

Г.Я. Гургула, Т.П. Вінтоняк, О.В. Яремійчук

Кристалохімія точкових дефектів та механізми утворення твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$

Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, e-mail: babushchak.h@gmail.com

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, визначено домінуючі точкові дефекти твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ для n- та p-типу провідності вихідних бінарних сполук CdTe і ZnTe. Розраховано залежність концентрації дефектів, вільних носіїв струму та холлівської концентрації від складу твердих розчинів.

Ключові слова: тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 07.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Інтерес науковців до твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ обумовлений двома основними причинами. По-перше, твердий розчин є найбільш перспективним матеріалом для підкладок для отримання епітаксійних гетероструктур $Cd_{1-x}Hg_xTe/CdTe$, і по-друге він має ряд переваг перед іншими напівпровідниками при використанні його в якості матеріалу для створення детекторів ядерного випромінювання [1]. Останнє обумовлене великим значенням ширини забороненої зони телуриду цинку, а також можливістю одержання матеріалу з питомим опором 10^{10} Ом·см [2].

Точкові дефекти, які визначають основні фізико-хімічні властивості матеріалу, залежить від їх термодинамічних параметрів, величини відхилення від стехіометрії, порогової енергії зміщення атомів і подальших процесів анігіляції дефектів при їх відпалі, а також від інших зовнішніх впливів [3, 4]. Природа точкових дефектів у кристалах $Cd_xZn_{1-x}Te$ носить спірний характер, зокрема, до цього часу немає єдиної думки про вид і заряд власних і домішкових точкових дефектів та їх компенсацію.

У роботі запропоновано новий кристалохімічний підхід, що стосується аналізу механізмів утворення домінуючих точкових дефектів у зазначених твердих розчинах. Помічено, що за виключенням CdTe, провідність інших сполук $A^{II}B^{VI}$ є або тільки електронного, або тільки діркового типу. Інтерес до твердих розчинів обумовлений прагненням отримувати кристали визначеного типу провідності. Можна сподіватися, що тверді розчини дозволять

отримати матеріал з точно заданими властивостями. Цинк телурид, як правило, має p-тип провідності, кадмій телурид можна отримувати як p-, так і n-типу. Контролюючи склад твердих розчинів на основі даних сполук, їх, очевидно, можна отримувати обох типів провідності одночасно.

Метою даної роботи є дослідження точкових дефектів у твердих розчинах на основі цинк та кадмій телуридів за допомогою кристалоквазіхімічних формул і розрахунок концентрації переважаючих дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму від відхилення від стехіометрії та складу твердих розчинів.

I. Точкові дефекти у твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$

У результатах роботи [5] показано, що при 899 К в системі ZnTe-CdTe утворюється неперервний ряд TP структури сфалериту. Область існування твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Te$ (x) лежить в області від 0 до 1. У роботі [6] показано, що кристали $Cd_xZn_{1-x}Te$ одержують із різним типом провідності: при малому вмісті Zn – з провідністю n-типу, а при великому – p-типу. Основними параметрами кристалів $Cd_xZn_{1-x}Te$ є параметр ґратки, який змінюється за законом $a_0 = 6,481 \cdot 10^{10} - 3,773 \cdot 10^{-11} \cdot x$ (м) [7, 8], а також ширина забороненої зони, яка має наступний характер: $E_g = 1,635 - (4,128 + 1,284 x + 0,1835 x^2) \cdot 10^{-4} T + 0,6889 x + 0,09841 x^2$ (eV) [9].

