ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 2 (2010) С. 401-404

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 2 (2010) P. 401-404

УДК 621.315.592:535

ISSN 1729-4428

У.М. Писклинець[1], В.В. Прокопів[2], І.В. Горічок[2], Н.Д. Фреїк[2]

# Точкові дефекти та їх комплекси у легованих йодом кристалах кадмій телуриду

[1]*Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна*
[2]*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: freik@pu.if.ua*

Запропоновано модель компенсації донорної дії домішки йоду у кристалах кадмій телуриду при двотемпературному відпалі в парі кадмію при різних температурах. Розраховано температурні та баричні залежності концентрацій переважаючих точкових дефектів та вільних носіїв заряду. Визначено константи рівноваги утворення комплексів дефектів заміщення з власними точковими дефектами $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^{+})^{-}$ та $DX^{-}$-центрів.

**Ключові слова:** точкові дефекти, кадмій телурид, квазіхімічні реакції

*Стаття поступила до редакції 11.01.2010; прийнята до друку 15.03.2010.*

## Вступ

Серед елементів VII групи Періодичної таблиці елементів, які використовують для легування CdTe, найбільша увага приділяється хлору, що зумовлено можливістю отримання високоомних кристалів та перспективністю його застосування для виготовлення високочутливих неохолоджуваних детекторів ядерних випромінювань [1]. Так, при легуванні кадмій телуриду галогенами атоми домішки заміщають атоми Телуру і створюють у забороненій зоні кристалів донорні рівні. Електрична дія йонізованих домішкових атомів хлору в кадмій телуриді компенсується власними акцепторними дефектами або складними домішково-дефектними комплексами [2]. Експериментально встановлено [3], що з ростом вмісту донорної домішки галогену концентрація компенсуючих акцепторів, вакансій Кадмію зростає. Однак компенсація шляхом утворення комплексів атома домішки та вакансії Кадмію відбувається тільки у кристалах легованих хлором. Вплив інших домішок елементів цієї ж групи на фізичні властивості CdTe є менш вивченим.

## I. Фізико-хімічні властивості

Експериментальні результати по з'ясуванню впливу технологічних умов відпалу в парі кадмію на концентрацію вільних носіїв заряду та дефектну підсистему легованих йодом кристалах кадмій телуриду одержані в [4]. Легування кристалів CdTe домішкою I здійснювали в процесі вирощування, шляхом додавання $CdI_2$ у вихідну шихту. У процесі напрямленої кристалізації домішка розподілялась вздовж злитку відповідно до її коефіцієнта розподілу. Для всіх зразків концентрація доданої в шихту домішки становила $[I] = 2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

Для легованих йодом кристалів кадмій телуриду характерними є вищі концентрації вільних носіїв заряду у порівнянні з нелегованим матеріалом. Характерною особливістю легованих Cl кристалів CdTe є те, що баричні залежності концентрації електронів практично не відрізняються від цих залежностей для нелегованих кристалів [4]. Для CdTe:I малі нахили ізотерм (0,17–0,20) спостерігаються при усіх технологічних факторах відпалу, що може свідчити при якісну відмінність між процесами розчинення та компенсації домішки у кристалах CdTe:Cl та CdTe:I. Так, згідно з [3, 5] ефект компенсації у кристалах CdTe з домішками йоду і хлору відрізняється. Автори [5] висловлюють припущення про можливість існування у CdTe:I не вакансійних комплексів. Відмінність дефектних структур кристалів CdTe легованих різними галогенами підтверджують і дослідження спектрів фотолюмінесценції [5].

У даній роботі на основі запропонованої квазіхімічної моделі компенсації встановлено технологічні фактори у методі двотемпературного відпалу у парі кадмію для отримання легованих йодом кристалів CdTe:I із наперед заданими фізико-хімічними властивостями для потреб

оптоелектроніки. Нами враховано крім дефектів заміщення, їх комплексів з власними точковими дефектами $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^{+})^{-}$ також і можливість утворення $DX^{-}$-центрів, визначено вид і зарядовий стан домінуючих точкових дефектів, їх комплексів.

