

PACS: 61.72. — Y, 61.72.BB, 61.72.JI  
УДК: 621.315.592:535

## ТЕРМОДИНАМІКА ДЕФЕКТНОЇ ПІДСИСТЕМИ І ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ CdTe:I

*Д. М. Фреїк, І. В. Горічок, У. М. Писклинець<sup>1</sup>, В. Ю. Потяк*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна,

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна,  
e-mail: pysklynets@pu.if.ua

### ТЕРМОДИНАМІКА ДЕФЕКТНОЇ ПІДСИСТЕМИ І ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ CdTe:I

*Д. М. Фреїк, І. В. Горічок, У. М. Писклинець, В. Ю. Потяк*

**Анотація.** Представлено термодинамічний аналіз процесів дефектоутворення в легованому йодом кадмій телуриді. Методом термодинамічних потенціалів розраховано залежності концентрації вільних носіїв заряду і переважаючих точкових дефектів у кристалах CdTe:I від технологічних параметрів двотемпературного відпалу. Встановлено тип домінуючих власних і домішкових точкових дефектів, що визначають електричні властивості матеріалу. Показано, що компенсаційна модель крім дефектів заміщення  $I_{Te}^+$ , їх комплексів з власними точковими дефектами  $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^+)^-$ ,  $(V_{Cd}^{2-}2I_{Te}^+)^0$  враховує також утворення  $Dx^-$ -центрів.

**Ключові слова:** кадмій телурид, двотемпературний відпал, електричні властивості, точкові дефекти

### THERMODYNAMICS DEFECTIVE SUBSYSTEMS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CRYSTALS CdTe:I

*D. M. Freik, I. V. Gorichok, U. M. Pysklynets, V. Yu. Potiak*

**Abstract.** Thermodynamic analysis of the defective processes in iodine-doped cadmium telluride are presented. By the thermodynamic potentials method calculated concentration according of free charge carriers and prevailing point defects in CdTe:I crystals from process parameters of two-temperature annealing. Established its own type of dominant point defects that determine electrical properties of the material. Shown that compensatory model except substitution defects  $I_{Te}^+$ , their complexes with intrinsic point defects  $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^+)^-$ ,  $(V_{Cd}^{2-}2I_{Te}^+)^0$  also considers the formation of  $Dx^-$ -centers.

**Keywords:** cadmium telluride, two-temperature annealing, electrical properties, point defects

### ТЕРМОДИНАМІКА ДЕФЕКТНОЇ ПІДСИСТЕМИ І ЕЛЕКТРИЧЕСЬКІ СВОЙСТВА КРИСТАЛІВ CdTe:I

*Д. М. Фреїк, І. В. Горічок, У. М. Писклинець, В. Ю. Потяк*

**Аннотация.** Представлен термодинамический анализ процессов дефектообразования в легированном йодом теллуриде кадмия. Методом термодинамических потенциалов рассчитаны зависимости концентрации свободных носителей заряда и преобладающих точечных

дефектов в кристаллах CdTe:I от технологических параметров двухтемпературного отжига. Установлен тип доминирующих собственных и примесных точечных дефектов, которые определяют электрические свойства материала. Показано, что компенсационная модель кроме дефектов замещения  $I_{Te}^+$ , их комплексов с собственными точечными дефектами  $(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-$ ,  $(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0$  учитывает также образование  $DX^-$ -центров

**Ключевые слова:** теллурид кадмия, двухтемпературный отжиг, электрические свойства, точечные дефекты

**Вступ**

Кристали кадмій телуриду завдяки особливим фізико-хімічним властивостям (великий атомний номер та ширина забороненої зони, можливість отримання матеріалу як n- так і p-типу провідності, широкий діапазон значень питомого опору, високе пропускання в ІЧ-області та ін.) і перспективним використанням для виготовлення ряду високоефективних приладів оптоелектроніки та детекторів іонізуючого випромінювання привертають в останній час значну увагу дослідників [1]. При цьому важливим аспектом слід вважати дослідження комплексу фізико-хімічних властивостей легованих елементами VIІ групи Періодичної таблиці кристалів CdTe.