В спектрі фотолюмінесценції (ФЛ) CdTe і $Cd_{1-x}Zn_xTe$ зазвичай присутня смуга з максимумом

близько 1 еВ. Глибокий центр (або центри), пов'язаний з цією смугою, вносить вклад в самокомпенсацію кристалів [10, 11] і впливає на час життя носіїв у них [12, 13]. Цим пояснюється інтерес до нього. Цей центр проявляється також у поглинанні [14] і фотопровідності [12, 14]. Його природа остаточно не встановлена. У ряді робіт його пов'язують з двократно негативно зарядженою вакансією кадмію V_{Cd}^{2-} [15] або комплексом з її участю [10, 13, 16]. В роботі [17] виявлено, що в спектрі ФЛ $Cd_{1-x}Zn_xTe$ поблизу 1 еВ спостерігаються три смуги з енергіями в максимумі 1,145, 1,135 і 1,05 еВ. Із збільшенням x смуги 1,145 і 1,135 еВ зсуваються в короткохвильову область відповідно до збільшення ширини забороненої зони, смуга 1 еВ зсувається в область менших енергій. У роботі [18] на підставі відпалу зразків $Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te$ при різних тисках пари кадмію зроблено висновок про те, що у формуванні властивостей кристалів (ступінь самокомпенсації, фотолюмінесценція, час життя носіїв) відіграють роль вакансії цинку V_{Zn} . При обговоренні ФЛ припускалося, що положення рівнів V_{Cd} і V_{Zn} щодо валентної зони в $Cd_{1-x}Zn_xTe$ приблизно однакові і не залежать від x [17].

Типові спектри ФЛ зразків $CdTe$ і $Cd_{1-x}Zn_xTe$ до відпалу показані на рис. 1. Хоча частина смуги 1 еВ в інтегральній по спектру ФЛ була дещо різною для різних зразків однакового складу, спостерігалася тенденція до її збільшення із зростанням вмісту цинку.

Відпал при надлишкових тисках Cd зменшує концентрацію комплексів V_{Cd} – донор, відповідальних за основну смугу 1,45 еВ, але не змінює концентрацію V_{Zn} , що дають внесок у смугу 1 еВ, в результаті чого ця смуга стає переважаючою в $Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te$ при великих тисках Cd . Можна припустити, що в кристалах з меншою концентрацією Zn , менша і концентрація V_{Cd} . Тому роль їх у зразках $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при $x \leq 0,01$ незначна. Оскільки смуга 1 еВ не зміщується в короткохвильову область із збільшенням вмісту цинку в зразках (рис. 1 і робота [17]), слід зробити висновок, що вона викликається захопленням вільних дірок на рівень домішкового центру. Так як ширина забороненої зони $Cd_{1-x}Zn_xTe$ у випадку $x \leq 0,05$ при 77 К приблизно дорівнює 1,6 еВ [19, 20], рівень домішкового центру повинен бути близько $E_c - 0,6$ еВ (тобто $E_v + 1$ еВ). Таким домішковим

центром може бути як V_{Cd} , так і V_{Zn} , рівні яких важко розрізнити, так як вони близькі один до одного [17]. Зіставлення смуги ФЛ 1 еВ з V_{Cd}^{2-} (V_{Zn}^{2-}) відповідає усталеним поглядам, але суперечить роботі [17], в якій автори стверджують, що відстань рівня $V_{Cd(Zn)}^{2-}$ від валентної зони не може бути більше $\sim 0,4$ еВ. Це питання залишається остаточно не вирішеним.

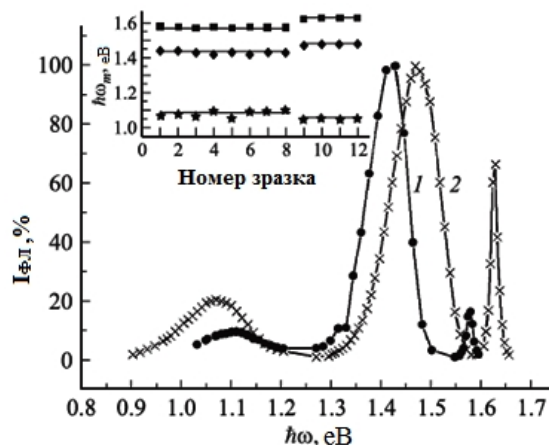


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції зразків $CdTe$ (1) і $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (2) при 77 К. На вставці — положення максимумів смуг фотолюмінесценції для двох серій зразків $CdTe$ (1-8) і $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (9-12) [18].

