ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 3 (2006) С. 506-510

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 3 (2006) P. 506-510

УДК 621.315.592:535

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, І.В. Горічок, В.Б. Ваньчук

Кристалохімічні моделі точкових дефектів у CdTe:Ge

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

На основі теорії квазіхімічних реакцій проведено аналіз дефектного стану кристалів CdTe:Ge в умовах високотемпературної рівноваги точкових дефектів з врахуванням обмеженої розчинності домішки германію. Одержано температурні залежності концентрації точкових дефектів, вільних носіїв заряду та розчинності германію в матеріалі. Теоретичний розрахунок достатньо добре узгоджується з експериментальними залежностями цих же величин для досліджуваного діапазону температур відпалу.

Ключові слова: кадмію телурид, високотемпературний відпал, легування, дефектна структура, розчинність.

Стаття поступила до редакції 12.04.2006; прийнята до друку 15.05.2006.

Вступ

Важливим завданням сучасної електроніки є розширення функціональних можливостей матеріалів та приладів на їх основі. У першу чергу це стосується підвищення температурної і радіаційної стійкості сполук, фоточутливості та ефективності випромінювальної рекомбінації. Вирішення цих задач здійснюють у двох напрямках: по-перше, розробляються нові й удосконалюються вже відомі методи вирощування і термообробки матеріалу; по-друге, проводять легування кристалів різними домішками.

Легування кадмію телуриду германієм дозволяє отримати високоомний матеріал [1]. Варто відзначити стабілізуючу роль Германію в гратці CdTe. Цікаво, що на відміну від нелегованого кадмію телуриду електричні характеристики легованих зразків зберігаються незмінними після нагріву від кімнатної температури до 423 К і не мають тенденції до змін з часом [2]. Тому відкриваються нові можливості використання CdTe:Ge в різних областях напівпровідникового приладобудування [3], зокрема в пристроях, які працюють при підвищених температурах. Ці зразки також характеризуються значною фотопровідністю [4-7].

Необхідною умовою цілеспрямованого, науково обгрунтованого керування електричними та оптичними характеристиками матеріалу є з'ясування природи і поведінки власних та домішкових точкових дефектів у CdTe:Ge. Дослідженню дефектного стану легованого германієм кадмію телуриду присвячена значна кількість робіт, які певною мірою пояснюють експериментальні дані в різних температурних областях. Широкого використання набув метод квазіхімічних реакцій дефектоутворення Крегера [8]. Так, в роботах [9, 10] запропонована модель впровадження Ge в CdTe, що базується на припущенні утворення комплексів

$$V_{Cd}^{2-} + Ge_{Cd}^{+} \rightleftarrows (Ge_{Cd}^{+}V_{Cd}^{2-})^{-},$$

яким приписують характерний для CdTe:Ge акцепторний рівень $E_v + (0{,}60\text{-}0{,}65)$ еВ. Авторами [10] побудовані апроксимаційні діаграми високотемпературної рівноваги дефектів.

Дослідження електричних характеристик CdTe:Ge в умовах високого парціального тиску пари кадмію P_{Cd} та в області температур відпалу T = 673-1073 К свідчать, на думку авторів [11], про амфотерні властивості домішкових атомів у кадмію телуриді. Передислокацію атомів Ge з підгратки Te в підгратку Cd при збільшенні температури в [11] описано реакціями:

$$Ge_{Te}^{-} + V_{Cd}^{2-} \rightleftarrows Ge_{Cd}^{+} + V_{Te}^{2+} + 6e^{-},$$

$$Ge_{Te}^{2-} + V_{Cd}^{2-} \rightleftarrows Ge_{Cd}^{2+} + V_{Te}^{2+} + 8e^{-}.$$

В [12] для аналізу дефектного стану CdTe:Ge розглянуто дві моделі: ізольованих точкових дефектів Ge_{Cd}, Ge_{Te} та асоціативних центрів $(Ge_{Cd}V_{Cd})$. Показано, що модель асоціативних центрів $(Ge_{Cd}V_{Cd})$ дає задовільне узгодження з експериментом при $P_{Cd} \sim 10^2$ Па, тоді як розрахунок на основі припущення існування лише ізольованих точкових дефектів цього не забезпечує. В області високих парціальних тисків пари кадмію потрібно враховувати, крім того, існування домішки у вигляді преципітатів.

