

УДК: 621.315.592:535.

ТЕРМОДИНАМІКА ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ КАДМІЙ ТЕЛУРИДУ (ОГЛЯД)

Д. М. Фреїк, І. В. Горічок

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;
76025, м. Івано-Франківськ, Шевченка, 57;
тел. +380 (342) 59-60-82, e-mail: goritchok@rambler.ru*

Наведено аналіз основних типів власних точкових дефектів у кристалах телуриду кадмію та їх енергетичних параметрів – енергії утворення, енергії іонізації, зміни частоти коливань атомів в околі дефектів. Встановлено, що відсутність однозначних експериментальних та теоретичних даних про дефектну підсистему є основною причиною існуючої невизначеності під час інтерпретації фізико-хімічних властивостей кадмій телуриду.

***Ключові слова:** фізико-хімічні властивості телуриду кадмію, кристал, точкові дефекти, енергія утворення, енергія іонізації.*

Вступ

I. Фізико-хімічні властивості монокристалів кадмій телуриду.

II. Синтез та вирощування монокристалів.

III. Моделі дефектної підсистеми кристалів.

IV. Термодинамічні параметри точкових дефектів.

IV.1. Енергія утворення дефектів

IV.2. Енергії іонізації дефектів

IV.3. Зміна частоти коливань в околі дефекту.

V. Обговорення результатів досліджень

Висновки

Література

Вступ. Кадмію телурид – широкозонний напівпровідник групи A^2B^6 , який використовується як активний елемент у детекторах іонізуючого випромінювання, пасивних та активних елементах нелінійної оптики та оптоелектроніки, в якості підкладки для осадження тонких плівок $Cd_xZn_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$. З метою створення матеріалу з наперед заданими та відтворюваними властивостями необхідний контроль точкових дефектів як у процесі його синтезу, так і наступної обробки, оскільки саме вони визначають основні фізико-хімічні властивості.

Незважаючи на значну кількість робіт, в яких досліджувалась структура точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду, залишається нерозв'язаним повною мірою питання про домінуючі їх види та енергетичні параметри. Пряме експериментальне дослідження точкових дефектів пов'язане з певними труднощами, і значна частина інформації про точкові дефекти, отримана з експерименту, є непрямую і неоднозначною. Проте, наявність такої інформації має велике практичне значення,

оскільки шляхом моделювання дефектної структури кристалів можна прогнозувати властивості матеріалу залежно від умов його отримання та обробки.

Таким чином, завдання щодо визначення природи точкових дефектів, керування їх типом і концентрацією та їх зв'язку з технологічними чинниками є актуальною проблемою матеріалознавства кадмій телуриду. У пропонованому огляді зроблено спробу дати відповідь на поставлені запитання.

1. Фізико-хімічні властивості монокристалів кадмій телуриду

Кадмію телурид кристалізується в структурі цинкової обманки [1]. Область існування CdTe асиметрична, максимальна температура плавлення сполуки відповідає нестехіометричному складу з надлишком телуру і становить $T_m = 1365 \text{ K}$ (рис.1) [2-8]. Стехіометричний CdTe має точку плавлення дещо нижчу T_m . Для температур менших 1000 K більша частина області гомогенності сполуки лежить на боці надлишку Cd, а для температур, вищих 1000 K – зміщується в бік Te (рис.1).

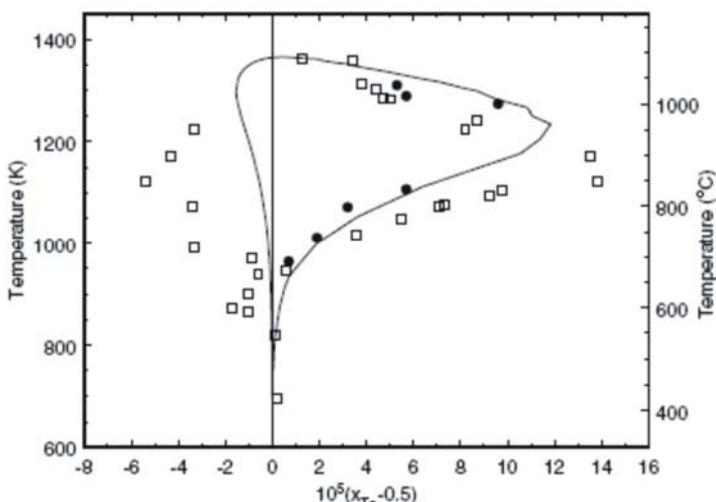


Рис. 1. T - X проекція фазової діаграми CdTe. Крива – розрахунок [23], точки експеримент. (● – [9], □ – [12])

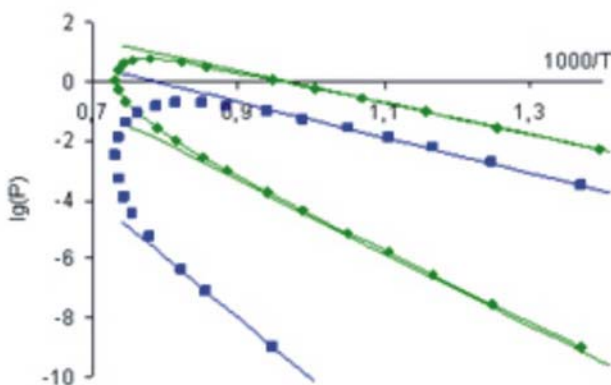


Рис. 2. P - T проекція фазової діаграми CdTe [11-12]

Елементи Cd та Te є відносно легкоплавкими ($T_{пл}(Cd) = 590,9$ К, $T_{пл}(Te) = 719$ К). Кадмій в газовій фазі завжди є моноатомним, а теллур, за температур нижчих температури плавлення, в парі утворює переважно двоатомні молекули [14]. Молекул CdTe у парі виявити не вдалось [1].

Тиски парів компонентів (рис. 2) рівні:

$$\lg P_{Cd}^{max} = 5,152 - \frac{5342}{T}, \quad \lg P_{Cd}^{min} = 7,707 - \frac{12297}{T},$$

$$\lg P_{Te_2}^{max} = 4,7614 - \frac{6034,4}{T}, \quad \lg P_{Te_2}^{min} = 10,715 - \frac{20802}{T}.$$

Парціальні тиски компонентів Cd і Te₂ пов'язані між собою константою рівноваги реакції:

$$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te}, \quad \text{або} \quad K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}.$$

Температурні залежності констант рівноваги K_p за даними різних авторів наведені у таблиці.

Табл. 1. Значення констант рівноваги реакції.

Константа	Числове значення $\lg(K_p)$	Література
$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te}$	$- 29587/T + 19,047$	[1]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$- 36202/T + 24,958$	[2]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$- 15314,2/T + 10,0877$	[11-12]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$- 34609/T + 22,659$	[13]

Розрахунок *ab initio* зонної структури кристалів CdTe проведено з використанням методу псевдопотенціалу у наближенні LDA (апроксимація локальної густини) вказує на те, що краї головних зон (мінімум зони провідності і максимум валентної зони) розміщені при $k=0$ (рис.3) [16]. Слід зауважити, що використання для розрахунків базису, в який включено *d*-електрони, дозволяє отримувати теоретичні параметри (стала ґратки, ефективні маси електронів, та ін.), які добре узгоджуються з експериментально визначеними [16-17].

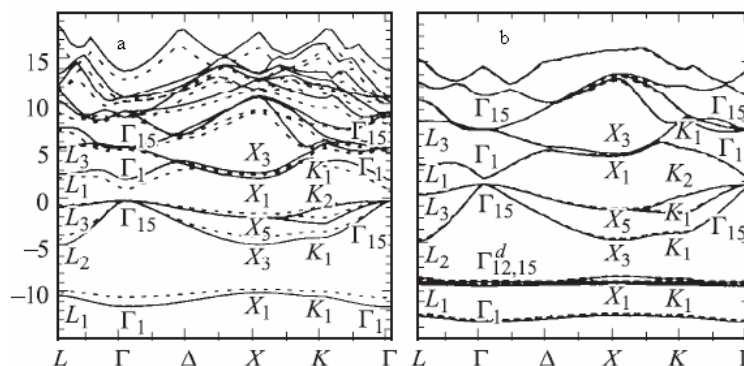


Рис. 3. Зонний спектр CdTe без врахування *d*-електронів (а) та з врахуванням *d*-електронів (б). Штрихові лінії відповідають розрахунку проведеному з використанням емпіричного значення сталої ґратки, суцільні – з використанням теоретично розрахованої сталої ґратки [16]

Ширина забороненої зони телуриду кадмію зростає зі зменшенням температури ($E_g = 1,622 - 3,5 \cdot 10^{-4}T - 1,1 \cdot 10^{-7}T^2 - [2]$,

$$E_g = 1,5976 - 6,09 \cdot 10^{-4}T / (T + 255) - [18], E_g = 1,65 - 5,35 \cdot 10^{-4}T - [19]).$$

Величина спін-орбітального розщеплення валентної зони становить 0,93 еВ [17], 0,9 еВ [20].

Ефективна маса електронів у зоні провідності за різними даними становить $0,13m_0$ [2], $0,11m_0$ [2], $0,096m_0$ [2], $0,096m_0$ [19], $0,090m_0$ [20], $0,096m_0$ [21]. Для дірок ефективні маси становлять $0,41m_0$ [2], $0,63m_0$ [2], $0,11m_0$ (легкі дірки)[20], $0,4m_0$ (важкі дірки)[20].