II. Кристалоквазіхімічний метод аналізу механізмів утворення твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$

Оскільки кристали $CdTe$ можуть бути отримані як n-, так і p-типу провідності, а $ZnTe$ тільки p-типу, можна виділити можливі два варіанти утворення твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$: n- $CdTe$ -p- $ZnTe$ (I) та p- $CdTe$ -p- $ZnTe$ (II).

Метод кристалоквазіхімії детально описаний у роботі [21]. У роботах [22], [23] запропоновано кристалоквазіхімічні формули для нестехіометричних кристалів цинк та кадмій телуридів відповідно. Згідно цього у випадку Варіанту I кристалоквазіхімічна формула утворення твердого розчину n- $CdTe$ -p- $ZnTe$ буде мати вигляд:

$$\left[Cd_{x(1-\alpha_2+\gamma_2\alpha_2)}^{x} Zn_{(1-x)(1-\beta_1)}^{x} V_{\alpha_2x(1-\gamma_2)+\beta_1(1-x)}^{//} \right]_{Me} \left[Te_{x(1-\alpha_2)+(1-\beta_1+\beta_1\gamma)(1-x)}^{x} V_{x\alpha_2(1-\xi)+\beta_1(1-\gamma)}^{**} V_{x\alpha_2\xi}^{\bullet} \right]_{Te} \\ (Cd_{\alpha_2x(1-\gamma_2)}^{**} Te_{\beta_1(1-x)(1-\gamma)}^{//})_i + \alpha_2x(2-\xi)e^j + 2\beta_1(1-x)h^{\bullet} \quad (1)$$

Тут $\alpha_2 = (0,0 - 0,15 \cdot 10^{-5})$ атомна частка Cd , визначена з області гомогенності сполуки $CdTe$ при температурі $T=1350$ К [2], $\beta_1 = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-3})$ атомна

частка телуру, визначена із області гомогенності сполуки $ZnTe$ при температурі $T = 1380$ К [2]; $\gamma_2 -$

частина атомів кадмію у власних вузлах CdTe (Cd_{Cd}^{\times}) ($0 \leq \gamma_2 \leq 1$), χ – частка атомів телуру у власних вузлах ZnTe ($0 \leq \chi \leq 1$); ξ – диспропорціонування зарядового стану вакансій телуру у CdTe ($0 \leq \xi \leq 1$); x – склад твердого розчину, e' – електрони, h^{\bullet} – дірки.

Концентрації дефектів виражаються залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{Me}^{2-}] &= A(\alpha_2 x(1-\gamma_2) + \beta_1(1-x)), \\ [V_{Te}^{2+}] &= A(\alpha_2 x(1-\xi) + \beta_1(1-\chi)), [V_{Te}^+] = A\alpha_2 \xi x, \\ [Cd_i^{2+}] &= A\alpha_2 x(1-\gamma_2), [Te_i^{2-}] = A\beta_1(1-x)(1-\chi), \\ n &= A\alpha_2 x(2-\xi), p = 2A\beta_1(1-x). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[V_{Me}^{2-}] + 2[Te_i^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + 2[Cd_i^{2+}] + p,$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = [2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + 2[Cd_i^{2+}] - 2[V_{Me}^{2-}] - 2[Te_i^{2-}]].$$

Результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів (N), вільних носіїв (n , p) та холлівської концентрації (n_H) на основі кристалоквазіхімічних формул (1) – (2) наведено на рис. 2 – 3. У твердих розчинах n -CdTe– p -ZnTe переважаючими дефектами, в залежності від складу, є одно- та двозарядні вакансії телуру (V_{Te}^+), (V_{Te}^{2+}), двозарядні міжвузлові атоми телуру (Te_i^{2-}) і двозарядні вакансії у підгратці металу (V_{Me}^{2-}). Для складів $0 < x < 0,2$ домінують такі ж дефекти як у ZnTe, а для складів $0,7 < x < 1$ переважають дефекти, притаманні CdTe. Для кристалів $Cd_xZn_{1-x}Te$ в області складів $0,3 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові як для CdTe, так і для ZnTe. Як видно з рис. 2, при малих значеннях x ($0 - 0,2$) є значною концентрація дірок (рис. 2, крива 11), тобто кристали володіють p -типом провідності. Із збільшенням (x)

відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з p - на n -тип ($x = 0,99$) і подальше зростання електронів (рис. 2, крива 10), відповідальними за які є одно- та двозарядні вакансії телуру (V_{Te}^+), (V_{Te}^{2+}) (рис. 2, криві 3, 4).

