

У.М. Писклинець¹, П.М. Фочук², І.В. Горічок³, В.В. Прокопів³, О.Л. Соколов³

Вплив легування і двотемпературного відпалу на дефектну підсистему CdTe:Br

¹Івано-Франківський національний медичний університет

вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: pysklynets@pu.if.ua

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,

вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

³Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

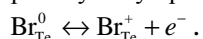
Досліджено і проаналізовано вплив домішки та умов відпалу на електричні властивості легованих бромом монокристалів кадмій телуриду, вирощених методом Бріджмена та відпалених в атмосфері кадмію при температурах $T = 800-1100$ К та тисках пари металу $P_{Cd} = 10^3-10^5$ Па. Запропоновано квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів у легovanому матеріалі та розраховано залежності концентрації вільних носіїв заряду і переважаючих точкових дефектів від технологічних параметрів двотемпературного відпалу. Встановлено тип домінуючих точкових дефектів, що визначають електричні властивості матеріалу. Визначено константу рівноваги утворення комплексів домішкових дефектів заміщення з власними точковими дефектами $(V_{Cd}^{2-}Br_{Te}^+)^-$.

Ключові слова: кадмій телурид, легування, точкові дефекти, квазіхімічні реакції дефектоутворення.

Стаття постуила до редакції 15.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Кадмій телурид, завдяки особливому комплексу фізико-хімічних властивостей, посідає значне місце серед сполук $A^{II}B^{VI}$ і є базовим матеріалом для створення оптоелектронних приладових структур, що функціонують у широкому діапазоні оптичного спектру [1]. Поряд з дослідженням нелегованого CdTe, активно здійснюється також вивчення впливу різних домішок на властивості кристалів, зокрема елементів VII групи Періодичної таблиці. Так, зокрема атоми Br, маючи на зовнішньому рівні 7 електронів ($4s^2 4p^5$), заміщують атоми телуру ($5s^2 5p^4$) у гратці CdTe і поводять себе як донори, віддаючи зайвий електрон із 4p-рівня у зону провідності:



Йонізація домішкових атомів зумовлює виникнення процесів самокомпенсації. Атоми домішки та компенсуючі їх електричну дію точкові дефекти можуть утворювати комплекси, що зумовлено зменшенням вільної енергії такої системи. Основними комплексами у кристалах CdTe:Br вважаються акцепторний $(V_{Cd}^{2-}Br_{Te}^+)^-$ та нейтральний $(V_{Cd}^{2-}2Br_{Te}^+)^0$ [2, 3]. Крім того висловлюються припущення про можливість існування і не

вакансійних комплексів, якими за аналогією до CdTe:Cl [4-6] є $(Br_{Te}^-Br_{Te}^+)^0$ чи DX^- -центри $(V_{Cd}Br_{Te}Cd_i)$. Проте достовірні дані щодо їх існування у великих кількостях відсутні.

На даний час використовують три основні підходи розрахунку параметрів точкових дефектів матеріалу. Один із них полягає у розв'язку квантово-механічної задачі, об'єктом розгляду якої є гратка з точковим дефектом [7, 8]. Розраховують енергетичні характеристики, які визначають утворення цього дефекту, зокрема ентальпію утворення. Точні обчислення вдається провести тільки для найпростіших молекул, а для складних систем необхідно проводити додаткові спрощення, вибір яких суттєво впливає на кінцевий результат розрахунку. Два інших підходи базуються на використанні феноменологічних параметрів, які визначаються шляхом зіставлення теоретичних виразів з експериментом [9, 10]. Перший з них ґрунтується на мінімізації вільної енергії дефектного кристала [9], а другий – на застосуванні закону діючих мас до квазіхімічних реакцій дефектоутворення у твердому тілі [10]. При цьому використовують переважно емпірично визначені константи рівноваги K_0 та ентальпії утворення дефектів H .

Метою цієї роботи є проведення на основі квазіхімічного підходу комп'ютерного моделювання дефектної підсистеми кристалів CdTe:Br при їх високотемпературному відпалі у парі кадмію.