Характеристичні температури для акустичних та оптичних фононів для CdTe були визначені у роботі [22] ($\theta_{TA} = 69 K$, $\theta_{LA} = 144 K$, $\theta_{TO} = 200 K$, $\theta_{LO} = 220 K$).

Провідність матеріалу, рухливість носіїв та їх концентрація [23], енергії випромінювальних переходів [27-28] та інші електричні і оптичні властивості CdTe виявляють сильну залежність від хімічного складу та дефектної структури кристалу (рис. 4-5), формування якої можна ефективно контролювати в процесі післяростової високотемпературної обробки. Встановлено, що за кімнатних та нижчих температур переважачим механізмом розсіювання є розсіювання на іонізованих центрах, а за вищих температур – на оптичних фононах [21, 23, 25-26].

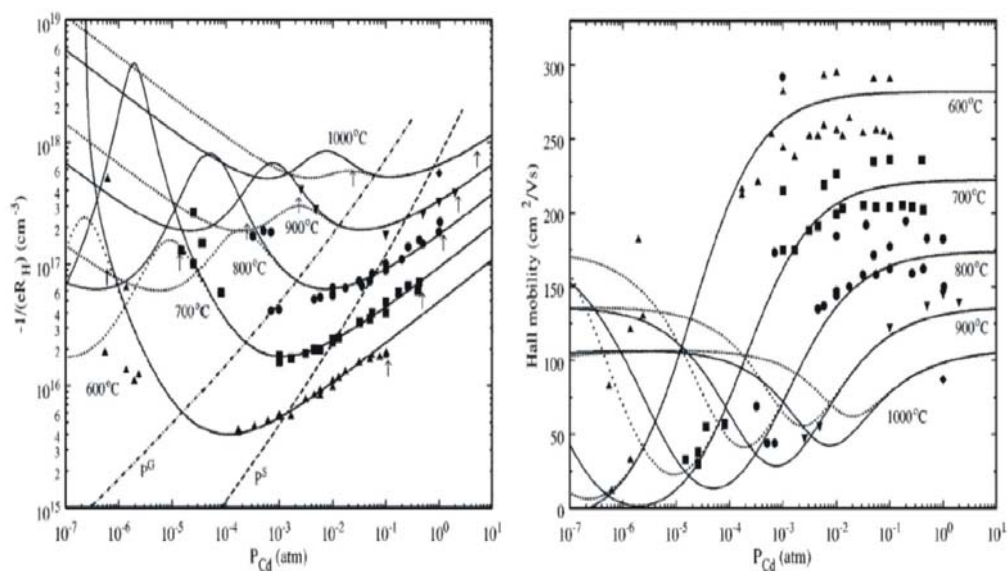


Рис. 4. Залежність холівської концентрації (а) та холівської рухливості (б) від тиску пари кадмію при двотемпературному відпалі при різних температурах відпалу. Точки – експеримент, суцільна та штрихована лінія – моделювання, з врахуванням різних значень енергії іонізації антиструктурного дефекту Te_{Cd} [23]

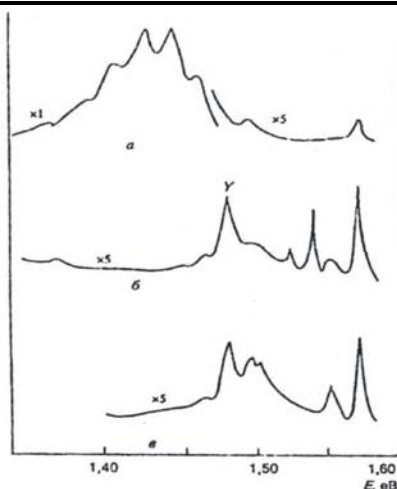


Рис. 5. Спектр фотолюмінесценції полікристалічного CdTe в околі 1,45 eV: а – відразу після вирощування з вихідних компонент Cd і Te, що пройшли один цикл очистки; б – після відпалу вирощеного матеріалу в атмосфері Cd протягом 48 год; в – відразу після вирощування з вихідних матеріалів Cd і Te, що пройшли три цикли очистки [28]

2. Синтез та вирощування монокристалів

Найбільш продуктивним методом вирощування кадмій телуриду є метод Бріджмена [19-36]. Синтез телуриду кадмію проводять у кварцових ампулах шляхом сплавлення елементів кадмію та телуру. Кварцові ампули перед завантаженням промивають гарячим розчином лугу (24 год.), та $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3). Для зменшення взаємодії матеріалу з стінками ампули останню графітують.

Для гомогенізації ампулу з компонентами декілька годин витримують за $T \approx 773 \text{ K}$, після чого температуру збільшують до величини, трохи вищої від $T_{\text{пл}}$. Після витримки розплаву здійснюють спрямовану кристалізацію з швидкістю $\approx 3 \text{ мм/год.}$ (рис.6). Градієнт температури в зоні кристалізації становить приблизно 10 град/см.

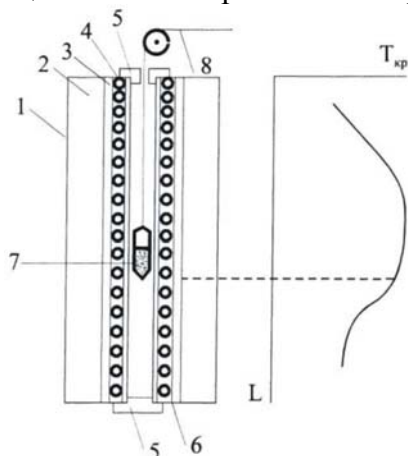


Рис. 6. Схематичне зображення конструкції печі для вирощування кристалів методом Бріджмена і її температурний профіль: 1 – кожух; 2 – азбестова теплоізоляція; 3 – екран; 4 – нагрівник; 5 – заглушки; 6 – керамічна трубка; 7 – ампула; 8 – механізм переміщення

З метою ефективного керування типом провідності і величиною концентрації носіїв струму, проводять термічний відпал отриманих монокристалів за методикою двотемпературного відпалу.

Техніка проведення двотемпературного відпалу схематично зображена на рис. 7. Відпал зразків проводиться у вакуумованих ампулах в двозонній печі, де одна зона забезпечує температуру монокристала, а друга – температуру компонента (Cd чи Te).

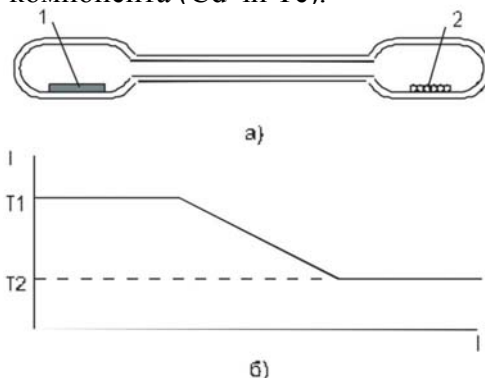


Рис. 7. Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 – кристали CdTe; 2 – компоненти Te (Cd)

3. Моделі дефектної підсистеми кристалів

Оскільки більшість експериментів, що проводяться з метою визначення типу чи параметрів точкових дефектів (ФЛ, ЕПР, ЕХ та ін.), не дають підстав для однозначних висновків про дефектну структуру кристалів, методи моделювання дефектної структури широко використовуються для пояснення та прогнозування структурно чутливих властивостей кристалів.

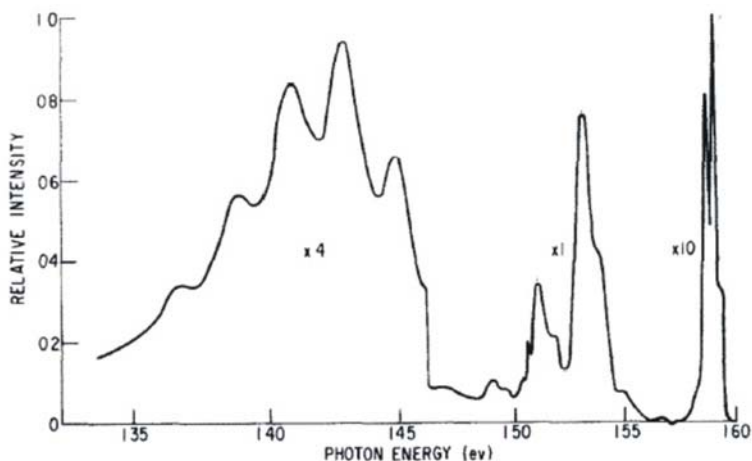


Рис. 8. Спектр фотолюмінесценції кристалів CdTe при температурі 20 К [37]

Дослідження оптичних властивостей кристалів [37-39] дали змогу виявити у кристалах випромінювальні переходи, кількість яких перевищує число можливих власних точкових дефектів, і сильно залежить від умов отримання та обробки матеріалу (рис. 8-9). Тому під час моделю-

вання дефектної структури виникає проблема вибору домінуючих дефектів, які визначають властивості матеріалу. Різними авторами для інтерпретації експериментальних даних отриманих з вимірювань ефекту Холла та оптичних вимірювань, використовуються моделі, що враховують або всі можливі види точкових дефектів (вакансії, міжвузлові та антиструктурні атоми аніонів та катіонів) [24], або тільки деякі з них [23], які, на думку авторів, є переважаючими.