Подібність у будові електронних оболонок атома Телуру та атомів галогенів призводить до того, що останні переважно займають вузли аніонної підґратки і перебувають у нейтральному або однократно позитивному зарядженому стані. Йонізація домішкових атомів зумовлює виникнення процесів самокомпенсації. Атоми домішки та компенсуючі їх електричну дію точкові дефекти утворюють комплекси, що зумовлено зменшенням вільної енергії такої системи. Основними комплексами у кристаллах CdTe:I вважаються акцепторний  $(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-$  та нейтральний  $(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0$  [1, 2]. Крім того висловлюються припущення про можливість існування і не вакансійних комплексів, якими по аналогії до CdTe-Cl [3–5] є  $(I_i^- I_{Te}^+)^0$  чи  $DX^-$ -центри. Утворення  $DX^-$ -центру пов'язане зі зміною симетрії ґратки в околі дефекту. Вважається, що при певних умовах атом донорної домішки, який заміщує у підґратці атом Телуру, може зміститися зі свого положення у міжвузля в напрямку (111), захопивши при цьому один електрон. У роботі [6] симетрія  $DX^-$ -центру представлена дещо інакше. Згідно з [6] атом домішки у вузлі Телуру призводить до виходу зі свого вузла сусіднього атома Кадмію у міжвуз-

ля, утворюючи при цьому систему  $(V_{Cd} I_{Te} Cd_i)$ . При певних умовах (температура, тиск, велика концентрація домішки) легуючі елементи можуть об'єднуватись між собою утворюючи багатоатомні комплекси, кластери чи преципітати.

Метою даної роботи є дослідження впливу технологічних параметрів двотемпературного відпалу в парі кадмію на процеси дефектоутворення у легованих йодом монокристалах кадмій телуриду з позицій термодинамічного підходу.

**Термодинамічний аналіз процесів дефектоутворення**

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі визначали з термодинамічної умови рівноваги в гетерогенній системі при заданих тиску Р і температурі Т — рівності хімічних потенціалів  $\mu_i$  кожного компоненту у всіх фазах системи (кристали s та газі g) [7, 8]:

$$-\mu_{V_{Cd}}^s = \mu_{Cd}^g, \mu_{Cd_i}^s = \mu_{Cd}^g, \quad (1)$$

$$-\mu_{V_{Te}}^s = \mu_{Te}^g, \mu_{Te_i}^s = \mu_{Te}^g.$$

При утворенні комплексів між домішковими атомами та власними точковими дефектами рівноважний стан визначається умовами:

$$\mu_{V_{Cd}^{2-}} + \mu_{I_{Te}^+} = \mu_{(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-}, \quad (2)$$

$$\mu_{V_{Cd}^{2-}} + 2\mu_{I_{Te}^+} = \mu_{(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0}.$$

Якщо частина домішкових атомів об'єднана в преципітати  $I_I$ , то рівноважний стан між атомами у складі преципітату та атомами у вузлах Телуру визначається з умов:

$$\mu_{I_I^0} + \mu_{V_{Te}^0} = \mu_{I_{Te}^0},$$

$$\mu_{I_I^0} + \mu_{V_{Te}^0} = \mu_{I_{Te}^+}.$$

Оскільки  $-\mu_{V_{Te}^0} = \mu_{Te}^g$ , отримуємо:

$$\mu_{I_i^0} - \mu_{I_{Te}^g} = \mu_{I_{Te}^0}, \quad (3)$$

$$\mu_{I_i^0} - \mu_{I_{Te}^g} = \mu_{I_{Te}^+}.$$

Хімічний потенціал атома у складі преципітату можна представити у вигляді:

$$\mu_{I_i} = E_{I_i} + F_{I_i}^{vib} = E_{I_i} + 3kT \ln\left(\frac{T_D}{T}\right) - kT, \quad (4)$$

де  $E_{I_i}$  — енергія атома у складі преципітату,  $F_{I_i}^{vib}$  — вільна коливна енергія атома у складі преципітату,  $T_D$  — температура Дебая,  $T$  — абсолютна температура,  $k$  — стала Больцмана.