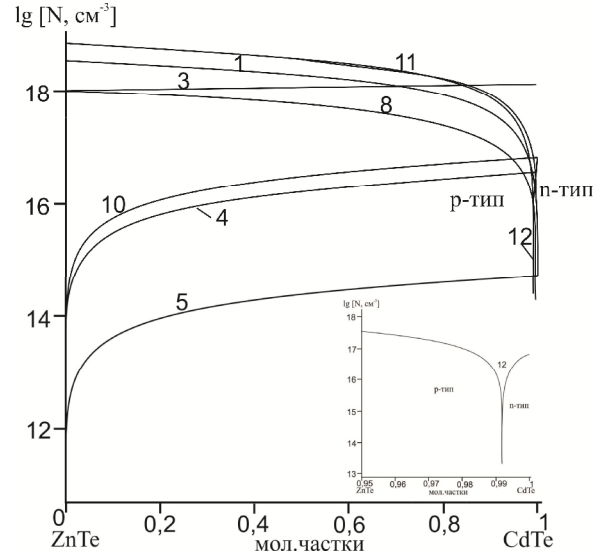
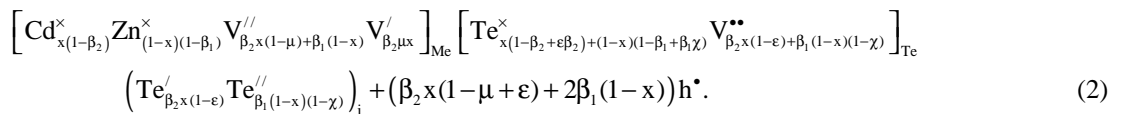


Рис. 2. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів (N): 1 – $[V_{Me}^{2-}]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[V_{Te}^+]$, 5 – $[Cd_i^{2+}]$, 8 – $[Te_i^{2-}]$, основних носіїв n (10), p (11) та холлівської концентрації n_H (12) від складу твердого розчину (x) n -CdTe – p -ZnTe ($\alpha_2 = 0,15 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\xi = 0,7$, $\gamma_2 = 0,99$, $\beta_1 = 0,12 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\chi = 0,7$).

Кристалоквазіхімічна формула для Варіанту II (p -CdTe– p -ZnTe) буде мати вигляд:



Тут $\beta_2 = (0,0 - 0,85 \cdot 10^{-5})$ атомна частка телуру, визначена із області гомогенності сполуки CdTe при температурі $T = 1350$ К [25]; ϵ – частка атомів телуру у власних вузлах Te_{Te}^{\times} ($0 \leq \epsilon \leq 1$), μ – диспропорціонування зарядового стану вакансій кадмію ($0 \leq \mu \leq 1$).

Концентрації переважаючих дефектів:

$$\begin{aligned} [V_{Me}^{2-}] &= A(\beta_2 x(1-\mu) + \beta_1(1-x)), [V_{Me}^-] = A\beta_2 \mu x, \\ [V_{Te}^{2+}] &= A(\beta_2 x(1-\epsilon) + \beta_1(1-x)(1-\chi)), \\ [Te_i^-] &= A\beta_2 x(1-\epsilon), [Te_i^{2-}] = A\beta_1(1-x)(1-\chi), \\ p &= A(\beta_2 x(1-\mu + \epsilon) + 2\beta_1(1-x)). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Me}^{2-}] + [V_{Me}^-] + [Te_i^-] + 2[Te_i^{2-}] = 2[V_{Te}^{2+}] + p,$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = [2[V_{Te}^{2+}] - 2[V_{Me}^{2-}] - [V_{Me}^-] - [Te_i^-] - 2[Te_i^{2-}]].$$

Для твердого розчину p -CdTe– p -ZnTe переважаючими є одно- та двозарядні вакансії металу (V_{Me}^-), (V_{Me}^{2-}), а також міжвузлові атоми телуру (Te_i^{2-}) (рис. 3, криві 2, 1, 8). При значеннях $x \leq 0,2$ концентрація основних дефектів відповідає їх концентрації у ZnTe, при значеннях $x > 0,7$ концентрація дефектів прямує до їх концентрації у CdTe.