## II. Квазіхімічний аналіз процесів дефектоутворення

Рівновагу точкових дефектів у кристалах CdTe при їх високотемпературному відпалі у парі кадмію можна описати на основі теорії Крегера такими квазіхімічними реакціями дефектоутворення [6]:

I. $0 \leftrightarrows e^{-} + h^{+}$, $K_i = np$;

II. $Cd^{V} \leftrightarrows Cd_{Cd}^{0} + V_{Te}^{2+} + 2e^{-}$, $K''_{Te,V} = [V_{Te}^{2+}]P_{Cd}^{-1}n^{2}$;

III. $Cd^{V} \leftrightarrows Cd_{i}^{2+} + 2e^{-}$, $K''_{Cd_i} = [Cd_i^{2+}]n^{2}P_{Cd}^{-1}$;

IV. $Cd_{Cd}^{0} + 2e^{-} \leftrightarrows V_{Cd}^{2-} + Cd^{V}$, $K''_{Cd} = [V_{Cd}^{2-}]P_{Cd}n^{-2}$;

V. $Cd_{Cd}^{0} + e^{-} \leftrightarrows V_{Cd}^{-} + Cd^{V}$, $K'_{Cd} = [V_{Cd}^{-}]P_{Cd}n^{-1}$;

VI. $CdTe + e^{-} \leftrightarrows Te_i^{-} + Cd^{V}$, $K'_{Te_i} = [Te_i^{-}]P_{Cd}n^{-1}$.

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

**Таблиця**

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe $K=K_0\exp(-\Delta H/kT)$ [6]

| Константи рівноваги | $K^0$ | ΔH, еВ |
|---|---|---|
| $K_i$ | 3·1040 | 1,60 |
| $K'_{Cd}$ | 8·1010 | 2,08 |
| $K''_{Cd}$ | 2·10-10 | 1,28 |
| $K''_{Cd_i}$ | 7·1058 | 2,50 |
| $K''_{Te,V}$ | 3·1052 | 1,30 |
| $K'_{Te_i}$ | 4 108 | 1,19 |

Для легованих йодом кристалів кадмій телуриду реакція утворення комплексу $\left(I_{Te}^{+}V_{Cd}^{2-}\right)^{-}$ може бути представлена у вигляді:

VII. $I_{Te}^{+} + V_{Cd}^{2-} \Leftrightarrow \left(I_{Te}^{+}V_{Cd}^{2-}\right)^{-} \equiv A^{-}$, $K_A = \dfrac{[(I_{Te}^{+}V_{Cd}^{2-})^{-}]}{[I_{Te}^{+}]\cdot[V_{Cd}^{2-}]}$.

Утворення $DX^{-}$-центру можна описати квазіхімічною реакцією:

VIII. $I_{Te}^{+} + 2e^{-} = DX^{-}$, $K_{DX^{-}} = \dfrac{[DX^{-}]}{[I_{Te}^{+}]n^{2}}$.

Рівняння матеріального балансу:

$$I_{tot} = [I_{Te}^{+}] + [A^{-}] + [DX^{-}]. \quad (1)$$

Умова електронейтральності матеріалу визначається як:

$$n + [V_{Cd}^{-}] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^{-}] + [A^{-}] + [DX^{-}] = p + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}] + [I_{Te}^{+}]. \quad (2)$$

Вирази для концентрацій власних і домішкових дефектів згідно (I-VIII) мають вигляд:

$$\begin{aligned}
&[V_{Te}^{2+}] = K''_{Te,V}P_{Cd}/n^{2};\\
&[Cd_i^{2+}] = K''_{Cd_i}P_{Cd}/n^{2};\\
&[V_{Cd}^{2-}] = K''_{Cd}n^{2}/P_{Cd};\\
&[V_{Cd}^{-}] = K'_{Cd}n/P_{Cd};\\
&[Te_i^{-}] = K'_{Te_i}n/P_{Cd};\\
&[I_{Te}^{+}] = I_{tot}/(1 + K_A K''_{Cd}P_{Cd}^{-1}n^{2} + K_{DX}n^{2});\\
&[A^{-}] = K_A K''_{Cd}I_{tot}P_{Cd}^{-1}n^{2}/(1 + K_A K''_{Cd}P_{Cd}^{-1}n^{2} + K_{DX}n^{2});\\
&[DX^{-}] = K_{DX}I_{tot}n^{2}/(1 + K_A K''_{Cd}P_{Cd}^{-1}n^{2} + K_{DX}n^{2}).
\end{aligned} \quad (3)$$