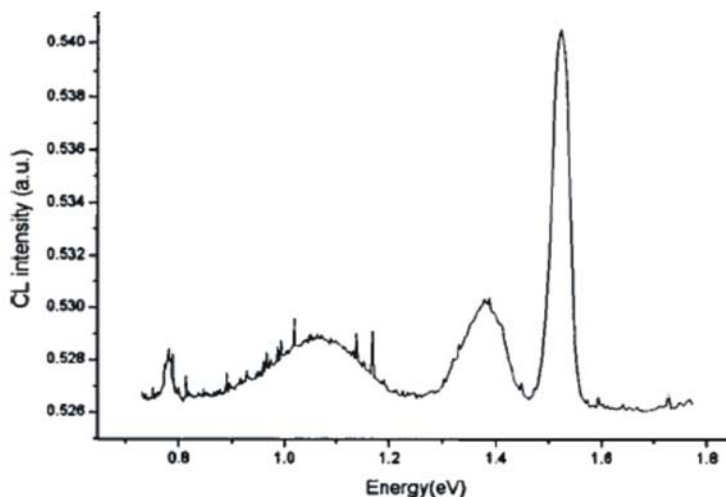


Рис. 9. Спектри катодолумінесценції кристалів CdTe з різними концентраціями дефектів [38]

При цьому більшість моделей задовільно пояснюють електричні властивості кристалів, а в окремих випадках [6, 23] вдається навіть якісно та кількісно правильно описати межі області гомогенності сполуки (рис. 1). Проте дефектні структури, отримані з розрахунків за різними моделями, іноді значно відрізняються між собою (рис. 10).

У роботах, де досліджується природа домінуючих точкових дефектів у насиченому кадмієм телуриді кадмію [2, 40-52], думки про домінуючі точкові дефекти неоднозначні.

Наприклад, згідно з [47-50] у цій області домінуючим є Cd_i за всіх температур відпалу, тоді як у [42-46] автори вважають, що домінуючим є Cd_i за температур $T > 900 K$ та V_{Te} – за нижчих.

Більш складним є питання про домінуючі дефекти у матеріалі насиченому телуром. Частково це зумовлено відсутністю достатньої кількості надійних експериментів у цій області, що пов'язано з агресивним середовищем пари телуру.

Згідно з [43-46] у матеріалі, насиченому телуром, домінуючі дефекти є акцепторами (вакансія кадмію або міжвузловий атом телуру), тоді як згідно з [47-52] на роль домінуючого дефекту пропонується антиструктурний телур Te_{Cd} . У [41, 56] було встановлено, що за високого тиску пари телуру провідність не залежить від парціального тиску пари телуру, що, на думку авторів, свідчить про домішкову провідність у цій області тиску компоненту ($[Na] 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [41], $[Si] \approx 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [56]).

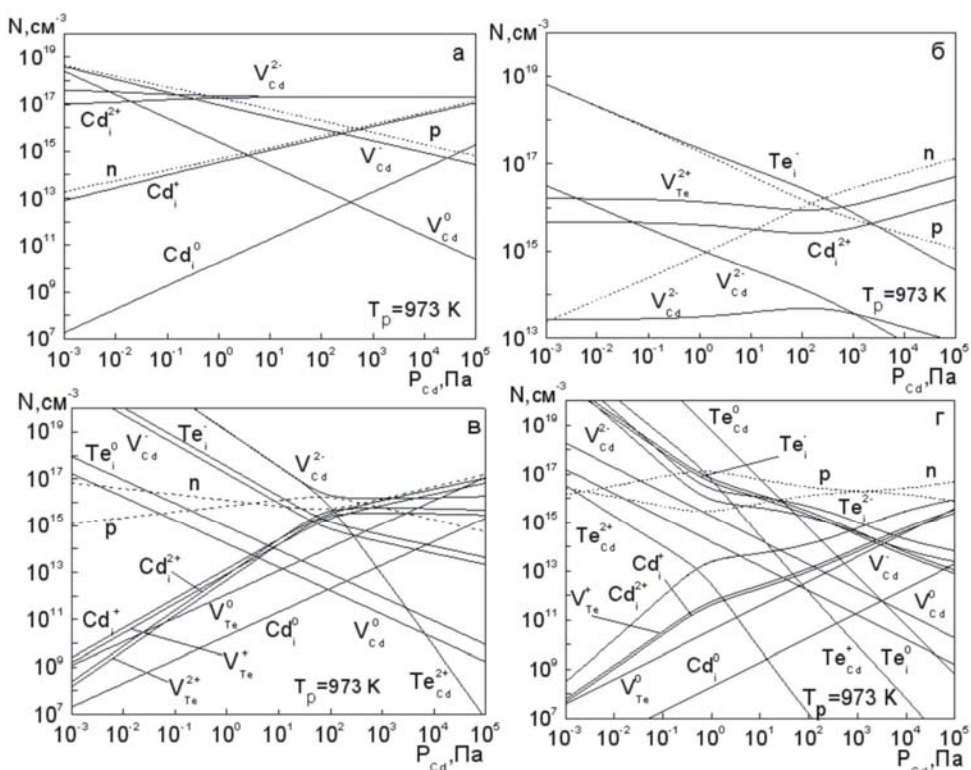


Рис. 10. Залежність концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду від парціального тиску пари кадмію при температурі 973 K [53] (розрахунок проведений з використанням моделей та констант запропонованих у [55] (а), [43](б), [54](в, г))

4. Термодинамічні параметри точкових дефектів

4.1. Енергія утворення дефектів

Енергія утворення дефектів є важливим параметром структури дефектів, що дає змогу визначати імовірний тип домінуючих дефектів і оцінити його концентрацію в залежності від технологічних умов обробки кристалу. Але часто числове значення енергії утворення залежить від методу його визначення.

У [2] з аналізу експериментальних даних було отримано ентальпії утворення міжвузлового атома кадмію ($\Delta H = -0,83 \text{ eV}$), вакансії кадмію ($\Delta H = 3,20 \text{ eV}$) та френкелівського дефекту у катіонній підгратці ($\Delta H = 2,37 \text{ eV}$).

В роботі [43], з огляду на те, що за високих температур домінує один тип дефектів, експериментально визначено ентальпію його утворення: $\Delta H \approx 2,1 \text{ eV}$. На думку авторів, домінуючим дефектом з такою ентальпією утворення є міжвузловий атом кадмію.

Варто зауважити, що у [2] і [43] при визначенні ентальпій утворення дефектів використовували теорію квазіхімічних рівнянь дефектоутворення та апроксимаційну формулу для констант рівноваги у вигляді [55]

$$K = K^0 \cdot \exp(-\Delta H^0 / kT), \quad (1)$$

де K^{0*} і ΔH^{0*} не залежать від температури і є ефективним значенням цих величин. Тому, використовуючи формулу (1), необхідно враховувати, що отримані значення будуть не істинними, а ефективними [55], а їх використання для розрахунків в інших моделях може виявитись некоректним.

Константи K^0 та ентальпії ΔH отримані іншими авторами наведено у табл.2.

Табл. 2. Термодинамічні параметри ($K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$) квазіхімічних рівнянь дефектоутворення в CdTe

№	Рівняння та відповідні константи рівноваги	[42]		[6]		[56]		[24]	
		K_0	$\Delta H, eB$	S/k	$\Delta H, eB$	K_0	$\Delta H, eB$	K_0	$\Delta H, eB$
1	$Cd(v) \rightleftharpoons Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$7,78 \cdot 10^{57}$	1,47	-19,85	1,07	$3 \cdot 10^{57}$	1,3	$9,36 \cdot 10^{59}$	2,35
2	$Cd_i \square Cd_i^+ + e^-$			-5,04	0,14				
3	$Cd(z) \square Cd_i$			-36,18	-0,84	$1 \cdot 10^{10}$	-0,95		
4	$Cd(z) \square Cd_i^+ + e^-$			-41,22	-0,70	$1 \cdot 10^{30}$	-0,81		
5	$Cd(v) \rightleftharpoons Cd_i^{2+} + 2e^-$	$6,16 \cdot 10^{61}$	2,28	-10,87	2,28	$7 \cdot 10^{63}$	2,5	$9,57 \cdot 10^{61}$	2,21
6	$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \rightleftharpoons Cd(v) + V_{Cd}^{2-}$	$2,40 \cdot 10^{-14}$	0,88	19,69	0,88	$2 \cdot 10^{-15}$	1,28	$3,44 \cdot 10^{-14}$	0,89
7	$Cd_{Cd}^0 + e^- \rightleftharpoons Cd(v) + V_{Cd}^-$	$9,8 \cdot 10^7$	2,08	11,98	1,54	$8 \cdot 10^5$	2,08		
8	$CdTe + e^- \rightleftharpoons Cd(v) + Te_i^-$	$3,95 \cdot 10^3$	1,19	8,28	1,19	$2 \cdot 10^3$	1,00		
9	$CdTe \rightleftharpoons Cd(v) + Te_i^0$	$2,75 \cdot 10^3$	3,6	7,84	2,83			$2,86 \cdot 10^{20}$	2,17
10	$0 \rightleftharpoons V_{Cd} + V_{Te}$			27,1	1,9				
11	$0 \rightleftharpoons V_{Cd}^{2-} + V_{Te}^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{44}$	2,35	-1,57	2,35			$3,22 \cdot 10^{46}$	3,25
12	$Cd_{Cd} \square Cd_i + V_{Cd}$			-18,75	2,10				
13	$Cd_{Cd} \square Cd_i^+ + V_{Cd}^-$			-17,29	1,04				
14	$Cd_{Cd}^0 \rightleftharpoons Cd_i^{2+} + V_{Cd}^{2-}$	$1,86 \cdot 10^{48}$	3,16	8,81	3,76			$3,29 \cdot 10^{48}$	3,1
15	$0 \rightleftharpoons e^- + h^+$	$6,8 \cdot 10^{42}$	1,92	-3,47	1,60	$3 \cdot 10^{40}$	1,60	$2,52 \cdot 10^{42}$	1,96
16	$V_{Cd} + Cd(z) = Cd_{Cd}$			13,64	-2,44	$5 \cdot 10^{27}$	-3,31		
17	$V_{Cd}^- \square V_{Cd} + e^-$			-6,50	1,20				
18	$V_{Cd}^{2-} \rightleftharpoons V_{Cd}^{1-} + e^-$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	0,66	-7,71	0,66				
19	$Te_i^0 \rightleftharpoons Te_i^- + h^+$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	0,275	-3,04	0,28				
20	$CdTe \rightleftharpoons Cd(v) + \frac{1}{2} Te_2(v)$	$5,7 \cdot 10^9$	2,98						
21	$\frac{1}{2} Te_2(v) \rightleftharpoons Te(v)$	5,39	1,18						
22	$CdTe \rightleftharpoons Cd(v) + Te(v)$	$3,06 \cdot 10^{12}$	4,16						