Для визначення хімічних потенціалів дефектів у кристалі з домішкою використовували процедуру диференціювання енергії Гіббса по концентрації дефекту [8]. Відмінність між формою запису виразу енергії Гіббса для нелегованого та легованого кристала полягає у більш складній формі запису конфігураційної ентропії при наявності домішок, всі інші доданки зберігають свій вигляд [9], сумування проводять також і за дефектними комплексами:

$$G = G_0 + \sum F_D[D] + \sum F_K[K] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k), \quad (5)$$

$$F_D = E_D + F_D^{vib}, \quad F_K = E_K + F_K^{vib}.$$

Тут  $G_0$  — енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів,  $F_D$ ,  $F_K$  — вільні енергії дефекту і комплексу,  $E_D$ ,  $E_K$  — енергії утворення дефекту і комплексу,  $F_D^{vib}$ ,  $F_K^{vib}$  — вільні коливні енергії дефекту і комплексу,  $[D]$  — концентрація дефекту  $D$ ,  $[K]$  — концентрація комплексу  $K$ ,  $n$  та  $p$  — концентрації електронів та дірок,  $E_C$ ,  $E_V$  — енергії дна зони провідності та верху валентної зони,  $S_k$  — конфігураційна ентропія,  $S_n$ ,  $S_p$  — ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

Енергії утворення комплексів точкових дефектів можна представити у вигляді:

$$F_{(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-} = F_{V_{Cd}^{2-}} + F_{I_{Te}^+} + \Delta E_{(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-} + 3xkT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \quad (6)$$

$$F_{(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0} = F_{V_{Cd}^{2-}} + 2F_{I_{Te}^+} + \Delta E_{(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0} + 3xkT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right),$$

де  $F_{V_{Cd}^{2-}}$ ,  $F_{I_{Te}^+}$  — вільні енергії дефектів  $V_{Cd}^{2-}$ ,  $I_{Te}^+$ ,  $\Delta E_{(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-}$ ,  $\Delta E_{(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0}$  — енергії утворення комплексів  $(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-$ ,  $(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0$ ,  $x$  — кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з  $\omega_0$  на  $\omega$ .

Особлива складність полягає у визначенні

конфігураційної ентропії легованого кристала, яка у загальному вигляді визначається за законом Больцмана. Для кристала, в якому точкові дефекти об'єднані в комплекси у вираз для термодинамічної ймовірності буде входити також множник  $P_K$ , що враховує ентропію самого комплексу та ймовірність утворення:

$$S_k = k \ln(W) = k \ln\left(\prod_j W_j \cdot \prod_K r_K P_K\right), \quad (7)$$

де  $W_j$  — термодинамічна ймовірність  $j$ -ї підгратки,  $P_K$  — ймовірність утворення комплексу  $K$ ,  $r_K$  — виродження комплексу. Якщо у комплекс входять кілька типів дефектів з однієї чи різних підграток, то:

$$P_K = \prod_j \prod_i \left\{ \left( \frac{[D_i] + [K]}{J} \right)^{[K]} \left( 1 - \frac{[D_i] + [K]}{J} \right)^{[D_i]} \right\}, \quad (8)$$

де  $J$  — кількість вузлів підгратки.

Враховуючи, що хімічний потенціал газу визначається співвідношенням [10]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0,$$

для одноатомного газу  $Cd$  і двоатомного газу  $Te_2$  отримаємо відповідно:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2})) \quad i$$

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(h\nu / kT)) \quad , \quad (9)$$

де  $m$  — маса атома або молекули,  $I = ml^2$  — момент інерції молекули,  $l$  — відстань між ядрами молекули,  $\nu$  — внутрішня частота коливань молекули.

