид кадмію привертає увагу дослідників у зв'язку із можливостями його використання в областях нелінійної оптики, радіаційної дозиметрії оптоелектроніки, в якості підкладок для CdZnTe та CdHgTe. Він характеризується великою шириною забороненої зони, можливістю отримання матеріалу як n- так і p-типу провідності, високим пропусканням в ІЧ-області та ін. Однак, для цілеспрямованого створення матеріалу з потрібними та відтворюваними властивостями необхідно вміти моделювати структуру точкових дефектів CdTe, оскільки саме вони визначають основні його електричні параметри.

Вперше детально структуру власних дефектів в CdTe описав Нобель, використовуючи результати низькотемпературних вимірювань ефекту Холла [1]. Він також розрахував перші константи дефектоутворення в CdTe і відповідні значення термодинамічних функцій, використовуючи їх для прогнозування дефектної структури CdTe. За його міркуваннями домінуючими зарядженими дефектами в CdTe після його відпалу у насиченій парі Кадмію є електрони та компенсуючі їх центри Cd_i^+. Але, як показали високотемпературні вимірювання питомої електропровідності σ зразків нелегованого CdTe при T = 760-1220°K при відпалі у парі Кадмію, домінуючим дефектом в цих умовах буде не однозарядний, а двозарядний власний донор.

На думку Черна [2] основним донорним дефектом для області P_{Cd} повинен бути двозарядний донор. В ролі такого донора може виступати як Cd_i^{2+}, так і V_{Te}^{2+}. Зокрема, проводячи високотемпературні вимірювання ефекту Холла та моделювання дефектної структури CdTe, Черн [2] використовував значення ентальпії впровадження основного донорного дефекту – міжвузлового Кадмію – $\Delta H_{Cd_i^{2+}}$ = -2,28 еВ, яке запропонував Нобель і для більшості випадків його моделі непогано узгоджувались з експериментом. Але згодом було отримано величину $\Delta H_{Cd_i^{2+}}$ = -1,1 еВ [3], яка у 2 рази менша, ніж у Нобеля.

П.М. Фочук з співавторами [4], вважають, що домінуючим власним точковим дефектом в нелегованому CdTe після його відпалу у насиченій парі Кадмію при T > 870 K, скоріш за все, є Cd_i^{2+}. Експериментально визначене ними значення $\Delta H_{Cd_i^{2+}}$ = 2,1 еВ близьке до запропонованого для Cd_i^{2+} Нобелем – 2,28 еВ і суттєво відрізняється від відповідної величини для V_{Te}^{2+} – 1,5 еВ. Це дозволяє припустити, що домінуючим власним дефектом у CdTe після відпалу у насиченій парі Кадмію слід вважати Cd_i^{2+} з ентальпією впровадження $\Delta H_{Cd_i^{2+}} \approx$ 2,1 еВ, що практично співпадає з раніше запропонованим ними значенням $\Delta H_{Cd_i^{2+}}$ = 2,09 еВ. Побудовані моделі дефектної структури нелегованого CdTe із значенням $\Delta H_{Cd_i^{2+}}$ = 2,09 еВ задовільно узгоджуються з отриманими експериментальними результатами. В усьому температурному інтервалі 870-1070 K концентрація

електронів n визначається концентрацією двократно іонізованих міжвузлових атомів Кадмію $[Cd_i^{2+}]$ і втручання у цей процес V_{Te}^{2+} можна прогнозувати лише при T << 870 К. При підвищенні температури до 1170 К суттєво збільшується V_{Cd}^{-}, що може впливати на лінійність залежності lg(n) від 1000/T [4].

Крім міжвузлового атома Кадмію, на роль домінуючого донора в кристалах CdTe після відпалу у насиченій парі Кадмію Cd, деякими авторами пропонується вакансія телуру. Зокрема в роботах [5], [6] вказується, що в температурному інтервалі до 1100 К домінують V_{Te}^{2+}, а при T > 1100 К – Cd_i^{2+}. Вінеке [7] вважає, що V_{Te}^{2+} є домінуючим дефектом при всіх температурах.

Останні роки робляться спроби розрахувати концентрацію дефектів в CdTe виходячи лише з квантово-механічних та термодинамічних параметрів атомів Cd та Te . Але ці обчислення теж поки що не прояснили ситуацію.