Метою цієї роботи є уточнення запропонованої в

[12] моделі точкових дефектів врахуванням обмеженої розчинності домішки Ge.

I. Квазіхімічний опис точкових дефектів

Рівновагу дефектів кристалів CdTe:Ge при їх високотемпературному відпалі у парі кадмію за умови амфотерної дії домішки можна описати на основі теорії Крегера такими квазіхімічними реакціями [12]:

$$0 \rightleftarrows e^- + h^+ , \qquad K_i = np ;$$

$$Cd^V \rightleftarrows Cd^0_{Cd} + V^{2+}_{Te} + 2e^- , \qquad K''_{Cd,V} = [V^{2+}_{Te}]P^{-1}_{Cd}n^2 ;$$

$$Cd^V \rightleftarrows Cd^{2+}_i + 2e^- , \qquad K''_{Cd_i} = [Cd^{2+}_i]n^2P^{-1}_{Cd} ;$$

$$Cd^0_{Cd} + 2e^- \rightleftarrows V^{2-}_{Cd} + Cd^V , \qquad K''_{Cd} = [V^{2-}_{Cd}]P_{Cd}n^{-2} ;$$

$$Cd^0_{Cd} + e^- \rightleftarrows V^-_{Cd} + Cd^V , \qquad K'_{Cd} = [V^-_{Cd}]P_{Cd}n^{-1} ;$$

$$CdTe + e^- \rightleftarrows Te^-_i + Cd^V , \qquad K'_{Te_i} = [Te^-_i]P_{Cd}n^{-1} ;$$

$$Ge^-_{Te} + V^{2-}_{Cd} \rightleftarrows Ge^+_{Cd} + V^{2+}_{Te} + 6e^- , \qquad K'_{Ge} = [Ge^+_{Cd}][V^{2+}_{Te}]n^6[V^{2-}_{Cd}]^{-1}[Ge^-_{Te}]^{-1} .$$

Тут індекс V – пара; Cd_{Cd} – атоми Кадмію у вузлі; Cd_i, Te_i – міжвузлові атоми Кадмію і Телуру; V_{Cd}, V_{Te}, Ge_{Cd}, Ge_{Te} – вакансії та домішкові атоми в обох підгратках відповідно; e^- – електрон; h^+ – дірка; -, + – знаки заряду. Значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій наведені у таблиці.

Таблиця

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$ в CdTe:Ge [13, 14]

Константа	K_0 ($см^{-3}$, Па)	ΔH (еВ)
K_i	$5\cdot10^{39}$	1,50
$K''_{Cd,V}$	$3\cdot10^{52}$	1,47
K''_{Cd_i}	$8\cdot10^{55}$	2,09
K''_{Cd}	$1\cdot10^{-10}$	1,14
K'_{Cd}	$8\cdot10^{11}$	2,08
K'_{Te_i}	$4\cdot10^{7}$	1,19
K'_{Ge}	$1\cdot10^{113*}$	$1,7^*$

* – дані цієї роботи.