У роботах [59-60] розрахунок ентальпій утворення вакансій металу та халькогену проводили з використанням термодинамічних параметрів матеріалу без використання теорії квазіхімічних реакцій дефектоутво-

рення. Отримані числові значення становлять: $\Delta H(V_{Cd}) = 1,08 \text{ eV}$, $\Delta H(V_{Te}) = 2,03 \text{ eV}$.

Подібним методом енергії утворення вакансій кадмію та телуру визначені також у роботах [61-62]: $\Delta H(V_{Cd}) = 2,32 \text{ eV}$ [61], $3,00 \text{ eV}$ [62] та $\Delta H(V_{Te}) = 2,32 \text{ eV}$ [61], $1,70 \text{ eV}$ [62]. У [61] були визначені також енергії утворення антиструктурних дефектів – $\Delta H(Te_{Cd}) = 0,98 \text{ eV}$ та $\Delta H(Cd_{Te}) = 0,98 \text{ eV}$.

Ab initio розрахунок енергії утворення дефектів виконано у роботах [63-65, 19, 66-71] (табл. 3).

Табл. 3. *Ab initio* розрахунок [19, 71, 63] енергій утворення (в *eV*) нейтральних дефектів (Два значення для міжвузлових атомів відповідають різним тетраедричним оточенням – аніонне, катіонне)

Література	V_{Cd}	Cd_i	V_{Te}	Te_i	Te_{Cd}	Cd_{Te}
[19]	3,44	1,10; 0,76	5,56	0,85; 1,48	1,72	
[71]	4,7			1,45; 2,63	2,52	
[63]	2,67	2,26; 2,04	3,24	3,41; 3,52	3,70	3,92

У [63-65] розрахунок проводили на базисі плоских хвиль з використанням наближення LDA. В розрахунок разом з s та p включалися 4d орбіталі атомів. Інтегрування проводили не по всій зоні Бріллюена, а тільки у десяти спеціальних точках. Кристал моделювався 32-атомною періодичною коміркою, в центр якої поміщали дефект. Енергія дефекту визначалась як різниця між енергією 32-атомної комірки без дефекту та енергією комірки з дефектом у центрі. Використані у ході розрахунку наближення зумовлюють виникнення похибки під час визначення енергії утворення дефекту, що становить $0,2 \text{ eV}$ [63].

У [19] для розрахунку використовували базис, побудований на атомних хвильових функціях з $l \leq 5$. Для кращого відтворення розподілу електронної густини у просторі між ядрами додатково до базису додавали атомні хвильові функції центровані між ядрами. Як і у [63], кристал моделювався 32-атомною періодичною коміркою. Інтегрування проводили у 14 точках зони Бріллюена. У випадку утворення дефекту враховували релаксацію першої та другої координаційної сфери навколо дефекту.

У роботах [8, 23, 24, 47-51] енергії утворення нейтральних точкових дефектів використовувались як варіаційні параметри, і були визначені такі числові значення, які дозволяють якнайкраще описати експериментальні залежності холівської концентрації носіїв від технологічних параметрів двотемпературного відпалу. (Часто автори визначали суму $E + U^{vib}$, де U^{vib} – коливна енергія дефекту. В більшості робіт її значення приймають рівним $0,26 \text{ eV}$, що відповідає енергії осцилятора з трьома ступенями вільності при 1000 K) (табл.4).

У [72] енергію утворення вакансій у сполуках A_2B_6 було розраховано модифікованим методом РМХ (розширений метод Хюкеля), запропонованим у [73-75]. Електронна структура вакансії визначається відповідно до моделі дефектної молекули. В базис такої дефектної мо-

лекули включено валентні s - та p -орбіталі, які у тетраедричних напівпровідниках утворюють sp^3 -гібридизовані атомні орбіталі.

Табл. 4. Енергії утворення E та вібраційні ентропії S^{vib} нейтральних дефектів [2, 23-24, 47]

	V_{Cd}	Cd_i	V_{Te}	Te_i	Te_{Cd}
[24]	$E+U^{vib}=3,84 \text{ eB}$ $S^{vib}=-13,05k$	$E+U^{vib}=1,97 \text{ eB}$ $S^{vib}=38,46k$	$E+U^{vib}=1,41 \text{ eB}$ $S^{vib}=33,83k$	$E+U^{vib}=1,97 \text{ eB}$ $S^{vib}=-38,54k$	$E+U^{vib}=-0,81 \text{ eB}$ $S^{vib}=-23,71k$
[23]	$E=3,75 \text{ eB}$ $U^{vib}=-0,26 \text{ eB}$ $S^{vib}=-6,4k$	$E=0,76 \text{ eB};$ $1,09 \text{ eB}$ $U^{vib}=0,26 \text{ eB}$ $S^{vib}=13,9k$			$E=6,1 (6,2) \text{ eB}$ $U^{vib}=-0,52 \text{ eB}$ $S^{vib}=-6,5k$
[47]	$E=3,84 \text{ eB}$ $U^{vib}=-0,26 \text{ eB}$ $S^{vib}=-8,9k$	$E=0,90 \text{ eB};$ $1,10 \text{ eB}$ $U^{vib}=0,26 \text{ eB}$ $S^{vib}=16,4k$			$E=6,3 \text{ eB}$ $U^{vib}=-0,52 \text{ eB}$ $S^{vib}=-5,6k$
[8]	$E=3,75 \text{ eB}$	$E=0,76 \text{ eB};$ $1,09 \text{ eB}$			$E=3,3 \text{ eB}$

У [72] енергію утворення вакансій у сполуках A_2B_6 було розраховано модифікованим методом РМХ (розширений метод Хюкеля), запропонованим у [73-75]. Електронна структура вакансії визначається відповідно до моделі дефектної молекули. В базис такої дефектної молекули включено валентні s - та p -орбіталі, які у тетраедричних напівпровідниках утворюють sp^3 -гібридизовані атомні орбіталі.

Результати розрахунків, проведених на основі методу РМХ, а також результати розрахунків, отриманих іншими авторами та експериментальні дані, наведено у таблиці 5.

Табл. 5. Ентальпії утворення вакансій металу V_A та халькогену V_B у сполуках A_2B_6

Сполука	Ентальпія, H_{V_A}, eB		Ентальпія, H_{V_B}, eB		Ентальпія, $H_{V_A} + H_{V_B}, \text{eB}$			
	*	[61]	*	[61]	*	[61]	[55]	Експеримент
ZnS	5,65	2,87	4,33	2,53	9,98	5,30	$3,4 \pm 1,2$ $5,77$	4[55]
ZnSe	4,48	2,56	3,23	2,56	7,71	5,12		$5,9$ [61] $3,1$ [61]
ZnTe	4,08	2,12	2,81	2,64	6,89	4,76		
CdS	5,22	3,01	4,00	2,14	9,22	5,15	4,0	
CdTe	3,65	2,32	2,54	2,32	5,19	4,64		$2,9$ [61] $3,7$ [61]

* – значення, отримані в даній роботі

4.2. Енергії іонізації дефектів

Енергія іонізації дефектів є одним з найважливіших параметрів, що визначає електричні, фотоелектричні, оптичні та інші властивості напівпровідникових сполук. Природа рівнів досліджується в набагато меншій кількості робіт і у багатьох випадках має наближений характер.

У роботах [76, 19, 63, 78] положення енергетичних рівнів дефектів розраховано ab initio (табл.6.). Як і можна було очікувати, з огляду на

точність квантовомеханічних методів отримані значення енергій іонізації відрізняються між собою іноді більш, ніж удвічі.

Табл. 6. *Ab initio* розрахунок [63, 19, 76, 78] енергій іонізації дефектів

Дефект	[63]		[19]		[76]		[78]	
	ε_1, eV	ε_2, eV	ε_1, eV	ε_2, eV	ε_1, eV	ε_2, eV	ε_1, eV	ε_2, eV
V_{Cd}	$E_v+0,13$	$E_v+0,21$	$E_v+0,2$	$E_v+0,8$				
V_{Te}		$E_c-0,71$	$E_c-0,4$	$E_c-0,5$	$E_c-0,38$	$E_c-0,84$		
$Te_i(a)$		$E_v+0,57$						
$Te_i(c)$		$E_v+0,57$					$E_v+0,95$	
$Cd_i(a)$		$E_c-0,45$	E_c-0	$E_c-0,2$				
$Cd_i(c)$		$E_c-0,45$						
Cd_{Te}		$E_c-0,10$						
Te_{Cd}	$E_c-0,34$	$E_c-0,59$	E_c-0	$E_c-0,4$				

Експериментальне визначення енергій іонізації пов'язане з вибором моделей домінуючих точкових дефектів, що часто призводить до неоднозначних висновків [38].