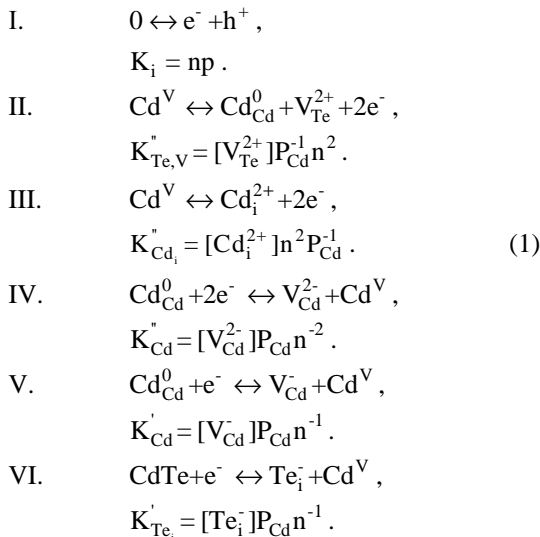
I. Методика експерименту

Монокристали для досліджень отримували методом Бріджмена. Синтез кадмій телуриду проводили у кварцових ампулах шляхом сплавлення елементів кадмію (КД-0000) та телуру (ТВ-4), додатково очищених методом зонної плавки. Концентрація фонових домішок у вихідних компонентах не перевищувала 10^{-5} ваг.%. Після витримки розплаву при 1393 К протягом 24 годин здійснювали направлену кристалізацію з швидкістю 3 мм/год. Легування здійснювали в процесі вирощування, шляхом додавання CdBr₂ у вихідну шихту. Концентрація бром у розплаві була Br_{tot} = $2 \cdot 10^{18}$ ат/см³.

Вирощені монокристали за допомогою струнної різки різали на шайби товщиною 3 мм, з яких виготовляли прямокутної форми зразки. Високотемпературні вимірювання ефекту Холла проводили в умовах двотемпературного відпалу на зразках, розміщених у вакуумованій ампулі в двозонній печі, де одна зона забезпечувала температуру зразка, а друга – температуру і відповідно тиск пари Cd.

II. Квазіхімічна модель дефектної підсистеми кристалів CdTe:Br

Високотемпературний рівноважний стан власних і домішкових атомних дефектів кристалів CdTe:Br при їх термічному відпалі у парі кадмію можна описати системою квазіхімічних рівнянь (індекс V – пара; Cd_{Cd} – атоми кадмію у вузлі; Cd_i, Te_i – міжвузлові атоми кадмію і телуру відповідно; V_{Cd}, V_{Te} – вакансії в обох підгратках; e⁻ – електрони; h⁺ – дірки; -, + – знаки заряду):



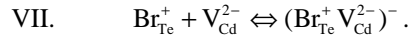
У вибраній моделі реакція I описує збудження власної провідності, реакція II – рівновагу “пара кадмію – вакансії телуру”; реакції III і VI – рівновагу “пара кадмію – міжвузлові атоми кадмію і телуру”; реакції IV-V – рівновагу “пара кадмію – вакансії кадмію”. Чисельні значення констант рівноваги наведені у таблиці.

Таблиця

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe, $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ [11]

Константи рівноваги	K_0 , (см ⁻³ , Па)	ΔH , еВ
K_i	$3 \cdot 10^{40}$	1,60
K_{Cd}'	$8 \cdot 10^{10}$	2,08
K_{Cd}''	$2 \cdot 10^{10}$	1,28
K_{Cd_i}''	$7 \cdot 10^{58}$	2,50
$K_{\text{Te,V}}''$	$3 \cdot 10^{52}$	1,30
K_{Te_i}'	$4 \cdot 10^8$	1,19

Власні точкові дефекти, взаємодіючи з домішками за певних умов можуть утворювати різного типу електрично активні і неактивні комплекси (асоціати). Утворення акцепторного комплексу типу $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} \text{Br}_{\text{Te}}^+)^-$ можна описати квазіхімічною реакцією:



Константа рівноваги реакції:

$$K = [(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-] / [\text{Br}_{\text{Te}}^+] [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}],$$

$$K = 1 \cdot 10^{-22} \exp(1,15 / kT).$$

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

$$[\text{Br}_{\text{Te}}^+] + [(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-] = \text{Br}_{\text{tot}}, \quad (2)$$