Метою даної роботи було розрахувати дефектну структуру кристалла, виходячи з термодинамічних характеристик CdTe при його відпалі у насиченій парі Кадмію. А також уточнення ентальпії впровадження власного домінуючого дефекту в гратку CdTe.

I. Теорія

Запишемо зміну вільної енергії при утворенні дефектів:

$$\Delta F = H[D] - TS + \Delta F_{el} \quad (1)$$

H – ентальпія утворення дефекту,

[D] – концентрація дефектів,

T – абсолютна температура,

S – конфігураційна ентропія,

ΔF_{el} – зміна вільної енергії електронів при утворенні дефектів.

Ентропія визначається за законом Больцмана:

$$S = k\ln(W) \quad (2)$$

де $W = \frac{N!}{(N-[D])![D]!}$,

N – концентрація вузлів у яких може утворитися дефект.

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

$$S = k \cdot [D](1 + \ln\frac{N}{[D]}) \quad (4)$$

Оскільки

$$\frac{dF_{el}}{d[D]} = \mu \cdot Z \quad (5)$$

де μ – хімічний потенціал електронів, Z – заряд дефекта то інтегруючи дане рівняння по d[D], отримаємо:

$$F_{el} = \mu \cdot Z[D] + F_{el}^0 \quad (6)$$

де F_{el}^0 – вільна енергія електронів ідеального кристала. Отже при утворенні дефектів зміна вільної енергії $\Delta F_{el} = \mu \cdot Z[D]$ а ΔF:

$$\Delta F = H[D] - kT \cdot [D](1 + \ln\frac{N}{[D]}) + \mu \cdot Z[D] \quad (8)$$

Рівноважний стан кристала визначається мінімумом термодинамічного потенціалу:

$$\frac{d\Delta F}{d[D]} = 0 \quad (9)$$

Мінімум функції (8) знаходимо з врахуванням умови електронейтральності:

$$n - p = Z[D] \quad (10)$$

або

$$Z[D] = N_C e^{\frac{\mu}{kT}} - N_V e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}} \quad (11)$$

де

$$n = N_c e^{\frac{\mu}{kT}}, \; p = N_V e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}} \quad (12)$$

Eg – ширина забороненої зони.

N_C, N_V – густини станів у зоні провідності та валентній зоні.

Визначимо з рівняння (11) хімічний потенціал електронів – μ. Виконуючи нескладні математичні перетворення, отримаємо квадратне рівняння відносно $e^{\frac{\mu}{kT}}$, яке має два корені.

$$(e^{\frac{\mu}{kT}})_{1,2} = \frac{Z[D] \pm \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_C} \quad (13)$$

Другий доданок у чисельнику завжди буде більшим від першого

$$Z[D] \le \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}} \quad (14)$$

Функція справа від знаку рівності у рівнянні (13) повинна бути більшою від нуля бо функція e^x для всіх значень x є додатньою. Тому залишається один розв'язок

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{Z[D] + \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_C} \quad (15)$$

$$\mu = kT\ln\left(\frac{Z[D] + \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_C}\right) \quad (16)$$

Підставимо (16) у рівняння (8). Тоді:

$$\Delta F = H \cdot [D] - kT \cdot [D](1 + \ln\frac{N}{[D]}) + kT\ln\frac{Z[D] + \sqrt{(Z[D])^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_C} \cdot ZD \quad (17)$$

Тоді з рівності (9), отримаємо рівняння для визначення рівноважної концентрації дефектів:

$$H - kT \cdot \ln \frac{N}{[D]} + kT \cdot Z \ln \frac{Z[D] + \sqrt{(Z[D])^2 + 4 N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2 N_C} + kT \cdot Z \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4 N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}{(Z[D])^2}}} = 0 \quad (18)$$

II. Розрахунок

Розрахунок концентрації дефектів за формулою (18) проведено при умові, що в процесі відпалу тиск пари Кадмію є максимальний. При таких умовах вважається, що домінуючими дефектами є або вакансії телуру V_{Te}^{2+}, або міжвузлові атоми Кадмію Cd_i^{2+}.