У значеннях енергій йонізації міжвузлового атома кадмію, запропонованих різними авторами, великих розбіжностей нема. Рівні $\varepsilon_1=E_c-(0,02[2], 0,016[81], 0,015[82])$ та $\varepsilon_2=E_c-(0,17[83])$, що спостерігаються у матеріалі, приписуються авторами відповідно першому та другому зарядовому стану міжвузлового атома кадмію. Розрахунок [19] дає приблизно такі ж результати (табл.6).

Для вакансії телуру є кілька варіантів розташування енергетичних рівнів у забороненій зоні. Згідно з [42] та [99] вакансія телуру створює мілкі донорні рівні ($\varepsilon_1=E_c-0,035 eV$ [42], $\varepsilon_1=E_c-0,04 eV$ [99]). Але у роботах [81, 83, 61, 38] автори вважають, що вакансії телуру створюють глибокі донорні рівні ($\varepsilon_1=E_c-0,15 eV$ [61]; $\varepsilon_2=E_c-(0,34[83], 0,43[81], 0,60[81], 0,60[61], 1,10[38]) eV$). При теоретичних розрахунках [19, 63, 76] отримано результати, які також вказують на те, що рівні іонізації V_{Te} є глибокими (табл.6).

У роботах [84-86], опираючись на експериментальні дані (в основному ЕПР), авторами робиться висновок, що перший рівень вакансії телуру розміщений поблизу валентної зони – $E_v+0.2 eV$, а другий – у валентній зоні. Проте, у [8] висловлюється сумнів щодо такої інтерпретації сигналів ЕПР. Натомість зроблено припущення, що такий рівень скоріш може належати антиструктурному дефекту Te_{Cd}^{2+} . Зокрема під час моделювання у [8] вважали, що антиструктурні дефекти Te_{Cd} створюють у забороненій зоні кристалу глибокі донорні рівні з енергіями $\varepsilon_1=E_c-1,44 eV$ та $\varepsilon_2=E_c-1,60 eV$, і при цьому отримали хорошу збіжність між теоретичними та експериментально визначеними холівськими концентраціями.

Глибокі донорні рівні ($E_c - 0,75 eV$), що можуть належати антиструктурному телуру, спостерігали також у [87, 88, 89]. Проте, у всіх цих роботах досліджувались леговані кристали ([87] – $CdTe-Ga$, [88] – $CdTe-V$, [89] – $CdTe-C1$), а тому зафіксований рівень може бути пов'язаний з домішкою.

У роботі [90] автори вказують на присутність у кристалах CdTe, насичених телуrom доного рівня $E_c-(0,56-0,58) \text{ eV}$, що, на думку авторів, також може належати антиструктурному дефекту. Оскільки однозначно зарядовий стан цього рівня невідомий, то він може бути або першим або другим енергетичним рівнем дефекту у забороненій зоні. Якщо цей зарядовий рівень перший, то другим може бути рівень визначений у роботі [89] – $E_c-0,75 \text{ eV}$, що також авторами приписується антиструктурному дефекту. Якщо ж вважати рівень $E_c-(0,56-0,58) \text{ eV}$ створеним двократно іонізованим дефектом, то його значення з точністю до 0,01 eV збігається з розрахунковими даними для Te_{Cd} [63-65] ($\varepsilon_1=E_c-0,34 \text{ eV}$ та $\varepsilon_2=E_c-0,59 \text{ eV}$) (табл. 6).

За даними [63-65] глибоким донором може бути також антиструктурний кадмій Cd_{Te}^{2+} , який створює у забороненій зоні рівень $E_c-0,1 \text{ eV}$. Ці енергії іонізації є близькими до згадуваних у огляді [99] $E_c-0,06 \text{ eV}$ та $E_c-0,08 \text{ eV}$, які також приписують цьому дефекту. Проте достатньо надійні експериментальні дані, які б підтвердили присутність у кристалі цього дефекту відсутні. У роботі [91] навіть наводяться дані, згідно з якими CdTe є акцептором з рівнем $E_v+0,1 \text{ eV}$.

На думку деяких авторів [19, 63, 38], глибокі донорні рівні можуть також створювати міжвузлові атоми кадмію, найближчими сусідами яких є атоми кадмію (мілкі ж рівні створюють міжвузлові атоми кадмію, найближчими сусідами яких є атоми телуру). Так, виявлений у [38] донорний рівень $E_c-0,64 \text{ eV}$ автори приписують Cd_i^{2+} .

Для вакансії кадмію енергія першого рівня іонізації за даними різних авторів становить $E_v+(0,05[82], 0,069[92], 0,062[93], 0,055[94], 0,05[95]) \text{ eV}$ або $E_v+(0,13[63], 0,20[19], 0,15[42], 0,30[61]) \text{ eV}$. Експериментально спостережуваний рівень $E_v+(\approx 0,06) \text{ eV}$ є одним з найінтенсивніших в нелегованому та легованому донорними домішками матеріалі, через що автори пов'язують його з першим зарядовим станом катіонної вакансії, яка найчастіше розглядається як компенсуючий дефект. Рівень $E_v+(\approx 0,15) \text{ eV}$ також часто експериментально спостерігається [2, 42, 38], однак не у всіх зразках і з меншою інтенсивністю. Даний рівень у деяких роботах, зокрема [42, 57], приписується першому зарядовому стану міжвузлового атома телуру.

Енергія іонізації другого електрона вакансії кадмію становить $E_v+(0,90[2], 0,90[61], 0,735[96], 0,76[38], 0,80[19], 0,20[63]) \text{ eV}$.

Однак дослідження спектрів фото-ЕПР [84-86] приводять до висновку, що рівень V_{Cd}^{2-} не може бути розміщений вище, аніж $0,47 \text{ eV}$ від стелі валентної зони. Це припущення може бути справедливим, особливо якщо звернути увагу на роботу [83], автори якої вважають, що один з спостережуваних рівнів ($E_v+0,86 \text{ eV}$), який часто є домінуючим у матеріалі, і здебільшого ідентифіковується як другий зарядовий стан вакансії кадмію, належить дислокації. Експериментально рівні $E_v+(\approx 0,4) \text{ eV}$ спостерігалась також у роботах [89, 38].

Глибоким подвійним акцептором згідно [63-65] може бути і міжвузловий атом телуру: $E_v+0,57 \text{ eV}$ [63], $E_v+0,583 \text{ eV}$ [97], $E_c-0,06 \text{ eV}$ [42]. Рівень $E_v+0,57 \text{ eV}$ експериментально спостерігали також у [98], але висновків про те, якому дефекту він належить, автори не роблять. Проте у деяких роботах міжвузловий атом телуру вважають нейтральним [61], чи навіть донорним дефектом [91].

Оскільки кількість експериментально виявлених акцепторних рівнів набагато більша за кількість можливих типів простих дефектів, то у [61] для ідентифікації акцепторних дефектів використано припущення про можливість утворення комплексів точкових дефектів. Порівняння даних (рис.11) з наведеними вище літературними даними свідчить, що експериментально спостережувані рівні дійсно можуть бути пояснені наявністю комплексів типу $(V_{cd}D_{Te})$, причому роль донора D може відігравати власна вакансія телуру, антиструктурний телур, або залишкові домішки.

Особливо необхідним є введення в моделі дефектної структури комплексів точкових дефектів під час дослідження легованих кристалів телуриду кадмію.

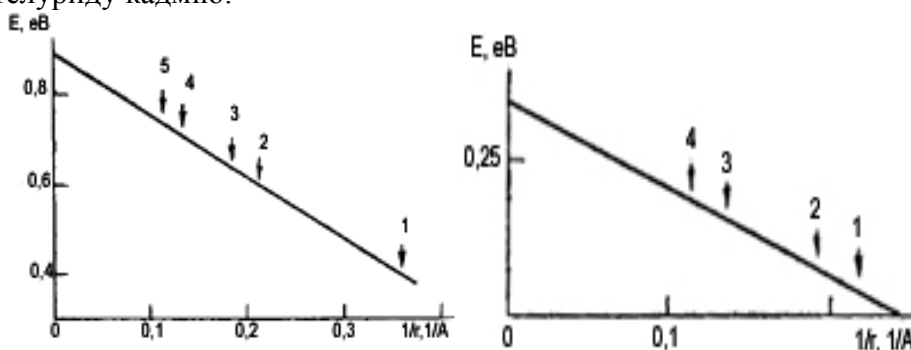


Рис. 11. Залежність енергії іонізації комплексу дефектів $(V_{cd}^{2-}D_{Te}^{1+})^{1-}$ (а) та $(V_{cd}^{1-}D_{Te}^{1+})^0$ (б) від оберненої відстані між дефектами, що утворюють комплекс [61]. Цифри – номери координаційних сфер

4.3. Зміна частоти коливань атомів в околі дефекту

Визначення частоти коливань атомів в околі дефекту є однією з найскладніших як теоретичних, так і експериментальних задач теорії дефектоутворення.