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

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

$$\begin{aligned}
 [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= K_{\text{Te,V}}'' P_{\text{Cd}} / n^2; \\
 [\text{Cd}_i^{2+}] &= K_{\text{Cd}_i}'' P_{\text{Cd}} / n^2; \\
 [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] &= K_{\text{Cd}}'' n^2 / P_{\text{Cd}}; \\
 [\text{V}_{\text{Cd}}^-] &= K_{\text{Cd}}' n / P_{\text{Cd}}; \quad (3) \\
 [\text{Te}_i^-] &= K_{\text{Te}_i}' n / P_{\text{Cd}}; \\
 [\text{Br}_{\text{Te}}^+] &= \text{Br}_{\text{tot}} (1 - 1 / (P_{\text{Cd}} K^{-1} (K_{\text{Cd}}' n^{-2} + 1))); \\
 [(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-] &= \text{Br}_{\text{tot}} / (P_{\text{Cd}} K^{-1} (K_{\text{Cd}}' n^{-2} + 1)).
 \end{aligned}$$

Вирази для концентрації дефектів (3) з урахуванням умов матеріального балансу та електронейтральності (2) дають можливість записати рівняння для визначення концентрації електронів n у легуваному бромом кадмій телуриді:

$$An^6 + Bn^5 + Cn^4 + Dn^3 - En^2 - Fn - G = 0, \quad (4)$$

де

$$A = 2(K_{Cd}^-)^2 K;$$

$$B = K_{Cd}^- K (K_{Cd}^- + K_{Te_i}^- + P_{Cd});$$

$$C = K_{Cd}^- P_{Cd} (KBr_{tot} + 2);$$

$$D = P_{Cd} (K_{Cd}^- + K_{Te_i}^- - K_i^- K_{Cd}^- K + P_{Cd});$$

$$E = P_{Cd}^2 (2K_{Cd}^- K (K_{Te,V}^- + K_{Cd_i}^-) + Br_{tot});$$

$$F = P_{Cd}^2 K_i^-;$$

$$G = 2P_{Cd}^3 (K_{Te,V}^- + K_{Cd_i}^-).$$

III. Результати дослідження та їх обговорення

Для легуваних бромом кристалів кадмій телуриду характерними є вищі концентрації вільних носіїв заряду у порівнянні з нелегованим матеріалом (рис. 1). Особливістю одержаних залежностей є те, що концентрація електронів практично не залежить від температури двотемпературного відпалу T і, водночас, залежить від тиску пари кадмію P_{Cd} . Оскільки нахили залежностей концентрації вільних носіїв заряду від температури відпалу є відмінними від таких ж величин для чистих кристалів, то це дозволяє припустити, що власні точкові дефекти не є домінуючими у легуваному матеріалі. Відсутність залежності $n(T)$ може бути зумовлена тим, що вся введена у кристал домішка розчинена і концентрація вільних носіїв заряду визначається йонізованими домішковими атомами, концентрація яких не змінюється зі зміною температури.

Для пояснення електричних властивостей CdTe:Br розглянуто дві моделі, в яких крім власних точкових дефектів V_{Cd}^- , V_{Cd}^{2-} , Te_i^- , V_{Te}^{2+} , Cd_i^{2+} враховували, що вся введена домішка у досліджуваному діапазоні технологічних параметрів є повністю розчиненою у вигляді однократно йонізованих дефектів Br_{Te}^+ , а її донорна дія може компенсуватися: 1) власними акцепторними точковими дефектами, зокрема Te_i^- , V_{Cd}^{2-} , V_{Cd}^- ; 2) комплексами домішкових дефектів заміщення з власними точковими дефектами $(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-$.

На основі моделі дефектної підсистеми матеріалу без асоціативних центрів експериментальні ізотермічні та ізобаричні залежності концентрації вільних носіїв заряду не можуть бути задовільно пояснені компенсацією донорної дії домішки бромом лише власними точковими дефектами (рис. 2).

У випадку ж моделі компенсації домішки бромом комплексами домішкових дефектів заміщення з

власними точковими дефектами $(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-$ розраховані залежності концентрації вільних носіїв заряду від технологічних умов відпалу як кількісно, так і якісно узгоджуються з експериментальними даними (рис. 1, 2).