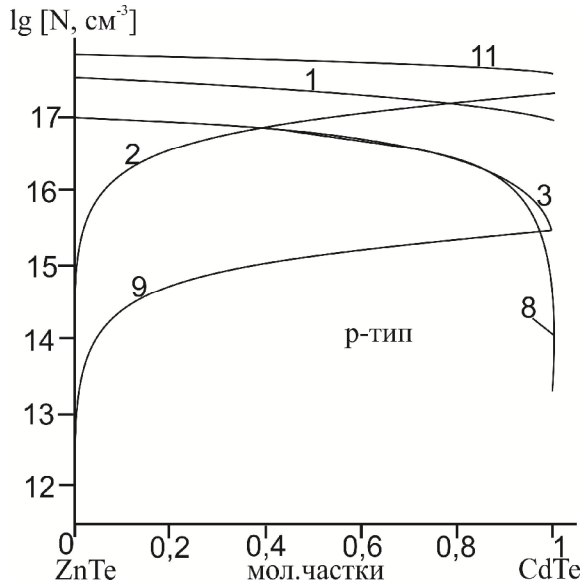


Рис. 3. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів (N): 1 – $[V_{Me}^{2-}]$, 2 – $[V_{Me}^-]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 8 – $[Te_i^{2-}]$, 9 – $[Te_i^-]$, основного носія p (11) від складу твердого розчину (x) p -CdTe– p -ZnTe ($\beta_2 = 0,85 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\mu = 0,7$, $\varepsilon = 0,99$, $\beta_1 = 0,12 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\chi = 0,7$).

Порівнюючи результати експериментальних досліджень (рис. 2), а також кристалохімічних розрахунків (рис. 2 – 3) можна стверджувати, що склади твердих розчинів серединних складів і дещо зміщених до кадмію телуриду (0,5 – 0,8) володіють найбільшим спектром точкових дефектів, які є причиною особливої поведінки спектрів пропускання та росту концентрації дефектів упаковки.

Висновки

Проаналізовано дефектну підсистему твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$, визначено концентрації точкових дефектів від хімічного складу, встановлено умови формування матеріалів із наперед заданим типом провідності та концентрацією носіїв струму.

На основі результатів експериментальних досліджень вперше розроблені кристалоквазіхімічні формули та рівняння повної електронейтральності твердих розчинів n -CdTe– p -ZnTe та p -CdTe– p -ZnTe із різним початковим відхиленням від стехіометричного складу у базових сполуках (n - і p -типу провідності). Показано, що переважаючими дефектами у твердих розчинах n -CdTe– p -ZnTe є одно- та двозарядні вакансії телуру (V_{Te}^+), (V_{Te}^{2+}), двозарядні міжвузлові атоми телуру (Te_i^{2-}) і двозарядні вакансії у підґратці металу (V_{Me}^{2-}). У p -CdTe– p -ZnTe домінують одно- та двозарядні вакансії металу (V_{Me}^-), (V_{Me}^{2-}), а також міжвузлові атоми телуру (Te_i^{2-}).

Побудовано двовимірні технологічні діаграми, що визначають хімічні склади твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ із наперед заданим типом провідності та холлівською концентрацією носіїв струму.

«Робота виконана за підтримки відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536)»

Гургула Г.Я. – кандидат хімічних наук, фахівець 1 категорії НДЦ НМ;
Вінтоняк Т.П. – аспірант;
Яремійчук О.В. – студент.