У роботі [66] було виведено формули для визначення вільної коливної енергії дефекту. Отримані вирази для коливної ентропії дефекту

$$S^{vib} = 2k \int_0^{\infty} \Delta\rho(\omega^2) \left\{ \frac{\hbar\omega}{2kT} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - \ln \left[2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right] \right\} \omega d\omega$$

та для коливної енергії

$$U^{vib} = 2 \int_0^{\infty} \Delta\rho(\omega^2) \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega^2}{2kT}\right) \right\} \omega d\omega,$$

а вільна коливна енергія –

$$F^{vib} = U^{vib} - TS^{vib}.$$

За високих температур наближено можна записати:

$$F^{vib} \approx 2kT \int_0^{\infty} \ln \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \omega d\omega$$

або

$$F^{vib} \approx 2kT n_m \ln \left(\frac{\hbar \bar{\omega}}{kT} \right),$$

де n_m – кількість фононних мод, утворених в результаті виникнення дефекту, з усередненою частотою $\bar{\omega}$. Оскільки концентрація дефектів пропорційна доданку $\exp(-F^{vib}/kT)$, то можна записати:

$$\exp \left(\frac{F^{vib}}{kT} \right) \approx \left(\frac{kT}{\hbar \bar{\omega}} \right)^{n_m} = C T^{n_m}, \quad (2)$$

де параметри C та n_m залежать від типу дефекту.

Однак використовуючи теоретичні значення S та F у [8] авторам не вдалось пояснити експериментальні залежності концентрацій носіїв від технологічних чинників двотемпературного відпалу. Тому автори використовували параметр C як варіаційний параметр моделі (C_{var}) (табл.7).

Табл. 7. Теоретично розраховані та експериментально визначені коефіцієнти C [8]

	J	C_{teor}	C_{var}
Cd_i	+1	$0,0176 K^{-1}$	$0,038 K^{-1}$
V_{Cd}	-1	$147,3 K$	$317 K$
Te_{Cd}	0	1,061	62

Неоднозначно визначеним є сам характер зміни частоти коливань атомів в околі дефекту. Вакансії та міжвузлові атоми можуть як збільшувати, так і зменшувати частоти коливань навколишніх атомів. Причому внаслідок утворення міжвузлових атомів частота самого міжвузлового атома може зростати, тоді як частота його сусідів – зменшуватись [55]. Якщо частота атомних коливань ідеального кристала – ω_0 , а недосконалого – ω , то зміну коливної ентропії дефекту можна представити у вигляді:

$$\Delta S = 3xk \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right), \quad (3)$$

де x – число атомів, що змінили частоту коливань. Для вакансії величина x приблизно дорівнює координаційному числу [55].

Аналіз експериментальних даних, представлених у [55], дає підстави зробити висновок, що дефект збільшує або зменшує частоту коливань атомів приблизно удвічі:

$$0,5 \leq \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) \leq 2,0. \quad (4)$$

Визначені за формулою (3) значення ω/ω_0 представлені у табл.8.

Табл. 8. Зміни частот ω/ω_0 атомних коливань в околі точкових дефектів

Література	V_{Cd}	Cd_i	V_{Te}	Te_i	Te_{Cd}
[6]	3,11	0,09	0,19 (для V_{Te}^{2+})	1,69	
[23]	0,59	2,53			0,65
[24]	0,34	12,99	16,76	0,08	0,21
[47]	0,48	2,98			0,69
[100]	3,75	0,25	1,65	0,15	0,27

5. Обговорення результатів досліджень

Проведений аналіз робіт, присвячених проблемі дефектоутворення у кристалах кадмій телуриду, дає підстави зробити висновок про те, що електричні властивості визначаються донорними дефектами V_{Te} за температур $T < 900$ К, та Cd_i за вищих температур. Використання при інтерпретації холлівських вимірювань у рамках моделі тільки міжвузлового атома кадмію не дозволяє інтерпретувати експериментальні дані настільки ж точно, як у випадку використання одночасно двох типів дефектів – V_{Te} та Cd_i . Відсутність експериментальних даних про антиструктурні дефекти Cd_{Te} , який також може бути домінуючим у насиченому кадмієм матеріалі, не дає підстав зробити однозначних висновків про його наявність чи відсутність у кристалах. Варто зауважити, що жодна з існуючих моделей дефектної структури не дозволяє кількісно правильно описати область гомогенності кадмій телуриду на боці надлишку кадмію.

Відсутність надійних експериментальних даних про електричні властивості CdTe-Te ускладнює визначення домінуючих дефектів. Проте у більшості робіт перевагу надають V_{Cd} , що, ймовірно, пов'язано з вакансійними механізмами дифузії у CdTe. Модель антиструктурних дефектів дозволяє пояснити температурну залежність ширини області гомогенності CdTe на боці надлишку телуру.

Ідентифікація енергетичних рівнів дефектів є складною задачею через те, що кількість експериментально виявлених переходів значно перевищує число можливих власних точкових дефектів.

Найменш дискусійним є питання про енергію іонізації між вузлового атома кадмію – $\varepsilon_1 \approx E_c - 0,01$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_c - 0,2$ eV. У деяких роботах розрізняють Cd_i в оточення катіонів Cd_i^a та аніонів Cd_i^c . Тоді вказані енергії приписують Cd_i^a , а для Cd_i^c визначають енергії: $\varepsilon_1 \approx E_c - 0,3$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_c - 0,6$ eV.

Для вакансії телуру у деяких роботах приписуються значення енергій іонізації, що відповідають мілкому донору. Проте всі теоретичні розрахунки, і це підтверджується у деяких експериментальних роботах, вказують на те, що ці рівні є глибокими – $\varepsilon_1 \approx E_c - 0,4$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_c - 0,7$ eV.

Для антиструктурного дефекту Te_{Cd} визначено рівні $\varepsilon_1 \approx E_c - 1,2$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_c - 1,6$ eV. Але ці донорні рівні ідентифікували тільки методом ЕПР. Тому варто звернути увагу на ті роботи, де донорний рівень $E_c - 0,58$ eV приписується антиструктурному дефекту. Ці дані добре узгоджуються з теоретичними розрахунками – $\varepsilon_1 \approx E_c - 0,34$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_c - 0,59$ eV.

Інший антиструктурний дефект – Cd_{Te} , найімовірніше, також є донором з енергією іонізації першого та другого рівнів $\varepsilon \approx E_c - 0,1$ eВ.

Серед акцепторних дефектів найменше інформації є про міжвузловий атом телуру. У більшості робіт його вважають глибоким акцептором з енергією іонізації $\varepsilon_1 \approx E_v + 0,15$ eВ, $\varepsilon_2 \approx E_v + 0,57$ eВ.

Для вакансії кадмію, за даними різних авторів, перший рівень іонізації знаходиться на $\approx 0,06$ eВ або $\approx 0,2$ eВ вище стелі валентної зони. Другий рівень також визначений неоднозначно і становить або $E_v + 0,47$ eВ, або $E_v + 0,6-0,8$ eВ. Однак з викладеного у п.4.2. все ж таки можна зробити висновок про те, що більш вірогідними є значення $\varepsilon_1 \approx E_v + 0,06$ eВ, $\varepsilon_2 \approx E_v + 0,47$ eВ.

Зміна частот коливань атомів в околі дефекту, а також пов'язана з нею коливна ентропія найчастіше використовується як варіаційний параметр моделі, що ускладнює визначення реальних значень ω/ω_0 та S^{vib} . Але, як видно з табл. 8, все ж існує певна відповідність між параметрами отриманими у різних роботах. Зокрема, вказано, що утворення антиструктурного дефекту Te_{Cd} зменшує частоту коливань атомів. Також характерною і прогнозованою є та закономірність, що в околі між вузлових атомів частоти коливань змінюються більше аніж в околі вакансій. Проте, числові значення все ж залежать від обраної моделі. Як видно з таблиці 8, числові значення ω/ω_0 можуть різнитися до 10 разів. Однак, варто зазначити, що вони розраховані з використанням припущення, що частоту змінюють тільки “найближчі сусіди”. Якщо ж припустити, що змінюється частота і атомів з другої координаційної сфери, то відношення ω/ω_0 приблизно буде відповідати формулі (4).

Висновки

1. Здійснено систематизацію основних типів власних точкових дефектів у кристалах CdTe (V_{Cd} , V_{Te} , Cd_i , Te_i , Te_{Cd}) за різних значень відхилення від стехіометрії.

2. Проведено аналіз літературних даних щодо енергій утворення власних точкових дефектів.

3. Встановлено найбільш ймовірну структуру енергетичних рівнів дефектів у забороненій зоні кристалів кадмій телуриду.

4. Проведено оцінку характеру зміни частот коливань атомів в околі дефектів.

Література

1. Медведева С.А. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / С.А. Медведева. – М.: Мир, 1970.
2. Nobel D. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride / D. Nobel // Phil. Res. Repts. – 1959. – V.14. – P. 361-492.
3. Иванов Ю.М. Область гомогенности теллурида кадмия / Ю.М. Иванов, В.А. Лейбов, А.В. Ванюков // Рефераты, доклады и сообщения XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – М.: Наука, 1981. – Т.1. – С. 50-51.