Розв'язуючи систему рівнянь для концентрацій власних і домішкових точкових дефектів (3) із рівняннями матеріального балансу (1) та повної електронейтральності (2) отримано баричні та температурні залежності концентрацій вільних носіїв заряду та точкових дефектів у монокристалах CdTe:I.

## III. Обговорення результатів

Для кристалів CdTe:I експериментальні залежності концентрації вільних носіїв заряду від технологічних факторів двотемпературного відпалу не можуть бути пояснені компенсацією домішки вакансійними комплексами типу $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^{+})^{-}$. У випадку переважання нескомпенсованих донорних дефектів $I_{Te}^{+}$ нахил баричних залежностей повинен становити 0,5, що не спостерігається експериментально (рис. 1), а тому механізм входження домішки йоду у ґратку кадмій телуриду та її компенсація відбувається за відмінним від кристалів CdTe:Cl механізмом.

Для пояснення електричних властивостей CdTe:I крім вакансійних комплексів $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^{+})^{-}$ розглядали також можливість утворення $DX^{-}$-центрів у результаті зміщення атома йоду з вузла телуру у міжвузля. $DX^{-}$-центри мають низьку енергію утворення, а тому концентрації таких дефектів у монокристалах CdTe можуть бути досить високими. Згідно [7, 8] енергія утворення $DX^{-}$-центрів становить ≈ 0,5 еВ. Модель, що враховує наявність таких дефектів дозволяє значно краще пояснити експериментальні залежності концентрації електронів від технологічних умов відпалу ніж моделі, в яких враховано тільки вакансійні комплекси. Результати розрахунків з використанням моделі $DX^{-}$-центру наведені на рисунках 1-4. Визначено константу утворення вакансійного

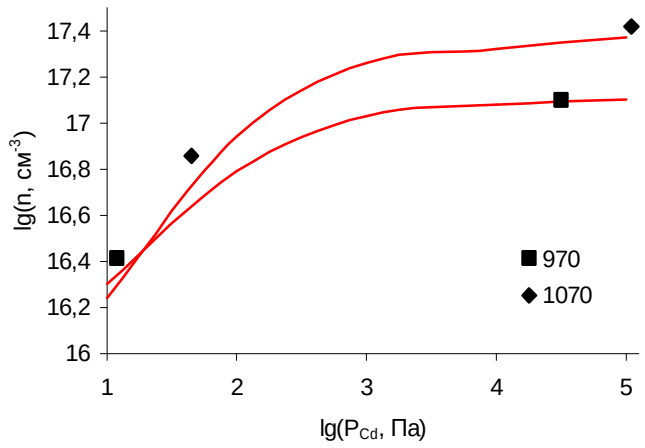


**Рис. 1.** Залежність концентрацій електронів у CdTe:I від тиску пари кадмію при двох різних температурах відпалу: 970 К та 1070 К. Точки – експеримент [4], криві – розрахунок