При побудові моделі дефектної структури CdTe:Ge враховано, що не всі домішкові атоми, що містяться в CdTe, знаходяться у складі твердого розчину, частина їх може бути у вигляді преципітатів Ge_p. При підвищенні температури чи зменшенні парціального тиску пари кадмію йде процес розчинення преципітатів з переходом домішки в твердий розчин, який можна описати такими квазіхімічними реакціями:

$$Ge^0_p + V^{2-}_{Cd} \rightleftarrows Ge^+_{Cd} + 3e^- ,$$

$$Ge^0_p \rightleftarrows Ge^-_{Te} + V^{2-}_{Cd} + 3h^+ .$$

Тоді рівняння матеріального балансу:

$$[Ge_{tot}] = [Ge_p] + Ge_S .$$

де $[Ge_{tot}]$ – загальна концентрація домішки в CdTe, Ge_S – розчинність германію в сполуці.

$$Ge_S = [Ge^+_{Cd}] + [Ge^-_{Te}] .$$

Умова електронейтральності матеріалу визначається як

$$n + [V^-_{Cd}] + 2[V^{2-}_{Cd}] + [Te^-_i] + [Ge^-_{Te}] = p + 2[Cd^{2+}_i] + 2[V^{2+}_{Te}] + [Ge^+_{Cd}] . \qquad (1)$$

Вирази для концентрацій власних і домішкових дефектів мають вигляд:

$$[V^-_{Cd}] = K'_{Cd}n/P_{Cd} ,$$
$$[V^{2-}_{Cd}] = K''_{Cd}n^2/P_{Cd} ,$$
$$[Te^-_i] = K'_{Te_i}n/P_{Cd} ,$$
$$[Cd^{2+}_i] = K''_{Cd_i}P_{Cd}/n^2 , \qquad (2)$$
$$[V^{2+}_{Te}] = K''_{Cd,V}P_{Cd}/n^2 ,$$
$$[Ge^-_{Te}] = Ge_S/(1 + K'_{Ge}K''_{Cd}/K''_{Cd,V}P^2_{Cd}n^2) ,$$
$$[Ge^+_{Cd}] = Ge_S/(1 + K''_{Cd,V}P^2_{Cd}n^2/K'_{Ge}K''_{Cd}) .$$

Вважали, що концентрація нейтральних дефектів значно менша, ніж заряджених.

Підстановкою співвідношень для концентрацій дефектів (2) в умову електронейтральності (1) можна отримати рівняння, за допомогою якого для кожної експериментальної точки (n, P_{Cd}, T), що одержані із високотемпературних вимірювань ефекту Холла, можна розрахувати величину розчинності домішки Ge_S, яка буде давати дане значення концентрації електронів n.

Одержані значення розчинності германію Ge_S апроксимували експонентною залежністю:

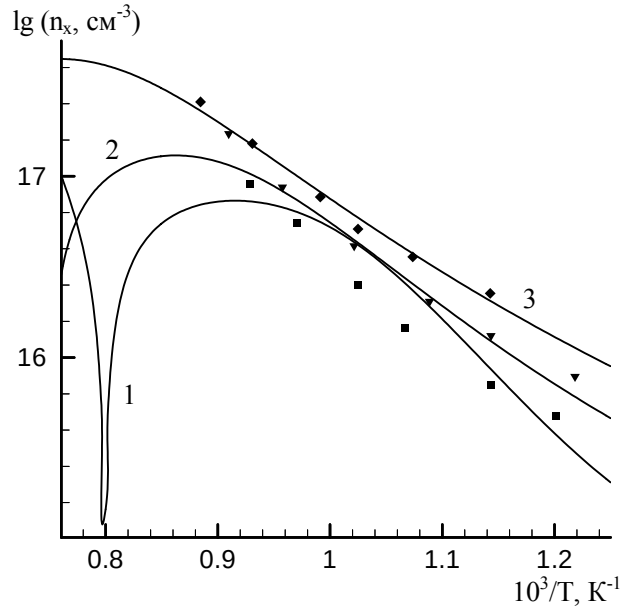

Рис. 1. Температурні залежності концентрації вільних носіїв заряду n_x при $P_{Cd} = 10^2$ Па (1, ■), 10^3 Па (2, ▼), 10^4 Па (3, ♦). ■, ▼, ♦ – експеримент [11], —— – розрахунок. $[Ge_{tot}] = 2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

