

ВАКАНСІЯ КАДМІЮ ЯК ДОНОРНИЙ ТОЧКОВИЙ ДЕФЕКТ У CdTe

Розроблено новий підхід для знаходження енергетичного рівня подвійно негативно зарядженої вакансії кадмію в забороненій зоні CdTe. Він базується на результатах високотемпературних (870-1100 K) електричних вимірювань ефекту Холла кристалів CdTe, легованих In(Ga) із використанням теорії квазіхімічних реакцій Крегера у твердих тілах.

Ключові слова: кадмій телурид, вакансія кадмію, точкові дефекти, високотемпературні вимірювання, ефект Холла.

Вступ

Знання положення енергетичних рівнів різних власних точкових дефектів (ТД) у забороненій зоні CdTe важливе як для трактування результатів фізичних досліджень, так і для створення комп'ютерних моделей структури точкових дефектів. Що стосується двозарядженої вакансії кадмію V_{Cd}^{2-} , то різні дослідники використовували електричні і/чи магнітні вимірювання, щоб визначити положення цього енергетичного рівня в забороненій зоні. Так, Лоренц дає значення $E_c - 0,06$ еВ (ефект Холла, 1964 [1]), Тагучі – $E_v + 0,6$ еВ (оптичні властивості, 1983 [2]), Емануельсон $E_v + 0,47$ еВ (електронний парамагнітний резонанс EPR, 1993 [3]), Фідерле $E_v + 0,43$ еВ (спектроскопія фотоіндукованого струму PICTS, 1994 [4]), Шелес $E_v + 0,43$ еВ (спектроскопія термоелектричного ефекту TEES, термостимульовані струми TSC, 1997 [5]), Крсьманович $E_v + 0,733$ еВ (спектроскопія фотоіндукованого струму, 2000 [6]), Верстреттен $E_c - 0,20$ еВ (виміри фотопровідності, ЕПР, 2003 [7]). У цій статті нами запропоновано інший метод, який базується на результатах, одержаних з високотемпературних вимірювань електричних характеристик кристалів CdTe, сильнолегованих In(Ga) із використанням положень теорії квазіхімічних реакцій Крегера у твердих тілах.

Методика експерименту

Злитки нелегованого CdTe вирощені методом Бріджмена. Зразки ($2,5 \times 2,5 \times 15$ мм³) вирізані зі злитків, потім відшліфовані, відполіровані і протравлені. Кристали CdTe, леговані In чи Ga (вміст домішки $\sim 3 \cdot 10^{19}$ ат/см³) приготовлені шляхом повного насичення через газову фазу, ґрунтуючись на знанні температурної залежності розчинності

домішки при різних стехіометричних умовах [8]. Щоб забезпечити вимірювання високотемпературного ефекту Холла, використані шість приварених (вольфрамовий дріт) контактів. Високотемпературні експерименти *in situ* (тобто при високотемпературній рівновазі ТД) виконані в умовах максимального тиску пари Cd (P_{Cd}) при кожній температурі в інтервалі 773-1073 K [9].

Результати й обговорення

Температурна залежність концентрації електронів представлена у досліджуваному інтервалі температур прямими лініями з нахилом $\sim 0,40$ еВ для обох типів легованих кристалів (рис. 1).

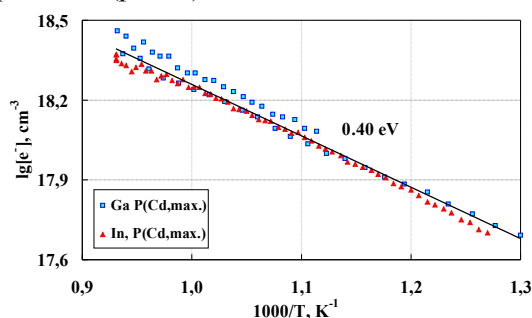


Рис. 1. Температурна залежність концентрації електронів у зразку CdTe+ $\sim 3 \cdot 10^{19}$ ат/см³ In (трикутники) чи Ga (квадрати). Тиск пари кадмію (P_{Cd}) – максимальний за кожної температури

Указана величина відтворювана у серії паралельних експериментів.

Незалежність концентрації електронів від тиску пари Cd (рис. 2) спостерігалась у всьому інтервалі досліджуваних температур (770-1070 K). Це пов'язано з тим, що концентрація електронів у обох типах легованих кристалів значно вища (більше, ніж на один порядок), ніж у нелегованому CdTe.