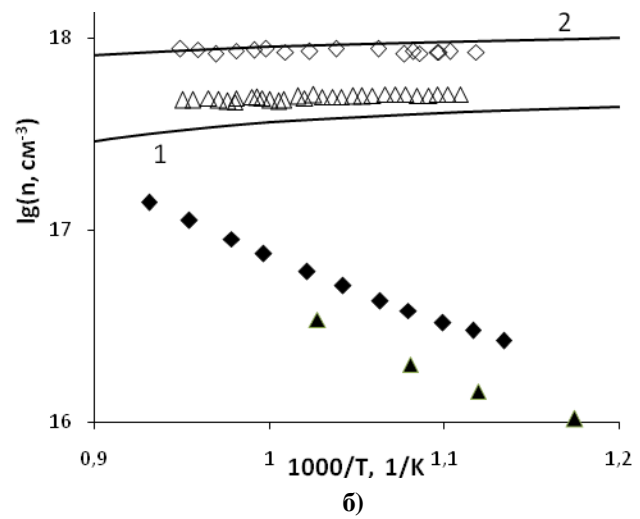
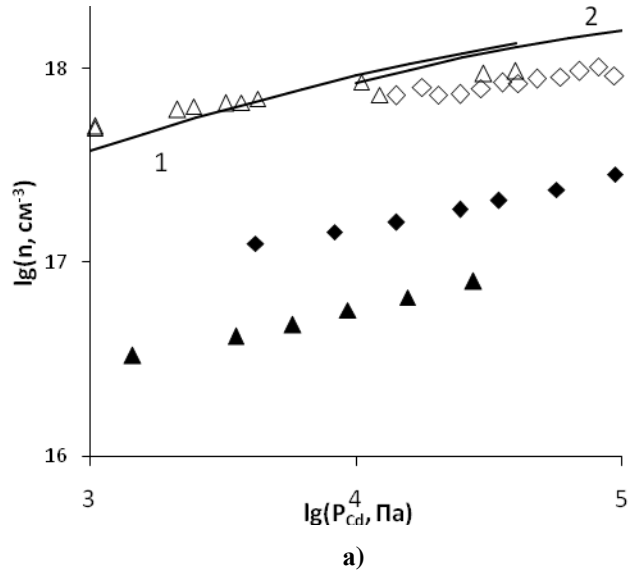


Рис. 1. Експериментальні (точки) та теоретично розраховані (лінії) ізотермічні (а; Δ , 1 – 970 К, \diamond , 2 – 1070 К) та ізобаричні (б; Δ , 1 – 10^3 Па, \diamond , 2 – 10^4 Па) залежності концентрації вільних носіїв заряду у нелегованих (закриті символи) та легуваних бромом (відкриті символи) кристалах кадмій телуриду за умов двотемпературного відпалу у парі кадмію. $Br_{tot} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Характер кривих концентрації вільних носіїв заряду пояснюється залежностями концентрацій точкових дефектів у матеріалі (рис. 3, 4). За досліджуваних діапазонів тисків пари кадмію $P_{Cd} = 10^3$ - 10^5 Па і температур двотемпературного відпалу $T = 800$ - 1100 К домінуючими дефектами в CdTe:Br є