Для розрахунку рівноважної концентрації точкових дефектів у напівпровіднику систему рівнянь  $\pm\mu_{D_i}^s = \mu_i^g$  (кожне таке рівняння записується для всіх точкових дефектів, що присутні у кристалі) розв'язували шляхом мінімізації квадратичної функції від абсолютних величин нев'язок  $L_{MIN} = \sum (\pm\mu_{D_i}^s - \mu_i^g)^2$  з використанням методу випадкових збурень та випадковою генерацією стартових значень координат. Координатами мінімуму функції  $L_{MIN}$  будуть рівноважні значення концентрацій точкових дефектів при заданих тиску  $P$ , температурі  $T$  та концентрації введеної домішки  $I_{tot}$ .

Термодинамічні параметри точкових дефектів, що використовувалися при розрахунках наведено у [9].

### Результати та їх обговорення

Одним із способів вивчення рівноважного стану дефектів у напівпровіднику є вимірювання його високотемпературних електричних характеристик. Дослідження електричних властивостей вирощених методом Бріджмена і легованих І монокристалів CdTe проводилися в роботі [11]. Легування кристалів CdTe домішкою І здійснювали в процесі вирощування, шляхом додавання CdI<sub>2</sub> у вихідну шихту. В процесі направленої кристалізації домішка розподілялась вздовж злитку відповідно до її коефіцієнту розподілу, концентрація доданої в шихту домішки становила [I] = 2·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Результати високотемпературних вимірювань ефекту Холла показали, що для легованих йодом кристалів кадмій телуриду характерними є дещо вищі концентрації вільних носіїв заряду у порівнянні з нелегованим матеріалом.

На рис. 1, 2 представлені експериментальні та теоретично розраховані залежності концентрації вільних носіїв заряду від технологічних параметрів двотемпературного відпалу (температури відпалу T, парціального тиску пари компоненту P<sub>Cd</sub>).

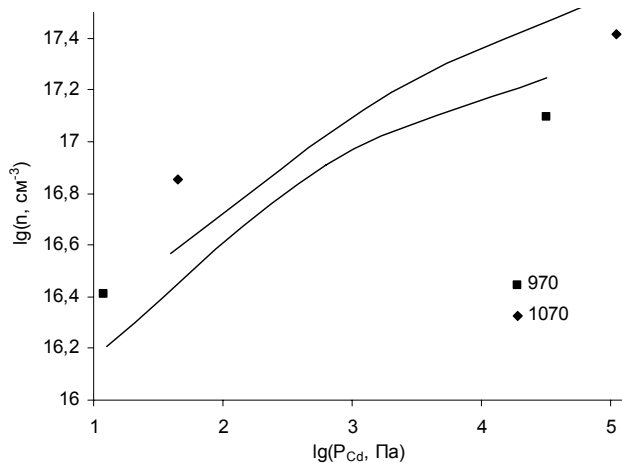


Рис. 1. Залежність концентрації електронів у кристалах CdTe:I від тиску пари кадмію для двох різних значень температур відпалу: ■ — T = 970 K, ◆ — T = 1070 K. Точки — експеримент [11], лінії — розрахунок

Для аналізу дефектного стану CdTe:I розглядали дві моделі: модель вакансійних комплексів  $(V_{Cd}^{-2}I_{Te}^{+})^{-}$ ,  $(V_{Cd}^{2-}2I_{Te}^{+})^0$  і модель із дефектами заміщення  $I_{Te}^{+}$ , їх комплексами із власними точковими дефектами  $(V_{Cd}^{-2}I_{Te}^{+})^{-}$ ,  $(V_{Cd}^{2-}2I_{Te}^{+})^0$  та DX<sup>-</sup>-центрами. Модель без DX<sup>-</sup>-центрів не дає задовільного узгодження теоретичних роз-

рахунків концентрації вільних носіїв заряду із результатами високотемпературних вимірювань ефекту Холла.