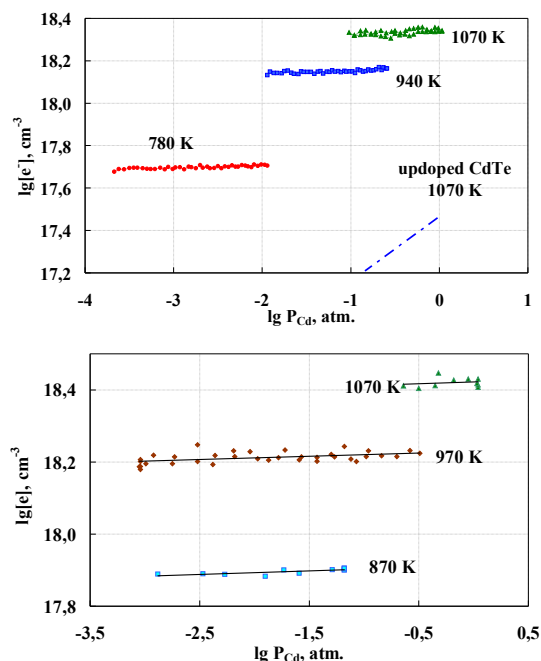


Рис 2. Тискові (P_{Cd}) залежності концентрації електронів для зразка CdTe, легованого $\sim 3 \cdot 10^{19}$ ат/см³ In (зверху) чи Ga (внизу) як функція тиску пари Cd. Пунктирна лінія – подібна залежність для нелегованого CdTe

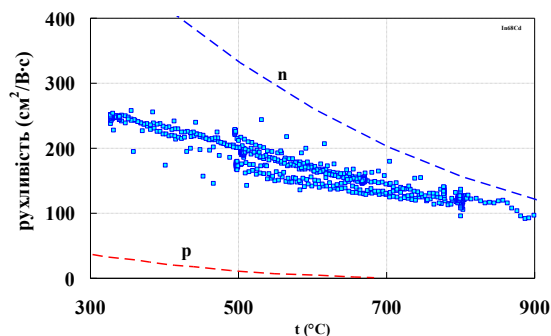


Рис. 3. Залежність рухливості носіїв заряду від температури для зразка CdTe, легованого $\sim 3 \cdot 10^{19}$ ат/см³ In. Пунктирна лінія – подібні залежності для нелегованого CdTe для електронів (n) і дірок (p)

У ході всіх експериментів кристали CdTe, насичені індієм чи галієм, володіли n-типом провідності (рис. 3). Однак величини рухливості електронів були менші порівняно з нелегованим CdTe (рис. 3, верхня пунктирна лінія) внаслідок високого вмісту домішки у ґратці кристалу.

На рис. 1 деякі точки при нижчих температурах випадають з лінії солідуса (понижена розчинність In у CdTe при нижчих температурах [8]). Це означає, що навіть при різних кількостях розчиненої домішки (нижче $3 \cdot 10^{19}$ ат/см³) електричні властивості кристалів незначно відрізняються, однак

нахил залежності концентрації електронів від зворотної температури ідентичний. Це засвідчує, що достатня концентрація домішки (близько $\sim (1-3) \cdot 10^{19}$ ат/см³) In не впливає на згаданий нахил.

При високих температурах присутні у кристалах донори In_{Cd}^+ частково вільні, частково в асоціатах $(In_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-$ (це твердження стосується також домішки Ga). Виникає запитання: який донорний ТД забезпечує приріст концентрації електронів при зростанні температури? Спробуємо проаналізувати.

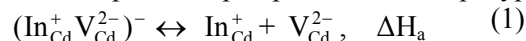
Для нашої ситуації апроксимоване рівняння електронейтральності має вигляд:

$$[e^-] = [In_{Cd}^+] - [A^-],$$

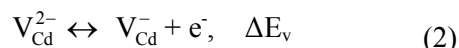
де під $[A^-]$ мається на увазі $[(In_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-]$.

У зразках CdTe, легованих In при експериментальних температурних умовах домінують наступні точкові дефекти (ТД): заряджені вакансії Cd - V_{Cd}^- і V_{Cd}^{2-} , ізолюваний ТД In_{Cd}^+ , а також асоціат $A^- \equiv (In_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-$.

Оскільки інші (неосновні) ТД не можуть діяти як донори, генерація електронів у зону провідності може бути забезпечена, ймовірно, винятково ТД V_{Cd}^{2-} через такі послідовні реакції при зростанні температури



та іонізацією V_{Cd}^{2-} за реакцією:



Зазначимо, що проходження реакції (1) не змінює електронний баланс у кристалі, а лише реакція (2).