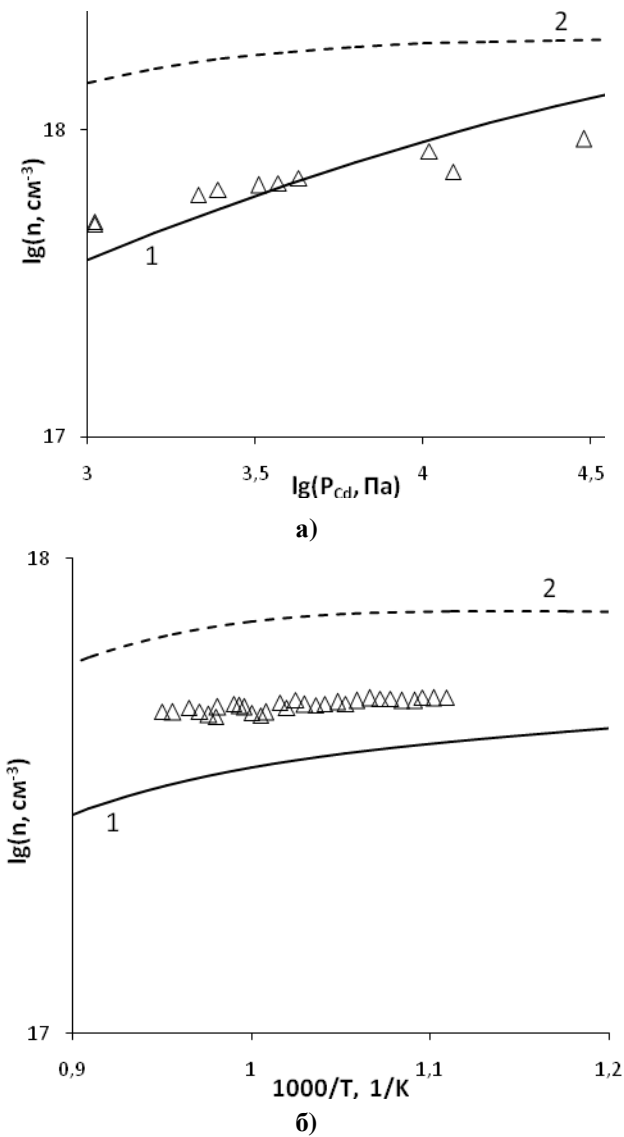


Рис. 2. Експериментальні (Δ) та теоретично розраховані (лінії) залежності концентрації електронів у кристалах CdTe:Br: а) від тиску пари кадмію за температури $T = 973$ К; б) від температури двотемпературного відпалу за тиску пари кадмію $P_{Cd} = 10^3$ Па. 1 – модель компенсації комплексом $(V_{Cd}^{2-}Br_{Te}^+)^-$ (суцільна лінія); 2 – модель компенсації власними точковими дефектами (пунктирна лінія). $Br_{tot} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

однократно йонізовані атоми домішки бром у вузлі телуру Br_{Te}^+ та акцепторні комплекси $(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-$ (рис. 3, 4, криві 6, 7), а власні як донорні, так і акцепторні точкові дефекти практично не впливають на концентрацію електронів (рис. 3, 4, криві 1-5).

Зі збільшенням парціального тиску пари кадмію концентрація асоціативних центрів $(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-$ зменшується, що призводить до практично лінійного зростання концентрації вільних носіїв заряду, яке задовільно узгоджується з експериментом (рис. 3). Зменшення концентрації акцепторних комплексів

домішкових дефектів заміщення з власними точковими дефектами $(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-$ очевидно зумовлене тим, що при збільшенні тиску пари металу P_{Cd} вакансії кадмію V_{Cd}^{2-} заповнюються атомами кадмію.

Зміна температури відпалу у діапазоні 800-1100 К при сталому тиску пари кадмію практично не змінює співвідношення між концентраціями Br_{Te}^+ і $(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-$, що призводить до утримання концентрації електронів на одному рівні (рис. 4).