Структура ZnS, в яку кристалізується CdTe, має чотири катіони та чотири аніони на одну елементарну комірку, а також чотири тетраедричні та чотири октаедричні порожнини. Отже, в елементарній комірці є чотири позиції в яких може утворитися вакансія телуру. Якщо міжвузловий атом Кадмію з однаковою ймовірністю займає октаедричні та тетраедричні порожнини, то кількість позицій в одній елементарній комірці у яких може утворитися міжвузловий атом дорівнює N_{el}=8, і є таким чином у два рази більшою від концентрації вузлів в яких може утворитися вакансія телуру. Ця різниця зумовлює відмінності між величинами конфігураційної ентропії вакансій телуру та міжвузлового атома Кадмію. Сталу гратки для CdTe вважали рівною a_{CdTe}=0,6483нм.

Для характеристики електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні використано такі значення ефективних мас носіїв заряду:

$$m_e=0{,}11m_0;\ m_h=0{,}35m_0.$$

Ширина забороненої зони є лінійно залежною функцією від температури і задається формулою:

$$E_g=1{,}65-5{,}35\ 10^{-4}\ T;$$

Для визначення концентрації дефектів, шляхом розв'язування рівняння (18), для ентальпії утворення дефектів були взяті такі значення:

ΔH = 1,47 – для вакансії телуру V_{Te}^{2+},

ΔH = 2,1 – для міжвузлового атома Кадмію Cd_i^{2+}.

Як видно з отриманих графіків, при таких ентальпіях, при високих температурах ближчою до експериментальних точок є розрахункова пряма, що відповідає моделі домінування вакансії телуру, а при низьких температурах – крива, що відповідає моделі міжвузлового атома Кадмію. Використовуючи H як підгоночий параметр найкраща збіжність теоретичних розрахунків з експериментом досягається при ΔH = 1,65 еВ для вакансій телуру, та ΔH = 1,7 еВ для міжвузлових атомів Кадмію. Різниця зумовлена різними конфігураційними ентропіями цих дефектів.

Але при цьому нахил теоретичної прямої не відповідає нахилу прямої, апроксимованої за експериментальними даними. Тобто, зростання концентрації носіїв заряду з ростом температури є меншим ніж це показує експеримент.

Отже, або в кристалі присутні два види дефектів, або варто використовувати інші значення ентальпій утворення дефектів, які є функціями температури.

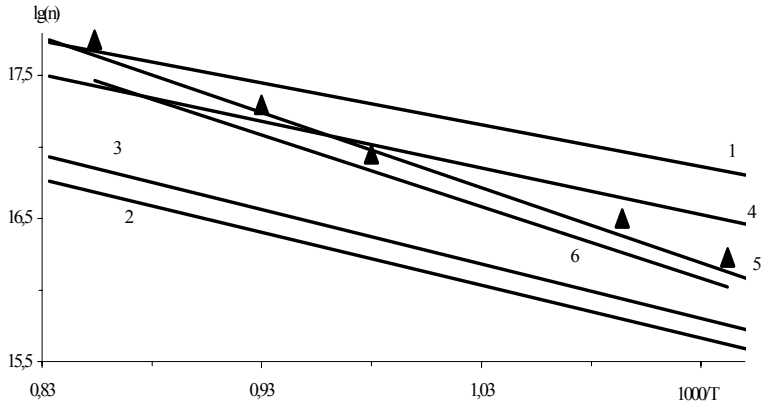

Рис. 1. Залежність концентрації електронів від температури відпалу T при максимальному тиску пари Кадмію. Точки – експеримент. 1 – модель вакансій телуру (H=1,5); 2 – модель міжвузлових атомів Кадмію (ΔH = 2,1, N_{el} = 4); 3 – модель міжвузлових атомів Кадмію (ΔH = 2,1, N_{el} = 8); 4 – розрахункова пряма отримана при умові, що ентальпія утворення дефекту становить H = 1,65 – для вакансій телуру, ΔH = 1,7 – для міжвузлових атомів Кадмію; 5 – розрахункова пряма отримана з використанням (19); 6 – розрахунок на основі моделювання квазіхімічними реакціями.

Якщо реально існують два види дефектів з вже вказаними ентальпіями утворення, то на один міжвузловий атом Кадмію припадатиме близько десяти вакансій телуру. Тому розрахункова пряма для такої моделі буде дуже близькою до моделі вакансій телуру і нахил прямої майже не зміниться.

Якщо вважати що $\Delta H = H(T)$, то відповідність отримується при

$$\Delta H = -0{,}0012T + 2{,}8945$$
$$\Delta H = -0{,}0011T + 2{,}8550 \qquad (19)$$

відповідно для вакансій телуру та міжвузлових атомів Кадмію.