Закон діючих мас для реакцій (1)-(2):

$$\frac{[In_{Cd}^+][V_{Cd}^{2-}]}{[A^-]} = B_1 \exp\left(-\frac{\Delta H_A}{kT}\right) \quad (3)$$

$$\frac{[e^-][V_{Cd}^-]}{[V_{Cd}^{2-}]} = B_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{kT}\right) \quad (4)$$

$$\frac{[In_{Cd}^+][V_{Cd}^-][e^-]}{[A^-]} = B_1 B_2 \exp\left(-\frac{\Delta H_A + \Delta E_v}{kT}\right) \quad (5)$$

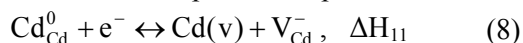
Беручи до уваги рівняння матеріального балансу $[In_{Cd}^+] + [A^-] = [In_{tot}]$, рівняння (5) набуде вигляду:

$$[V_{Cd}^-][e^-] = \left(\frac{[In_{tot}]}{[In_{Cd}^+]} - 1 \right) \times \times B_1 B_2 \exp\left(-\frac{\Delta H_A + \Delta E_v}{kT}\right) \quad (6)$$

Концентрацію V_{Cd}^- розрахуємо як

$$[V_{Cd}^-] = \frac{K_{11}[e^-]}{P_{Cd}} \quad (7)$$

де K_{11} – константа рівноваги реакції



$$K_{11} = B_3 \exp\left(-\frac{\Delta H_{11}}{kT}\right) \quad (9)$$

де ΔH_{11} – ентальпія реакції (8) [11].

Температурна залежність тиску пари Cd описується співвідношенням [12]

$$P_{Cd} = B_4 \left(-\frac{H(Cd)}{kT} \right) \quad (10)$$

Об'єднавши (6), (7), (9) і (10), отримаємо:

$$[e^-] = [B \left(\frac{[In_{tot}]}{[In_{Cd}^+]} - 1 \right)]^{1/2} \times \times \exp\left(-\frac{\Delta H_A + \Delta E_v - \Delta H_{11} + H(Cd)}{2kT}\right), \quad (11)$$

$$\text{де } B = \frac{B_1 B_2 B_4}{B_3}$$

Хоча B і $\left(\frac{[In_{tot}]}{[In_{Cd}^+]} - 1 \right)$ деякою мірою залежать

від температури, приймаємо за грубе наближення, що вираз у дужках від температури практично не залежить. У результаті для загального процесу енергії активації отримаємо:

$$E_a = \frac{\Delta H_A + \Delta E_v - \Delta H_{11} + H(Cd)}{2}, \quad (\text{eV}) \quad (12)$$

Звідки може бути отримана енергія іонізації

ΔE_v донора V_{Cd}^{2-} :

$$\Delta E_v = 2E_a - \Delta H_A + \Delta H_{11} - H(Cd) \quad (13)$$

Величина ΔE_v була розрахована з використанням таких даних: $\Delta H_A = 0,92$ eV [10], $\Delta H_{11} = 2,08$ eV [1,4], $H(Cd) = 1,05$ eV [2].

Однак єдину експериментальну величину E_a (0,4 eV) потрібно обговорити. Адже, нахил лінії залежності $\lg[e^-] - 10^3/T$ дає тільки оцінку результатів, оскільки не бере до уваги, що $[e^-]$ у компенсованому донором матеріалі пропорційна $T^{3/2} \exp(-\Delta E_v/kT)$. Оскільки в нашому випадку $[e^-] \approx B^{1/2} \exp(-\Delta E_v/kT)$, залежність $\lg[e^-]$ (який пропорційний $T^{3/4}$) від $10^3/T$ дає нормальний нахил, що відповідає 0,34 eV. У результаті $E_a = 0,34$ eV.

Остаточне обчислення, використовуючи (13), дає (eV):

$$\Delta E_v = 2 \times 0,34 - 0,92 + 2,08 - 1,05 = 0,79 \quad (14)$$

Отже, донорний рівень V_{Cd}^{2-} розташований на 0,79 eV нижче дна зони провідності в забороненій зоні CdTe.

Одержана величина ΔE_v виглядає задовільною, якщо прийняти, що при підвищенні концентрації легуючої домішки донорні атоми не суттєво взаємодіють один з одним, щоб сформувати донорну смугу в забороненій зоні. Інше необхідне припущення – відсутність значних можливих зміщень компонентів асоціатів A^- що може вплинути на ентальпію утворення цих асоціатів і, як наслідок, на величину ΔE_v . Якщо ці припущення відповідають реальності, то ми отримаємо величину ΔE_v , яка видається достатньо обґрунтованою.