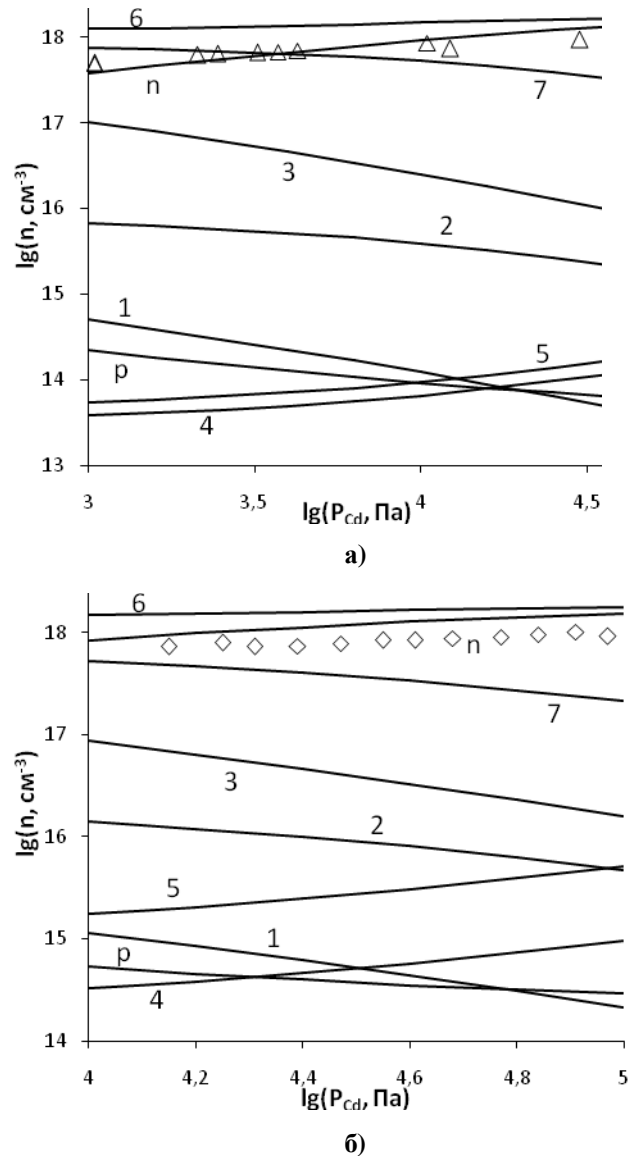


Рис. 3. Експериментальні (точки) та теоретично розраховані (лінії) ізотермічні залежності концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду в CdTe:Br: а), Δ – 970 К; б), \diamond – 1070 К. 1 – $[V_{Cd}^-]$; 2 – $[V_{Cd}^{2-}]$; 3 – $[Te_i^-]$; 4 – $[V_{Te}^{2+}]$; 5 – $[Cd_i^{2+}]$; 6 – $[Br_{Te}^+]$; 7 – $[(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-]$. $Br_{tot} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

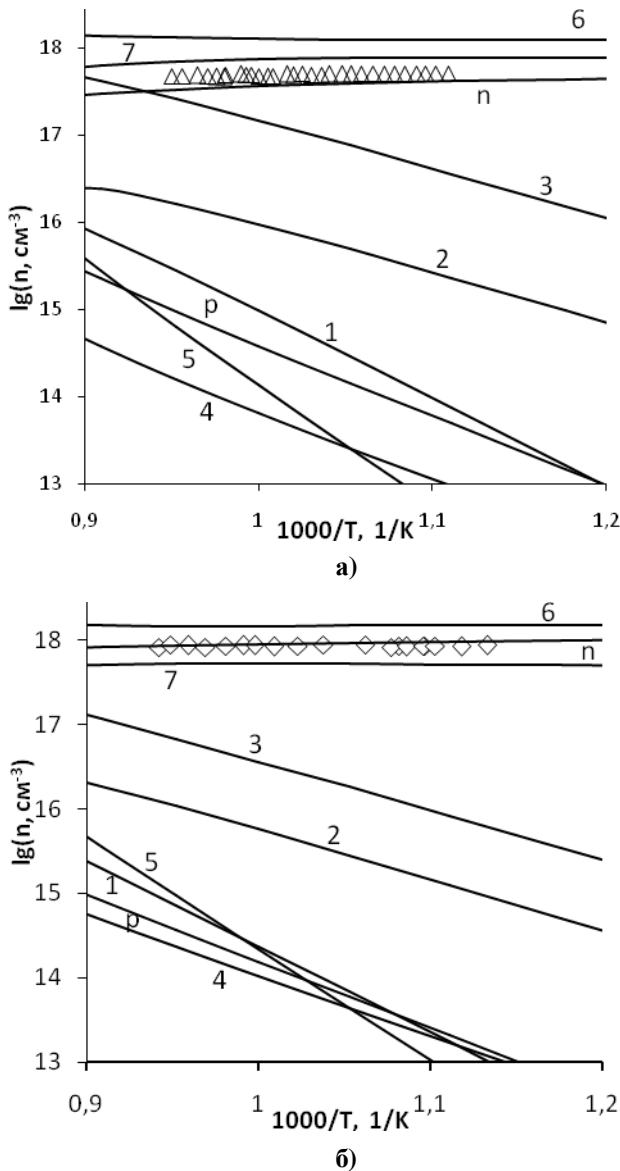


Рис. 4. Експериментальні (точки) та теоретично розраховані (лінії) ізобаричні залежності концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду в CdTe:Br: а) Δ – 10^3 Па; б) \diamond , – 10^4 Па. 1 – $[V_{Cd}^-]$; 2 – $[V_{Cd}^{2-}]$; 3 – $[Te_i^-]$; 4 – $[V_{Te}^{2+}]$; 5 – $[Cd_i^{2+}]$; 6 – $[Br_{Te}^+]$; 7 – $[(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-]$. $Br_{tot} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

У квазіхімічній моделі дефектної підсистеми кристалів CdTe:Br константу рівноваги і ентальпію квазіхімічної реакції, що описує утворення акцепторних комплексів домішкових дефектів заміщення з власними точковими дефектами

$(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-$ приймали рівною:

$$K = 1 \cdot 10^{-22} \exp(1,15 / kT).$$

Варто зазначити, що одержана при розрахунку концентрація розчинених атомів бромів практично відповідає концентрації введеної домішки $Br_{tot} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ під час синтезу, що є додатковим підтвердженням адекватності моделі дефектної підсистеми.