T, K	Cd_i^{2+}	V_{Te}^{2+}
800	1,975	1,9345
1200	1,535	1,4545

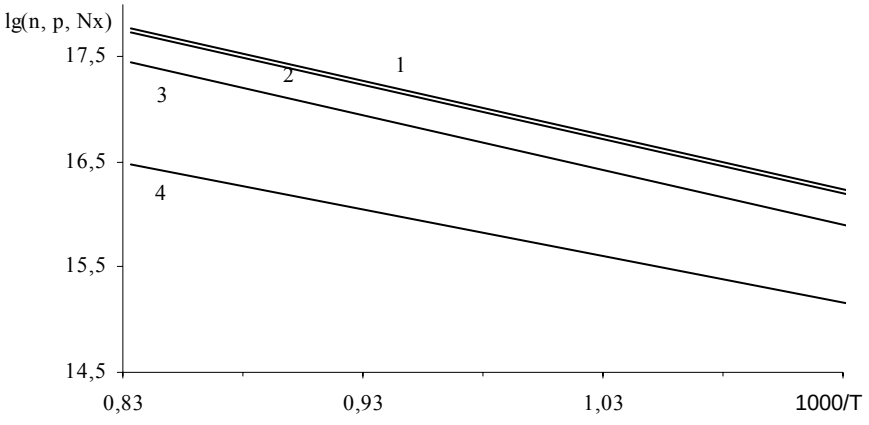

Рис. 2. Залежність концентрації n, p, Nx, Cd_i^{2+} від температури при максимальному тиску пари Кадмію. 1 –n; 2 – Nx; 3 – Cd_i^{2+} ; 4 – p.

Висновки

Використовуючи метод, що базується на знаходженні мінімуму термодинамічного потенціалу як функції концентрації дефектів, розраховано залежність рівноважної концентрації електронів від температури у кристалах CdTe після відпалу у парі Cd при її максимальному тиску. Розрахунок проведено для моделі домінування Cd_i^{2+} та моделі домінування V_{Te}^{2+}. Встановлено, що якщо домінуючим дефектом для нелегованого матеріалу є міжвузловий атом Кадмію, то ентальпія його утворення є – ΔH = -0,0011+2,8550 , а якщо вакансія телуру, то – ΔH = -0,0012+2,8945

Фреїк Д.М. *– заслужений діяч науки і техніки України, д.х.н., професор;*
Прокопів В.В. *– к.ф.-м.н., доцент;*
Горічок І.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] D. Nobel. Phase equilibria and conducting properties of cadmium telluride // *J. Phil. Res. Repts*., **14***,* pp. 361-399, 430-492 (1959).
[2] S.S. Chern, H.R. Vydyanath, F.A. Kroger. The defect structure of CdTe: Hall data // *J. Phys. Chem. Solids*, **14**(1), pp. 33-43 (1975).
[3] Ю.В. Рудь, К.В. Санин. Влияние давления пара кадмия на электропроводность кристаллов теллурида кадмия при высокой температуре // *ФТП*, **5***,* сс. 284-292 (1971).
[4] П.М. Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак. Природа домінуючих точкових дефектів у кристалах CdTe: Область насичення Cd. //*Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(1), сс. 136-141 (2004).
[5] F.T. Smith. Electrically active point defects in cadmium telluride // *Metal. Trans*., **1**(3), pp. 617-621 (1970).
[6] С. Медведев, В. Мартынов, С. Кобелева. Собственные точечные дефекты в нелегированном CdTe // *Кристаллография*, **28**, сс. 556-561 (1983).
[7] M. Wienecke., H. Berger, M. Schenk. Native point defects in CdTe and its stability region // *J. Mater. Sci. Eng*., **16***,* pp. 219-222 (1993).

[8] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа A^4B^6.//Физика и техника полупроводников, **2**(3), сс. 369-393 (1994).

D.M. Freik, V.V. Prokopiv, I.V. Gorichok

Thermodynamics of Own Atomic Defects in Unimpurities Cadmium Telluride

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

By thermodynamics potential the dependence of electron concentration us temperature on CdTe after the annealing on Cd vapor at their maximum pressure are calculated. This calculated was lead to the model of Cd_i^{2+} dominant and V_{Te}^{2+} model of dominant. It is find the enthalpy of dominant defect formation us temperature.