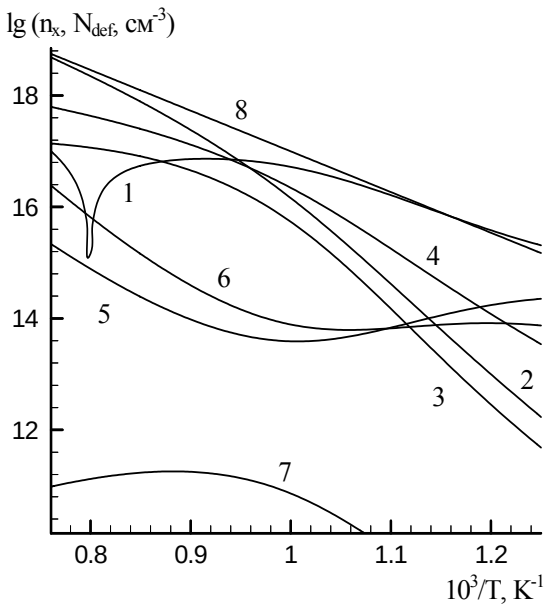

Рис. 2. Температурні залежності концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду в CdTe:Ge при $P_{Cd} = 10^2$ Па: 1 – n_x; 2 – $[V_{Cd}^{-}]$; 3 – $[V_{Cd}^{2-}]$; 4 – $[Te_i^{-}]$; 5 – $[V_{Te}^{2+}]$; 6 – $[Cd_i^{2+}]$; 7 – $[Ge_{Te}^{-}]$; 8 – $[Ge_{Cd}^{+}]$. $[Ge_{tot}] = 2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

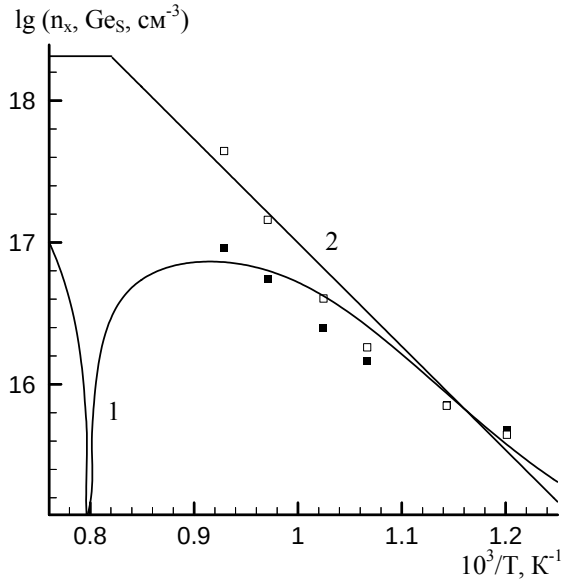

Рис. 3. Температурні залежності концентрації вільних носіїв заряду n_x (1, ■) і розчинності германію (2, □) при $P_{Cd} = 10^2$ Па (■ – експеримент [11], □ – розрахунки розчинності). $[Ge_{tot}] = 2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