Висновки

1. Запропоновано модель квазіхімічних реакцій дефектоутворення для аналізу дефектної підсистеми CdTe:Br при високотемпературному відпалі у парі кадмію.
2. Показано, що легуюча дія домішки бромів в кристалах CdTe пов'язана із дефектами заміщення Br_{Te}^+ та їх комплексами з власними точковими дефектами $(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-$, які є домінуючими у всьому досліджуваному діапазоні технологічних параметрів відпалу та визначають концентрацію вільних носіїв заряду у матеріалі.
3. Розраховано ізотермічні та ізобаричні залежності концентрації вільних носіїв заряду та власних і домішкових точкових дефектів у легованих бромом кристалах кадмій телуриду за умов двотемпературного відпалу у парі кадмію.
4. Визначено константу рівноваги утворення комплексів домішкових дефектів заміщення з власними точковими дефектами $(V_{Cd}^{2-} Br_{Te}^+)^-$.

Автори висловлюють вдячність проф. Фрейку Д.М. за постановку задачі досліджень та обговорення їх результатів.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185)

Писклинець У.М. – к.х.н., доцент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики;
Фочук П.М. – д.х.н., професор, завідувач кафедри неорганічної хімії;
Горічок І.В. – к.х.н., старший науковий співробітник;
Прокопів В.В. – к.ф.-м.н., професор кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Соколов О.Л. – науковий співробітник.

- [1] D.V. Korbutyak, S.V. Melnichuk, Ye. V. Korbut, M.M. Borisyuk. Telurid kadmiyu: domyshkovovo-defektny stani ta detekturny vlastivosty (Yvan Fedorov, Kyiv, 2000).
- [2] K. Mochizuki, Journal of Crystal Growth, 214/215, 9 (2000).
- [3] H. Kauppinen, L. Barouxz, K. Saarinen [a. oth.], J. Phys.: Condens. Matter., 9, 5495 (1997).
- [4] T.A. Kuhn, W. Ossau, A. Waag [a. oth.], J. Crystal Growth, 117, 660 (1992).
- [5] R. Legros, Y. Marfaing R. Triboulet, J. Phys. Chem. Solids, 39, 179 (1978).
- [6] S. Lany, H. Wolf, T. Wichert, Phys. Rev. Letters, 92(22), 2255041 (2004).
- [7] N.V. Ganina, V.A. Schmuturov, V.I. Fistul, Fizika i himija tverdogo tila, 5(3), 430 (2004).

- [8] N.V. Ganina, V.A. Schmugurov, V.I. Fistul, Fizika i himiya tverdogo tila, 6(1), 94 (2004).
- [9] V.I. Kajdanov, S.A. Nemov, Yu. I. Ravich, Fizika i tehnika poluprovodnikov, 2(3), 369 (1994).
- [10] F. Kreger. Himiya nesovershennyh crystallov (Mir, Moskva, 1972).
- [11] P. Fochuk, R. Grill, O. Panchuk, J. of Electronic Materials, 35(6), 1354 (2006).

U.M. Pysklynets¹, P.M. Fochuk², I.V. Gorichok³, V.V. Prokopiv³, O.L. Sokolov³

Influence of Doping and Two-temperature Annealing on CdTe:Br Defective Subsystem

¹Ivano-Frankivsk national medical university, Halytska str., 2, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: pysklynets@pu.if.ua¹

²Yuriy Fedkovych Chernivtsy National University, Kotsubynskiyi str. 2, Chernivtsy, 58012 Ukraine

³Vasyl Stefanyk Precarpathian National University? Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The influence of impurities and annealing conditions on the electrical properties of single cadmium telluride crystals with bromine doping grown by Bridgman method and annealed in cadmium atmosphere at temperatures $T = 800-1100$ K and pressures of metal vapor $P_{Cd} = 10^3-10^5$ Pa have been investigated and analyzed. Quasi-chemical reactions of point defects in doped material have been proposed and concentration of free charge carriers and the prevailing point defects on the technological parameters of two-temperature annealing have been calculated. It was established the dominant type of point defects, which determined the electrical properties of the material. The equilibrium constant of complex formation of impurity defects substitution of intrinsic point defects have been determined.

Keywords: cadmium telluride, alloying, point defects, quasichemical defect formation reactions.