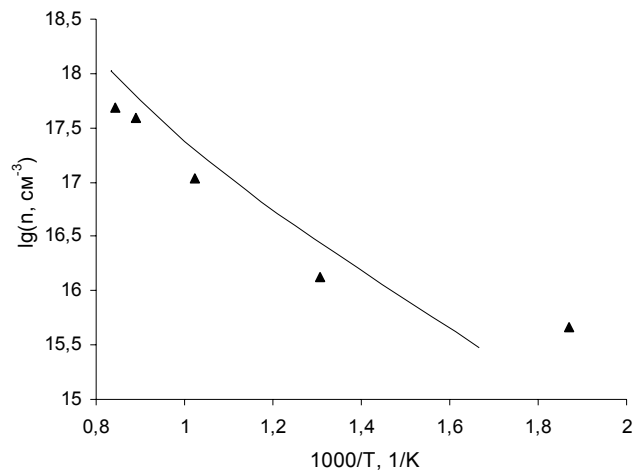


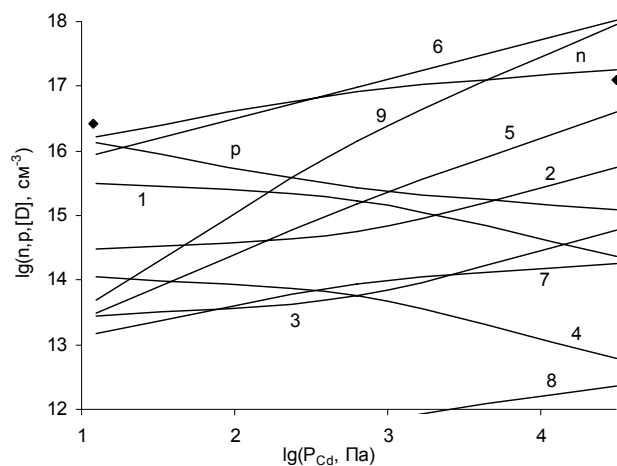
Рис. 2. Залежність концентрації вільних електронів у кристалах CdTe:I при максимальному тиску пари кадмію. Точки — експеримент [11], лінія — розрахунок

В обох моделях враховувалася можливість утворення електрично неактивних преципітатів: деяка частина атомів Йоду перебуває зв'язаною в преципітатах.

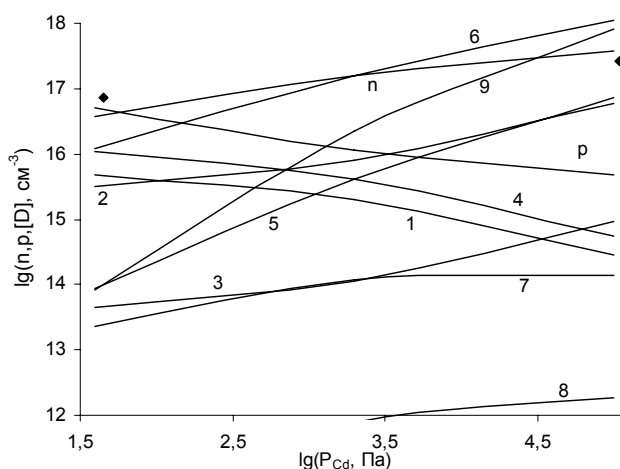
При розрахунках енергію утворення атома заміщення  $I_{Te}^{+}$  приймали рівною 0,99 eВ [6], енергію іонізації — 0,014 eВ [12], зміну частоти атомів в околі  $I_{Te}^{+}$  —  $\omega/\omega_0=1$ . Енергія утворення вакансійних комплексів  $(V_{Cd}^{-2}I_{Te}^{+})^{-}$  приймалась рівною енергії утворення такого ж комплексу за участю бромю — 0,60 eВ [13], а енергія утворення комплексу  $(V_{Cd}^{2-}2I_{Te}^{+})^0$  була розрахована за іонною моделлю — 0,96 eВ. Визначена енергія утворення DX<sup>-</sup>-центру становить 0,41 eВ, а енергія атома у складі преципітату — -1,95 eВ. Зміною частоти коливань атомів в околі комплексу та DX<sup>-</sup>-центру при температурах відпалу нехтували [14].