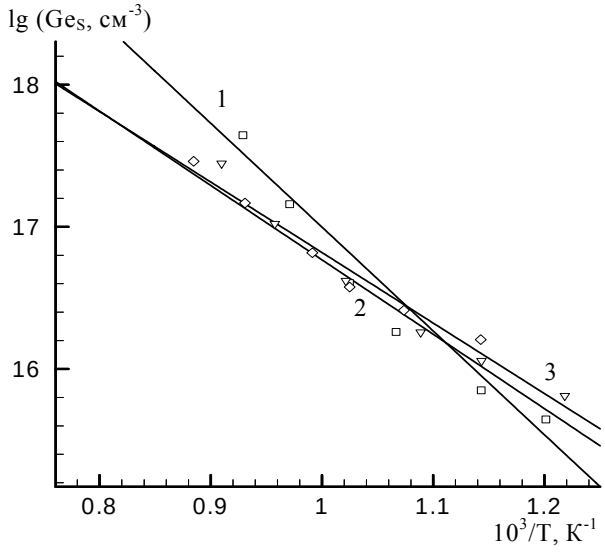

Рис. 4. Температурні залежності розчинності германію при $P_{Cd} = 10^2$ Па (1, □), 10^3 Па (2, ▽), 10^4 Па (3, ◊). □, ▽, ◊ – розрахунки розчинності. $[Ge_{tot}] = 2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

для $P_{Cd} = 10^2$ Па – $Ge_S = 3\cdot10^{23}\exp(-1,29/kT)$,

для $P_{Cd} = 10^3$ Па – $Ge_S = 10^{22}\exp(-1,04/kT)$,

для $P_{Cd} = 10^4$ Па – $Ge_S = 6\cdot10^{21}\exp(-0,98/kT)$.

Концентрація носіїв струму n_X, яку визначають експериментально із ефекту Холла, чисельно дорівнює:

$$n_X = n - p = n - K_i n^{-1}.$$

II. Результати та обговорення

Температурні залежності концентрації вільних носіїв заряду при парціальних тисках пари кадмію $P_{Cd} = 10^2$-10^4 Па і температурах відпалу T = 800-1300 К мають однотипний характер (рис. 1). Зі збільшенням температури відпалу до певного

значення концентрація електронів зростає, після цього спостерігається різке її зменшення, а при низьких парціальних тисках пари кадмію ($P_{Cd} \sim 10^2$ Па) – навіть інверсія типу провідності матеріалу і подальше зростання концентрації дірок. Результати теоретичного аналізу вказують на те, що значні температури відпалу (T = 1100-1300 K) призводять до інтенсифікації процесів генерації вакансій Кадмію V_{Cd}^{-}, V_{Cd}^{2-} і міжвузлових атомів Телуру Te_i^{-}, які у цій області переважають над домішковими дефектами і зумовлюють p-тип провідності матеріалу (рис. 2). Зміна концентрації двозарядних донорних точкових дефектів Cd_i^{2+} і V_{Te}^{2+} у матеріалі в широкому інтервалі температур відпалу незначна.

Зі збільшенням температури відпалу розчинність германію Ge_S в CdTe зростає до повного розчинення домішки в кристалі $Ge_S = Ge_{tot}$ (рис. 3, 4). В деякому інтервалі температур відпалу розраховані величини розчинності германію менші за експериментальні значення концентрації електронів, що зумовлено переважанням у матеріалі за цих умов власних точкових дефектів над домішковими. При підвищенні парціального тиску пари кадмію цей інтервал температур відпалу зростає, а розчинність германію зменшується.

Варто зауважити, що для всіх досліджуваних значень технологічних факторів відпалу концентрація Германію у підгратці Телуру $[Ge_{Te}^{-}]$ на 3-8 порядків величини менша за концентрацію Германію у підгратці Кадмію $[Ge_{Cd}^{+}]$. Тому холлівська концентрація носіїв заряду n_X у кристалі головним чином контролюється домішковими центрами Ge_{Cd}^{+} та власними точковими дефектами.

Висновки

1. Запропоновано модель квазіхімічних реакцій дефектоутворення для аналізу дефектної підсистеми CdTe:Ge при високотемпературному відпалі у парі кадмію з врахуванням обмеженої розчинності германію.
2. Знайдено температурні залежності розчинності германію при різних парціальних тисках пари кадмію.
3. Визначено константу рівноваги і ентальпію квазіхімічної реакції, що описує перехід Германію з однієї підгратки в іншу основної матриці.
4. Встановлено, що в діапазоні температур відпалу T = 800-1250 K та парціальних тисків пари кадмію $P_{Cd} = 10^2$-10^4 Па практично весь Германій знаходиться у підгратці Кадмію, чим і зумовлена електронна провідність матеріалу. При збільшенні P_{Cd} вміст центрів Германію у підгратці Телуру зростає.