4. Медведев С.А. Собственные точечные дефекты в нелегированном теллуриде кадмия / С.А. Медведев, В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева // Кристаллография. – 1983. – Т.28. – №3. – С. 556-561.
5. Мартынов В.Н. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия / В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева // Кристаллография. – 1983. – Т. 28. – № 2. – С. 394.
6. Глазов В.М. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий-теллур / В.М. Глазов, Л.М. Павлова // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30. – № 5. – С. 629-634.
7. Greenberg J.H. P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the CdZnTe system / J.H. Greenberg // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2003. – V. 47. – P. 196-238.
8. Grill R. Point defects and diffusion in cadmium telluride / R. Grill, A. Zappettini // Progress in crystal growth and characterization of materials. – 2004. – V. 48/49. – P. 209-244.
9. Fang R. CdTe I: solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical density measurement / R. Fang, R.F. Brebrick // J. Phys. Chem Solids. – 1996. – V. 57, № 4. – P. 440–450.
10. Brebrick R.F. CdTe II: defect chemistry / R.F. Brebrick, R. Fang // J. Phys. Chem Solids. – 1996. – V. 157. – № 4. – P. 451-460.
11. Greenberg J.H. P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd–Zn–Te system / J.H. Greenberg // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2003. – V. 47. – P. 196-238.
12. Greenberg J.H. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth / J.H. Greenberg // Journal of Crystal Growth. – 1999. –V. 197 –P. 406–412.
13. Vapor-phase stoichiometry and heat treatment of CdTe starting material for physical vapor transport / Ching-Hua Su, Yi-Gao Sha, S.L. Lehoczky, Hao-Chieh Liu, R. Fang, R.F. Brebrick // Journal of Crystal Growth. – 1998. –V. 183. – P. 519-524.
14. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов / А.Н. Несмеянов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961.
15. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках / Б.М. Аскеров. – М.: Наука, 1985.
16. Karazhanov S.Zh. Ab initio studies of band parameters of $A^{III}B^V$ and $A^{II}B^{VI}$ zinc-blende semiconductors / S.Zh. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon // ФТП. – 2005. – Т. 39. – №2. – С. 177-188.
17. Su-Hua Wei. Electronic structure of II-VI compounds and their alloys – role of cation d bands / Su-Hua Wei, A. Zunger // Journal of Crystal Growth. – 1988. – V. 86. – P. 1-7.
18. Refractive index of CdTe: Spectral and temperature dependence / P. Hldek, J. Bok, J. Franc, R. Grill // Journal of applied physics. – 2001. – V. 90. – №. 3. –P. 1672-1674.

19. Berding M.A. Native defects in CdTe / M.A. Berding // *Phys. Rev.* – 1999. – V. 60. – № 12. – P. 8943-8950.
20. Параметры энергетического спектра электронов и дырок кубических халькогенидов кадмия и цинка / Г.П. Алиев, О.С. Кошуг, А.И. Несвижский, Р.С. Сейсян, Т.В. Язева // *ФТТ.* – 1992. – Т. 34. – № 8. – С. 3293-3299.
21. High temperature mobility of CdTe / J. Franc, R. Grill, L. Turjanska, H. Hoschl, E. Belas, P. Moravec // *Journal of Applied Physics.* – 2001. – V. 89. – № 1. – P. 786-788.
22. Лугуева Н.В. Исследование влияния дефектов структуры на теплопроводность поликристаллических образцов ZnS, ZnSe, CdTe / Н.В. Лугуева, С.М. Лугуев // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* – 2002. – Приложение к спецвыпуску № 10. – С. 200-203.
23. High-temperature defect structure of Cd- and Te-rich CdTe / R. Grill, J. Franc, P. Höschl, I. Turkevych, E. Belas, P. Moravec, M. Fiederle, K.W. Benz // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* – 2002. – V. 49. – № 3. – P. 1270-1274.
24. Li Yujie. Point defects in CdTe / Li Yujie, Ma Guoli, Jie Wanqi // *Journal of Crystal Growth.* – 2003. – V. 256. – P. 266-275.
25. Segall B. Electrical properties of n-type CdTe / B. Segall, M.R. Lorenz, R.E. Halsted // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 129. – № 6. – P. 2471-2481.
26. High-temperature electron and hole mobility in CdTe / I. Turkevych, R. Grill, J. Franc, E. Belas, P. Hoschl, P. Moravec // *Semicond. Sci. Technol.* – 2002. – V. 17. – P. 1064-1066.
27. Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості / Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисик. – К.: Іван Федоров, 2000. – 198 с.
28. Особливості фотолюмінесценції компенсованих монокристалів CdTe:Cl (огляд) / Д.В. Корбутяк, С.Г. Крилюк, Ю.В. Крюченко, І.Д. Вапняк // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* – 2002. – Т. 37. – С. 23-40.
29. Characterization of CdTe crystals grown by the Vertical Bridgman method / M. Fiederle, A. Fauler, V. Babentsov, J. Franc, J. Konrath, M. Webel, J. Ludwig, K.W. Benz // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* – 2003. – V. 509. – P. 70-75.
30. Rudolph P. Fundamental studies of Bridgman growth of CdTe / P. Rudolph // *Prog. Crystal Growth and Charact.* – 1994. – V. 29. – P. 275-381.
31. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material / T.E. Schlesinger, J.E. Toneyb, H. Yoone, E.Y. Leed, B.A. Brunett, L. Franks, R.B. James / *Materials Science and Engineering.* – 2001. – V. 32. – P. 103-189.
32. Attempts to growth of undoped CdTe single crystals with high electrical resistivity / P. Rudolph, S. Kawasaki, S. Yamashita, S. Yamamoto,

- Y. Usuki, Y. Konagaya, S. Matada, T. Fukuda // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – V. 161 – P. 28-33.
33. Rudolph P. Systematic steps towards exactly stoichiometric and uncompensated CdTe Bridgman crystals / P. Rudolph, U. Rinas, K. Jacobs // *Journal of Crystal Growth*. – 1994. – V. 138. – P. 249-254.
34. Rudolph P. Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals – a review / P. Rudolph // *Cryst. Res. Technol.* – 2003. – V. 38. – № 7-8. – P. 542-554.
35. Rudolph P. Basic problems of vertical Bridgman growth of CdTe / P. Rudolph, M. Mtihlberg // *Materials Science and Engineering*. – 1993. – V.16/ – P. 8-16.
36. Casting of undoped CdTe crystals with high electrical resistivity / P. Rudolph, S. Kawasaki, S. Yamashita, Y. Usuki, Y. Konagaya, S. Matada, S. Yamamoto, T. Fukuda // *Journal of Crystal Growth*. – 1995. – V.149. – P. 201-206.
37. Halsted R.E. Band edge emission properties of CdTe / R.E. Halsted, N.It. Lobenz, B. Segall B. // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1961. – V.22. – P. 109-116.
38. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe / A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, J. Piqueras // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V.83. – № 4. – P. 2121-2126.
39. Compensation and deep levels in II-VI compounds / A. Castaldini, A. Cavallini, B. Frabonia, L. Polentaa, P. Fernandezb, J. Piquerasb // *Materials Science and Engineering*. – 1996. – V. B42. – P. 302-305.
40. Smith F.T. Electrically active point defects in cadmium telluride / F.T. Smith // *Metal. Trans.* –1970. –V.1. – № 3. – P. 617-621.
41. Zanio K.R. Characterization of foreign atoms and native defects in single crystals of cadmium telluride by high-temperature conductivity measurements / K.R. Zanio // *Applied physics letters*. – 1969. – V.15. – №8. – P. 260-262.
42. Chern S.S. The defect structure of CdTe: Hall data / S.S. Chern, H.R. Vydyanath, F.A. Kroger // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1975. – V.14. – №1. – P. 33-43.
43. Фочук П.М. Природа домінуючих точкових дефектів у кристалах CdTe: Область насичення Cd / П.М. Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2004. –Т.5. – № 1. –С. 136-141.
44. Фочук П.М. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe / П.М. Фочук, О.О. Коров'янку, О.Е. Панчук // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2001. –Т.2. – №3. – С. 475-480.
45. Фреїк Д.М. Атомні дефекти та їх компенсація у чистому і легуваному телуриді кадмію / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2004. – Т.4. – № 3. – С. 547-555.
46. Фреїк Д.М. Термодинамічний n-p перехід у кристалах телуриду кадмію / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2002. – Т.3. – №1. – С. 58-61.

47. Semi-Insulating CdTe with a minimized deep-level doping / R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Höschl, E. Belas, P. Moravec // *Journal of Electronic Materials*. – 2005. – V.34. – №6. – P. 939-943.
48. Preparatin semi-insulating CdTe by post growth annealing / R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Höschl, E. Belas, P. Moravec // *Proc. of SPIE*. – 2002. – V. 4784. – P. 84–92.
49. Semi-insulating CdTe with a minimum deep level doping / R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Höschl, E. Belas, P. Moravec // *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2005. – V.2. – №5. – P. 1489-1494.
50. Semi-Insulating Te-Saturated CdTe / R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Höschl, E. Belas, P. Moravec // *IEEE transactions on nuclear science*. – 2005. – V.52. – №5. – P. 1925-1931.
51. Galvanomagnetic Properties of CdTe Below and Above the Melting Point / R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Höschl, E. Belas, P. Moravec // *Journal of Electronic Materials*. – 2001. – V.30. – № 6. – P. 595-602.
52. Косяк В.В. Ансамбль точкових дефектів у монокристалах CdTe у випадку повної рівноваги та закалювання / В.В. Косяк, А.С. Опанасюк // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005. – Т.6. – № 3. – С. 461-470.
53. Kosyak V.V. Calculation of Fermi level location and point defects ensemble in CdTe single crystals and thin films / V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2007. – V.10. – № 3. – P. 95-102.
54. Kosyak V.V. Point defects ensemble in CdTe single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching / V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk. I.Yu. Protsenko // *Funkts. Mat.* – 2005. – V.12. – №4. – P. 797-806.
55. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. – М.: Мир, 1969. – 656 с.
56. Fochuk P. The nature of point defects in CdTe / P. Fochuk, R. Grill, O. Panchuk // *J. Electron. Mater.* – 2006. – V.35. – №6. – P.1354-1359.
57. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів / В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горічок, Є.В. Вержак // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2007. – Т.8. – № 2. – С. 380-387.
58. Вплив відхилення від стехіометрії на дефектну підсистему кристалів CdTe:Cd / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, І.В. Горічок, У.М. Писклинець // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2008. – Т. 9. – № 2. – С. 270-273.
59. Mandel G. Self-Compensation-Limited Conductivity in Binary Semiconductors. I. Theory. / G. Mandel // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 134. – № 4A. – P. A1073-A1079.
60. Mandel G. Self-Compensation-Limited Conductivity in Binary Semiconductors. III. Expected Correlation With Fundamental Parameters / G. Mandel // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, №3A. – P. A826–A823.
61. Сакалас А. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях / А. Сакалас, З. Янушкявичюс. – Мокслас: Вильнюс, 1988. – 153 с.
62. Defect engineering in CdTe, based on the tjtal energies of elementary defects / V. Babentsov, V. Corregidor, K. Benz, M. Fiederle, T. Feltgen,