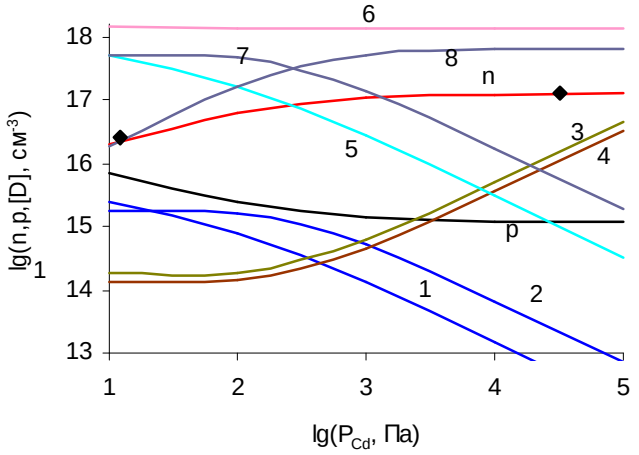


**Рис. 2.** Залежність концентрацій електронів та точкових дефектів у CdTe:I від тиску пари кадмію при температурі відпалу 970 К: 1 – $[V_{Cd}^{-}]$, 2 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 3 – $[Cd_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Te}^{2+}]$, 5 – $[Te_i^{-}]$, 6 – $[Cl_{Te}^{+}]$, 7 – $[A^{-}]$, 8 – $[DX^{-}]$. Точки – експеримент [4], криві – розрахунок

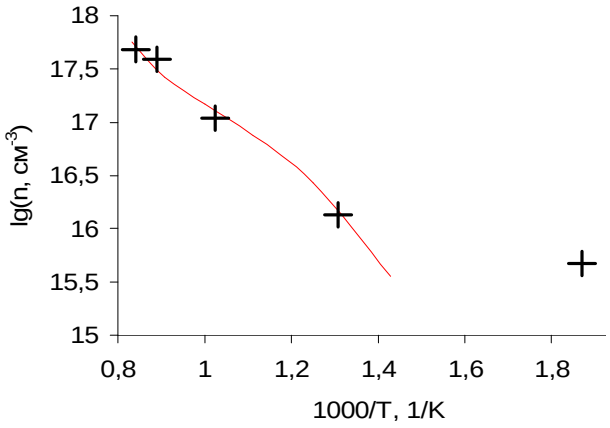


**Рис. 3.** Залежність концентрацій електронів у CdTe:I від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію. Точки – експеримент [4], криві – розрахунок

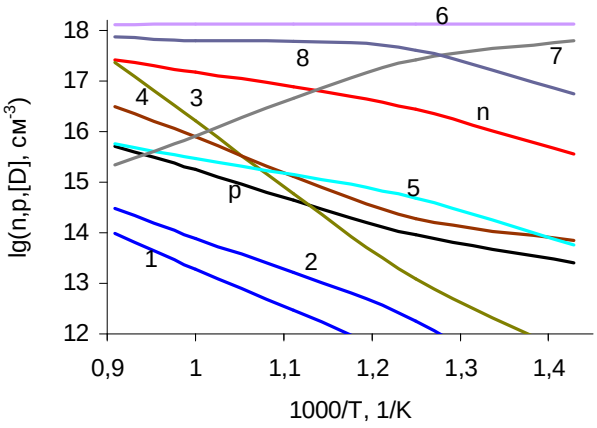


**Рис. 4.** Залежність розрахованих концентрацій електронів та точкових дефектів у CdTe:I від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію: 1 – $[V_{Cd}^{-}]$, 2 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 3 – $[Cd_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Te}^{2+}]$, 5 – $[Te_i^{-}]$, 6 – $[Cl_{Te}^{+}]$, 7 – $[A^{-}]$, 8 – $[DX^{-}]$. Точки – експеримент [4], криві – розрахунок

комплексу $K_A = 2\cdot10^{-29}\exp(2{,}5/kT)$ та константу утворення $DX^{-}$-центру $K_{DX} = 2\cdot10^{-40}\exp(1{,}0/kT)$. Кількість розчиненої домішки приймали рівною концентрації введеного йоду – $2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$. Характерною особливістю поведінки $DX^{-}$-центрів є зростання їх концентрації як з ростом температури відпалу, так і з ростом тиску пари кадмію (рис. 2, 4). Концентрації вакансійних комплексів є значно меншими, а їх ріст з ростом концентрації $I_{Te}^{+}$ є слабшим у порівнянні з $DX^{-}$-центрами. Максимальна концентрація $DX^{-}$-центрів, спостерігається при максимальному тиску пари кадмію (рис. 4). При цьому, внаслідок компенсації донорної дії неасоційованих атомів $I_{Te}^{+}$ акцепторними дефектами $DX^{-}$ концентрація електронів у CdTe:I є близькою до концентрації електронів у нелегованому матеріалі.