Висновки

У сильно легуваних In та Ga кристалах CdTe точковий дефект V_{Cd}^{2-} є єдиним потенційним донором, що забезпечує зростання концентрації електронів із підвищенням температури в інтервалі 773-1070 К. Запропоновано новий метод розрахунку положення енергетичного рівня V_{Cd}^{2-} в забороненій зоні CdTe, використовуючи як результати високотемпературних електричних вимірювань, так і теорію квазіхімічних реакцій Крегера в твердих тілах. У результаті обчислена енергія іонізації власного донора V_{Cd}^{2-} становить 0,79 eV. Отже, положення донорного енергетичного рівня вакансії кадмію V_{Cd}^{2-} в забороненій зоні CdTe – на 0,79 eV нижче дна зони провідності ($E_c - 0,79$ eV).

Подяка

Ця робота частково підтримувалась Українським науково-технічним центром (проект P406) спільно з Департаментом енергетики США.

Список літератури:

1. Lorenz M.R., Segall B., Woodbury H.H. Some properties of a double acceptor center in CdTe // Phys Rev. – V.134. – №3a. – 1964. – P. 751-760.
2. Taguchi T., Ray B. Point defects in II-VI compounds // Progr. Cryst. Growth Charact. – V.6. – №2. – 1983. – P.103-162.
3. Emanuelsson P. and Omeling P., Meyer B.K.,

- Wienecke M. and Schenk. Identification of the cadmium vacancy in CdTe by electron paramagnetic resonance // *Phys. Rev. B.* – V.47. – №23. – 1993. – P. 15578-15580.
4. Fiederle M., Ebling D., Eiche C., Hoffman D.M., Salk M., Stadler W., Benz K.W., Meyer B.K. Comparison of CdTe, $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ and $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ crystals: application for g - and X-ray detectors // *J. Cryst. Growth.* – V.138. – Iss.1. – 1994. – P. 529-534.
5. Szeles C., Shan Y.Y., Lynn K.G., Moodenbaugh A.R. Trapping properties of cadmium vacancies in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ // *Phys.Rev.* – V.55. – №11. – 1997. – P. 6945-6949.
6. Krsmanovic N., Lynn K.G., Weber M.H., Tjossem R., Gessmann Th. Electrical compensation in CdTe and $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ by intrinsic defects // *Phys. Rev.* – V.62. – №24. – 2000. – P. 279-282.
7. Verstraeten D., Longeaud C., Mahmoud A.B., H.J. von Bardeleben, Lannay J.C., Viraphong O., Lemaire Ph.C. A combined EPR and modulated photocurrent study of native defects in Bridgman grown vanadium doped cadmium telluride: the case of tellurium antisite // *Semicond. Sci. Technol.* – V.18. – 2003. – P.919-926.
8. Panchuk O., Fochuk P., Cadmium Telluride and related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nanostructures, Crystal Growth, Surfaces and Applications, Editors Robert Triboulet and Paul Siffert // Elsevier Science: Amsterdam-Oxford. – V.1. – 2010. P.327-337.
9. Fochuk P., Grill R., Nakonechnyi I., Kopach O., Panchuk O., Verzhak Ye., Belas E., Bolotnikov A. E., Yang G. and James R. B. Effect of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}$ Crystals Annealing on Their High-temperature Electrical Properties // *IEEE. Trans. Nucl. Sci.* – 2011. – V.58 – P. 2346-2351.
10. Fochuk P., Korovyanko O., Panchuk O. High-temperature point defect equilibrium in CdTe modeling // *J. Cryst. Growth.* – V.197. – Iss.3 – 1999. – P.603-606.
11. Handbook of Chemistry and Physics. 89th. Taylor and Francis Group, LLC – 2009. – P.1656.
12. Zanio K. Cadmium telluride // *Semiconductors and semimetals.* – V.13. – 1978. – P.234.

Summary

Fochuk P.M., Nykonyuk Ye. S., Panchuk O.E., Solodin S.V.

CADMIUM VACANCY AS A DONOR POINT DEFECT IN THE CdTe

A new approach for assessing the energetic level of the double negatively charged cadmium vacancy in the CdTe gap is analyzed in this article. It is based on high temperature (870-1100 K) electrical measurement's results in heavily In/Ga-doped CdTe crystals by use Kröger's theory of quasichemical reactions in imperfect crystals. It was revealed that the slope of the electron concentration versus temperature (in range 870-1100 K) was equal to 0.4 eV. The slope was explained an electron loss by double negatively charged cadmium vacancy into conduction band. Taking into account this value we calculated 0.79 eV ionization energy of V_{Cd}^{2-} donor. Thus locating the V_{Cd}^{2-} donor energetic level at E_c -0.79 eV in the CdTe gap.