Фреїк Д.М. – д.х.н., професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедрою фізики і хімії твердого тіла;
Прокопів В.В. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Писклинець У.М. – к.х.н., асистент кафедри експериментальної і теоретичної фізики;
Горічок І.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Ваньчук В.Б. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] Л.П. Щербак. Исследование дефектной структуры теллурида кадмия, легированного германием и оловом / *Автореф. …к.х.н.*, Черновцы, с 19 (1977).
[2] Е.С. Никонюк, В.В. Матлак, Р.Д. Іванчук, А.В. Савицький. Температурна залежність електропровідності і ефекту Холла в CdTe // *Фізична електроніка*, **3**, сс. 8-14 (1970).
[3] K. Shcherbin, A. Shumelyuk, S. Odoulov, P. Fochuk. Relaxation of photorefractive gratings in cadmium telluride crystals // *SPIE*, 2795, pp. 236-243 (1996).
[4] В.В. Матлак, Е.С. Никонюк, А.В. Савицкий, К.Д. Товстюк. Электрические свойства теллурида кадмия, легированного германием // *Физика и техника полупроводников*, **6**(10), сс. 2065-2068 (1972).
[5] Е.С. Никонюк, О.А. Парфенюк, В.В. Матлак, К.Д. Товстюк, А.В. Савицкий. Фотоэлектрические свойства теллурида кадмия, легированного германием // *Физика и техника полупроводников*, **9**(7), сс. 1271-1278 (1975).
[6] М.В. Курик, В.С. Манжара, В.В. Матлак, И.Ф. Скицко. Влияние примесей на оптические свойства CdTe. II. Примесь германия // *Физика и техника полупроводников*, **9**(5), сс. 1041 (1975).
[7] В.П. Заячкивский, А.В. Савицкий, Е.С. Никонюк, М.С. Кица, В.В. Матлак. Энергетический спектр уровней захвата в теллуриде кадмия, легированном германием // *Физика и техника полупроводников*, **8**(5), сс. 1035-1037 (1974).
[8] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М., 554 с. (1972).
[9] Л.П. Щербак, Е.С. Никонюк, О.Э. Панчук, А.В. Савицкий, П.И. Фейчук, В.В. Матлак. Исследование поведения Ge в CdTe // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **13**(3), сс. 415-418 (1977).
[10] О.Э. Панчук, Л.П. Щербак, Е.С. Никонюк, А.В. Савицький. Модель внедрения Ge в решетку CdTe // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы, **16**(4), сс. 638-643 (1980).

[11] Л.А. Яцуник. Вплив домішки Ge на електричні властивості CdTe при високих температурах // *Науковий вісник Чернівецького університету*. Збірник праць. Вип. 42. Хімія. Рута, Чернівці, сс. 33-40 (1998).
[12] У.М. Писклинець. Атомні дефекти у кристалах CdTe:Ge // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 514-519 (2004).
[13] 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).
[14] В.М. Глазов, Л.М. Павлова. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий-теллур // *Неорган. материалы*, **30**(5), сс. 629-634 (1994).

D.M. Freik, V.V. Prokopiv, U.M. Pysklynets, I.V. Gorichok, V.B. Van'chuk

Crystalochemical Models of Point Defects in CdTe:Ge

Precarpathian Universitym named after Vassyl Stefanyk,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

On the basis of quasichemical equations, it has been conducted an analysis of defects in CdTe:Ge crystals under conditions with high temperature equilibrium in account of solubility limitation for germanium dope. Temperature dependences for concentrations of point defects and free charge carriers are obtained, as well as germanium solubility in material. Theoretical calculations are in a good agreement with experimental dependences of indicated values for the investigated annealing temperature range.