Безперечно факт присутності у кристалах CdTe:I значної кількості $DX^{-}$-центрів вимагає додаткових експериментальних підтверджень. Одне з пояснень цього явища може бути таким: $DX^{-}$-центри присутні і у кристалах легованих хлором та бромом, але оскільки тетраедричні радіуси цих атомів більші ніж атома Йоду, то й деформаційний внесок у енергію утворення вакансійного комплексу більший [9]. Електрична складова для всіх галогенів приблизно однакова (не враховуючи поправки на зміну міжатомних відстаней в околі атома заміщення). Незначна енергія утворення $DX^{-}$-центрів зумовлює їх більшу концентрацію порівняно з вакансійними комплексами.

## Висновки

На основі квазіхімічних рівнянь утворення власних і домішкових точкових дефектів та їх комплексів у кристалах CdTe:I отримано залежності їх концентрацій від технологічних умов двотемпературного відпалу у парі кадмію.

Для задовільного узгодження експериментальних результатів і теоретичних розрахунків запропоновано розглядати крім вакансійних комплексів $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^{+})^{-}$ також можливість утворення $DX^{-}$ -центрів.

Встановлено тип домінуючих власних точкових дефектів, що визначають електричні властивості матеріалу та визначено константи утворення акцепторного комплексу $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^{+})^{-}$ і $DX^{-}$ -центру.

***Писклинець У.М.*** – канд. хім. наук, доцент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики;
***Прокопів В.В.*** – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;
***Горічок І.В.*** – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
***Фреїк Н.Д.*** – студентка.

[1] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисик. *Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості*. К., Іван Федоров, 198 с (2000).
[2] Д.В. Корбутяк. Домішково-дефектна структура CdTe:Cl – матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання (огляд) // *УФЖ*, **44** (6), сс. 730-737 (1999).
**[3]** H. Kauppineny. Identification of cadmium vacancy complexes in CdTe(In), CdTe(Cl) and CdTe(I) by positron annihilation with core electrons // *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, pp. 5495-5505 (1997).
**[4]** П.М. Фочук. Природа точкових дефектів легованого кадмій телуриду // Дис. … докт. хім. наук: 02.00.21. – Київ, 333 с. (2006).
[5] K. Mochizuki. Growth of CdTe from Te excess solution and self-compensation of doped donor // *J. Crystal Growth*, **214/215**, pp. 9-13 (2000).
[6] P. Fochuk, R. Grill, O. Panchuk. The nature of point defects in CdTe // *J. Electron. Mater.*, **35**(6), pp.1354-1359 (2006).
[7] W. Su-Huai. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe // *Phys. Rev.*, **B66**. – pp. 1552111-15521110 (2002).
[8] W. Su-Huai. First-Principles Study of Doping Limits of CdTe // *Phys. stat. sol.*, **B 229**(1), pp. 305-310 (2002).
[9] А. Сакалас, З. Янушкявичюс. *Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях*. Вильнюс: Мокслас, 153 с (1988).

U.M. Pysklynets[1], V.V. Prokopiv[2], I.V. Gorichok[2], N.D. Freik[2]

# Point Defects and Their Complexes in Iodine-Doped Cadmium Telluride Crystals

*[1]Ivano-Frankivsk State Medical Institute, Galitska Str., 2, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*
*[2]Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

The model of compensation of donor-type action of iodine dopant in cadmium telluride crystals at two-temperature annealing in the cadmium pair for different temperatures is offered. Temperature and baric dependences of concentrations of dominant point defects and free charge carriers are calculated. Constants of equilibrium of formation of complexes of substitutional defects with own point defects $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^{+})^{-}$ and DX–centres are determined.