- [1] A.I. Belogorohov, L.I. Belogorohova, A.G. Belov, V.M. Lakeenkov, N.A. Smirnova, *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 33(5), 549 (1999).
- [2] N. N. Berchenko, V. E. Krevs, V. G. Sredin. *Poluprovodnikovyye tverdyie rastvoryi i ih primeneniye. Spravochnyye tablitsyi* (Voenizdat, Moskva, 1982).
- [3] J. Smith. A high temperature study of native defects in ZnTe, *J. Phys. Chem. Solids*. Pergamon Press, 32, 2201 (1971).
- [4] D. V. Korbutyak, S. V. Melnichuk, P. M. Tkachuk, *UFZh*, 44(6), 730 (1999).
- [5] A. Marbeuf, R. Druilhe, R. Tribollet, *J. Cryst. Growth*, 117(1), 10 (1992).
- [6] G. Ya. Pikus, Yu. V. Kalinichenko, N. I. Rudchenko, *Neorganicheskie materialyi*, 29(4), 752 (1992).
- [7] N.N. Berchenko., V.E. Krevs, V.G. Sredin, *Poluprovodnikovyye tverdyie rastvoryi i ih primeneniye* (Moskva, 1982).
- [8] M. Aven, and J.S. Prener (eds.), *Physics and Chemistry of II–VI Compounds* (Amsterdam: North Holland 1967).
- [9] S.I. Radautsan, A.E. Tsurkan and O.G. Maksimova. *Compound Semiconductors and its Properties* (Kishinev, Shtiintsa, 1971).
- [10] G. Mandel, *Phys. Rev. A.*, 134, 1073 (1964).
- [11] G. Mandel, F.F. Morehead, P.R. Wagner, *Phys. Rev. A.* 136, 826 (1964).
- [12] N.V. Agrinskaya, E.N. Arkadeva, V.P. Karpenko, O.A. Matveev, A.I. Terentev, *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 18, 951 (1984).
- [13] O.A. Matveev, A.I. Terent'ev, V.P. Karpenko, N.K. Zelenina, A. Fauler, M. Fiederle, K.W. Benz, *Phys. Status. Solidi B.* 229, 1073 (2002).

- [14] M.R. Lorenz, B. Segall, Phys. Lett. 7, 18 (1963).
- [15] D. Nobel, Phil. Res. Repts. 14, 361 (1959).
- [16] M.R. Lorenz, B. Segall, H.H. Woodbury, Phys. Rev. A. 134, 751 (1964).
- [17] W. Stadler, D.M. Hofman, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weigel, G. Miller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz, Phys. Rev. B, 51(10), 619 (1995).
- [18] V.E. Sedov, O.A. Matveev, A.I. Terentev, N.K. Zelenina, Fizika i tehnika poluprovodnikov. 41(9), 1051 (2007).
- [19] E.F. Gross, G.M. Grigorovich, E.V. Pozdnyakov, V.G. Seredin, L.G. Suslina, Fizika i tehnika poluprovodnikov, 12, 2913 (1970).
- [20] J.L. Reno, E.D. Jones, Phys. Rev. B, 45, 1440 (1992).
- [21] S. S. Lisnyak, Neorganicheskie materialy, 32(2), 1913 (1992).
- [22] D.M. FreYik, G.Ya. Gurgula, Visnik Priкарпатського національного університету. SerIya HImIya, 10, 33 (2010).
- [23] G.Ya. Gurgula, T.P. VIntonyak, N.D. FreYik, FIZIKA I hImIya tverdogo tIla. 15(2), 763 (2014).

G.Ya. Gurgula, T.P. Vintonyak, O.V. Yaremiychuk

Crystal-Chemistry of Point Defects and Mechanisms Formation of Solid Solutions $Cd_xZn_{1-x}Te$

*R&D Centre of Semiconductor Material Science 'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

A Crystal-formulas defined dominant point defects in solid solutions $Cd_xZn_{1-x}Te$ for n-and p-type conductivity output binary compounds ZnS and ZnTe. Dependence of the concentration of defects, free carriers and Hall concentration on the composition of the solid solutions.