Як видно із рисунків теоретично визначена концентрація електронів n для моделі з DX<sup>-</sup>-центрами задовільно описує експериментальні дані у заданому діапазоні зміни технологічних факторів, що свідчить про адекватність вибраної моделі. Характер залежності концентрацій носіїв заряду зумовлений некомпенсованими домішковими та власними точковими дефектами кристалічної ґратки (рис. 3, 4). Характерною особливістю поведінки DX<sup>-</sup>-центрів є зростання їх концентрації як з ростом температури відпалу (рис. 4 — крива 9), так і з

ростом тиску пари кадмію (рис. 3 — крива 9). Концентрації вакансійних комплексів є значно меншими (рис. 3, 4 — криві 7, 8), а їх ріст з ростом концентрації  $I_{Te}^+$  є слабшим у порівнянні з  $Dx^-$ -центрами. Найбільша концентрація  $Dx^-$ -центрів спостерігається при максимальному тиску пари кадмію (рис. 4 — крива 9).



a)



b)

Рис. 3. Залежність концентрації електронів, дірок та точкових дефектів у кристалах CdTe:I від тиску пари кадмію для двох різних значень температур відпалу (а —  $T = 970$  K, б —  $T = 1070$  K): 1 —  $[V_{Cd}^{2-}]$ , 2 —  $[Cd_i^{2+}]$ , 3 —  $[V_{Te}^{2+}]$ , 4 —  $[Te_i^{2-}]$ , 5 —  $[I_{Te}^0]$ , 6 —  $[I_{Te}^+]$ , 7 —  $[(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-]$ , 8 —  $[(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0]$ , 9 —  $[(DX)^-]$ . Точки — експеримент [11], лінії — розрахунок

Згідно з результатами наших розрахунків зміни нахилів залежностей  $n(T)$  та  $n(P_{Cd})$ , які експериментально спостерігаються вдається пояснити тільки за умови врахування в моделі компенсації донорної дії домішки Йоду в кристалах кадмій телуриду крім дефектів заміщення

$I_{Te}^+$ , їх комплексів з власними точковими дефектами  $(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-$ ,  $(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0$  також  $Dx^-$ -центрів.

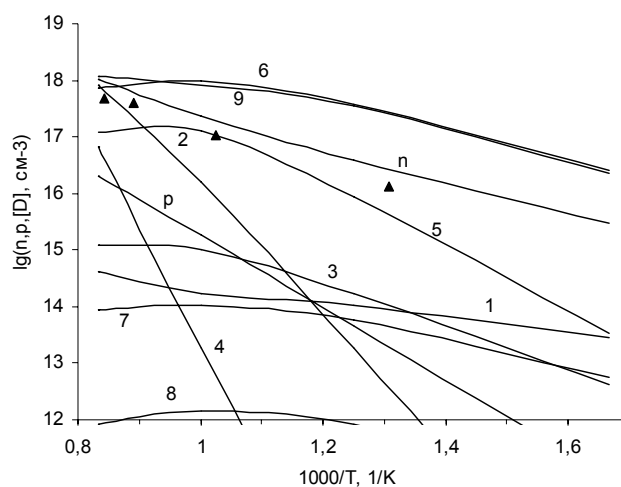


Рис. 4. Залежність концентрації електронів  $n$ , дірок  $p$  та точкових дефектів  $D$  у кристалах CdTe:I від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію: 1 —  $[V_{Cd}^{2-}]$ , 2 —  $[Cd_i^{2+}]$ , 3 —  $[V_{Te}^{2+}]$ , 4 —  $[Te_i^{2-}]$ , 5 —  $[I_{Te}^0]$ , 6 —  $[I_{Te}^+]$ , 7 —  $[(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-]$ , 8 —  $[(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0]$ , 9 —  $[(DX)^-]$ . Точки — експеримент [11], лінії — розрахунок.