- E. Dieguez // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2001. – V. A458. – P. 85-89.
63. Su-Huai Wei. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe / Su-Huai Wei, S.B. Zhang // Phys. Rev. – 2002. – V. B66. – P. 1552111–15521110.
64. Su-Huai Wei. First-Principles Study of Doping Limits of CdTe / Su-Huai Wei, S.B. Zhang // Phys. stat. sol. – 2002. – V. B229. – № 1. – P. 305-310.
65. Berding M.A. Electronic quasichemical formalism: Application to arsenic deactivation in silicon / M.A. Berding, A. Sher // Phys. Rev. – 1998. – V. B58. – №7. – P. 3853-3864.
66. Berding M.A. First-principles calculation of native defect in $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ / M.A. Berding, M. Schilfgaard, A. Sher // Phys. Rev. – 1994. – V. B50. – № 3. – P. 1519-1534.
67. Berding M. A. Annealing conditions for intrinsic CdTe / M.A. Berding // Applied Physics Letters. – 1999. – V. 74, №. 4. – P. 552–554.
68. Berding M.A. Lithium, Sodium, and Copper in $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ and CdTe-Based Substrates / M.A. Berding, A. Sher, M. Schilfgaard // Journal of Electronic Materials. – 1998. – V. 27. – № 6. – P. 573-578.
69. Berding M.A. Defect Modeling Studies in HgCdTe and CdTe / M.A. Berding, A. Sher, M. Schilfgaard // Journal of Electronic Materials. – 1995. – V. 24. – № 9. – P. 1127-1135.
70. Berding M.A. Vacancy formation energie in II-VI semiconductors / M.A. Berding, A. Sher // J. Vac. Sci. Technol. – 1987. – V. A5. – P.3009-3013.
71. Defects in ZnTe, CdTe and HgTe: total energie calculation / M.A. Berding, M. Schilfgaard, A.T. Paxon, A. Sher / J. Vac. Sci. Technol. – 1990. – V. A8. – P.1103-1107.
72. Прокопів В.В. Ентальпія утворення моновакансій у сполуках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ / В.В. Прокопів, І.В. Горічок // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7. – №4. – С. 717-719.
73. Ганина Н.В. Квантово-хімічний метод определения ентальпии образования моновакансий в полупроводниках / Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5. – № 3. – С. 430-435.
74. Ганина Н.В. Квантово-хіміческое определения ентальпии образования моновакансий в полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ / Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 6, № 1. С. 94–95.
75. Ганина Н.В. Энтальпия образования антиструктурного дефекта в соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ / Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 271–273.
76. Vacancies in CdTe: experiment and theory / S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert / Physica B. – 2001. – V. 308-310. – P. 958-962.
77. Lany S. Density functional theory calculations establish the experimental evidence of the DX center atomic structure in CdTe / S. Lany, H. Wolf, Th. Wichert // Phys. Rev. letters. – 2004. – V.92. – №22. – P. 2255041–2255044.

78. Kobayashi A. Chemical trends for defect energy levels in HgCdTe / A. Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V.25. – №10. – P. 6367-6379.
79. Photoluminescence study of II–VI semiconductors by using radioactive ^{71}As dopants / S. Lany, J. Hamann, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert // *Physica B.* – 2001. – V.302–303. – P. 114-122.
80. Kobayashi A. Deep energie levels of defects in thr wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO / A. Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V.28. – №2. – P. 946-956.
81. Иванов В.С. Дифференциальная спектроскопия локальных центров в CdTe / В.С. Иванов, В.Б. Стопачинський, В.А. Чапнін // *ФТП.* – 1971. – Т.5. – №1. – С. 101-105.
82. Георгобиани А.Н. Физика соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ / А.Н. Георгобиани, М.К. Шейкман. – М.: Наука, 1986.
83. Исследование глубоких электронных состояний в текстурированных поликристаллах р-CdTe стехиометрического состава методом DLTS / Е.А. Боброва, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников // *ФТП.* – 2002. – Т. 36. – № 12. – С. 1426-1431.
84. Meyer B.K. F center in CdTe / B.K. Meyer // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 15135-15138.
85. Meyer B.K. Native defect identification in II-VI materials / B.K. Meyer, W. Stadler // *Journal of Crystal Growth.* – 1996. – V.161. – P. 119-127.
86. Optical investigation of defects in CdZnTe / W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51. – № 16. – P. 10619-10630.
87. Compensation of CdTe by Doping With Gallium / V. Babentsov, V. Corregidor, J.L. Castaño, M. Fiederle, T. Feltgen // *Cryst. Res. Technol.* – 2001. – V.36. – №6. – P. 535-542.
88. Modified compensation model of CdTe / M. Fiederle, C. Eiche, M. Schwarz, K.W. Benz // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V.84. – №12. – P. 6689-6692.
89. Tellurium antisites in CdZnTe / M. Chu, S. Terterian, D. Ting, C. Wang, H. Gurgonian, S. Mesropian // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V.79. – №17. – P. 2728-2780.
90. Максимовский С.Н. О доминирующих точечных дефектах в CdTe / С.Н. Максимовский, С.П. Коблева // *Неорганические материалы.* – 1986. – V.22. – №6. – С. 922-925.
91. Defect engineering in CdTe, based on the tjtal energies of elementary defects / V. Babentsov, V. Corregidor, K. Benz, M. Fiederle, T. Feltgen, E. Dieguez // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A.* – 2001. – V.458. – P. 85-89.
92. Особенности краевой фотолюминесценции кристаллов CdTe-Cl / Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, А.В. Никитин, В.А. Сладкова // *ФТП.* – 1987. – Т.21. – № 4. – С. 676-679.
93. Равновесные характеристики и низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов CdTe-Pb / А.В. Савицкий, О.А. Парфенюк, М.И. Илащук, А.Й. Савчук // *ФТП.* – 2004. – Т.38. – № 5. – С. 516-521.

94. Фізичні властивості напівізолюючих монокристалів CdTe-CI, вирощених з газової фази / В.Д. Попович, Г.М. Григорович, Р.М. Пелешак, П.М. Ткачук // Журнал фізичних досліджень. – 2002. – Т.6. – №1. – С. 86-90.
95. Электрофизические свойства и низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов CdTe, легированных Si / О.А. Парфенюк, М.И. Илашук, К.С. Уляницкий, П.М. Фочук та ін.// ФТП. – 2006. – Т.40. – №2. – С. 148-152.
96. Electrical compensation in CdTe and Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te by intrinsic defects / N. Krsmanovic, K.G. Lynn, M.H. Weber, R. Tjossem // Physical review B. – 2000. – V. 62, № 24. –P. 279-282.
97. Scholz K. Investigations on the effect of contacts on p-type CdTe DLTS-measurements / K. Scholz, H. Stiens, G. Muller-Vogt // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V.197. – P. 586.
98. Matfaing Y. Self-compensation in II-VI compounds / Y. Matfaing // Prog. Crystals Growth Charact. – 1981. – V.4. – P. 317-343.
99. Mathew X. Photo-induced current transient spectroscopic study of the traps in CdTe / X. Mathew // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2003. – V.76. – P. 225242.
100. Горічок І.В. Антиструктурні дефекти у кристалах CdTe:Te / І.В. Горічок // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10. – №1. – С. 129-133.

*Стаття поступила в редакційну колегію 28.09.2009 р.
Рекомендовано до друку д.ф.-м.н., професором Рувінським М.А.*

THERMODYNAMICS OF POINT DEFECTS AND THEIR INFLUENCE ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CRYSTALS CADMIUM TELLURIDE (REVIEW)

D. M. Freic, I. V. Gorichoc.

*Precarpathian National University named by Vasil Stefanic;
76000, Ivano-Frankivs'k, Shevchenko street, 57;
tel. +380 (342) 59-60-82, e-mail:goritchok@rambler.ru*

The analysis of basic types own defects points is resulted in the cadmium telluride crystals and their power parameters – created energy, ionization energy, frequency change atoms vibrations in surroundings defects. It is set that difference between experimental and theoretical data is the main reason of existent vagueness during interpretation physical and chemical properties of cadmium telluride.

Key words: *physical and chemical properties of telluride cadmium, crystal, point defects, energy of education, energy of ionization.*