### Висновки

Методами термодинамічних потенціалів та рівнянь рівноваги у гетерогенній системі «легований дефектний кристал — пара» проведено аналіз впливу умов високотемпературної обробки легovanого йодом кадмій телуриду на формування його дефектної структури та фізико-хімічних властивостей.

Показано, що легуюча дія домішки Йоду в кристалах CdTe пов'язана із дефектами заміщення  $I_{Te}^+$ , їх комплексами з власними точковими дефектами  $(V_{Cd}^{2-} I_{Te}^+)^-$ ,  $(V_{Cd}^{2-} 2I_{Te}^+)^0$ , а також  $Dx^-$ -центрами.

Визначено температурні і баричні залежності концентрацій власних та домішкових точкових дефектів, їх комплексів і вільних носіїв заряду від технологічних параметрів двотемпературного відпалу (температури відпалу  $T$ , парціального тиску пари компоненту  $P_{Cd}$ ).

## Література

1. K. Mochizuki. Growth of CdTe from Te excess solution and self-compensation of doped donor / Mochizuki K. // *Journal of Crystal Growth*. — 2000. — V. 214/215. — P. 9–13.
2. Kauppinen H. Identification of cadmium vacancy complexes in CdTe(In), CdTe(Cl) and CdTe(I) by positron annihilation with core electrons / H. Kauppinen, L. Barouxz, K. Saarineny [a. oth.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 1997. — V. 9 — P. 5495–5505.
3. T. A. Kuhn. Evidence of a deep donor in CdTe / T. A. Kuhn, W. Ossau, A. Waag [a. oth.] // *J. Crystal Growth*. — 1992. — 117. — P. 660–663.
4. R. Legros. Description of anomalous centers in chlorine doped-CdTe by a non-purely electronic model / R. Legros, Y. Marfaing R. Triboulet // *J. Phys. Chem. Solids* — 1978. — V. 39. — P. 179–184.
5. S. Lany. Density functional theory calculations establish the experimental evidence of the DX center atomic structure in CdTe / S. Lany, H. Wolf, T. Wichert // *Phys. Rev. letters*. — 2004. — V. 92, № 22. — P. 2255041–2255044.
6. W. Su-Huai. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe / W. Su-Huai, S. Zhang // *Phys. Rev.* — 2002. — V. B66. — P. 1552111–15521110.
7. С. А. Медведев. Физика и химия соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> / С. А. Медведев. — М.: Мир, 1970. — 624 с.
8. Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько — М.: Наука, 1985. — 386 с.
9. V. V. Prokopiv. Thermodynamics analysis of defects created processes in the crystals of cadmium telluride in the conditions of high temperature annealing / V. V. Prokopiv, P. M. Fochuk, I. V. Gorichok, E. V. Vergak. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. — 2009. — T.12, № 13. — P. 412–416 .
10. Ю. Б. Румер. Термодинамика, статистическая физики и кинетика / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. — М.: Наука, 1972. — 400 с.
11. П. М. Фочук. Природа точкових дефектів легованого кадмій телуриду // Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.21. — Київ, 333 с. (2006).
12. Jaesun Lee. Low-Temperature Photoluminescence Spectroscopy from Iodine-Doped CdTe Grown by Using Molecular Beam Epitaxy / Lee Jaesun // *Journal of the Korean Physical Society* — 2000. — V.36, № 3. — P. 179–181.
13. R. O. Bell. Binding energy of an electron to a three-defect-complex in CdTe / R.O Bell // *Solid State Communications* — 1975. — V.16. — P. 913–916.
14. Сакалас А. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях / А. Сакалас, З. Янушкявичюс. — Вильнюс: Мокслас, 1988. — 153 с.