

В.В. Прокопів, І.В. Горічок, У.М. Писклинець

КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В CdTe

Розраховано константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe методом термодинамічних потенціалів. Проведено моделювання структури точкових дефектів методом квазіхімічних реакцій дефектоутворення. З використанням уточнених значень констант визначено залежності концентрації вільних носіїв заряду та переважаючих точкових дефектів від технологічних умов отримання кристалу.

Велика зацікавленість у вирощуванні і дослідженні монокристалів кадмію телуриду викликана перспективністю застосування цього матеріалу для виготовлення ряду високоефективних приладів оптоелектроніки та детекторів йонізуючого випромінювання [1].

Для створення матеріалу з потрібними та відтворюваними властивостями необхідно контролювати структуру точкових дефектів у кристалах в процесі їх вирощування і обробки, оскільки саме вони визначають основні електричні параметри. Одним з ефективних методів контрольованого формування дефектної структури кристалів є двотемпературний відпал. При двотемпературному відпалі в один кінець запаяної, попередньо вакуумованої кварцевої ампули поміщають кристал, а в інший кінець — додатковий компонент (Cd або Te) для створення надлишкового тиску (тиск компонентів визначається з відомих експериментальних залежностей $P(T)$, а температура кристалу та додаткового компонента задаються двома різними нагрівачами). При заданих температурах кристалу та додаткового компонента встановлюється рівновага в системі кристал—пара, при якій у кристалі утворюється певна кількість дефектів, концентрація яких буде залежати від тиску пари та температури кристалу.

Природу точкових дефектів визначають шляхом моделювання дефектної структури з використанням квазіхімічних реакцій дефектоутворення. При цьому однією з найважливіших проблем є визначення констант рівноваги квазіхімічних реакцій. Переважно їх встановлюють експериментальним шляхом, що не завжди дає точні значення, особливо коли в матеріалі є кілька домінуючих дефектів з близькими концентраціями.

У даній роботі теоретично розраховано константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення, з їх використанням проведено моделювання структури точкових дефектів у CdTe та виз-

начено залежності електричних властивостей матеріалу від технологічних умов його отримання.

Ефективне формування дефектного стану матеріалу відбувається в умовах високотемпературного відпалу. Рівноважний стан дефектів у CdTe при відпалі в парі кадмію описано квазіхімічними реакціями (таблиця).

Для визначення констант рівноваги утворення точкових дефектів із газової фази виходили з умов рівноваги у гетерогенній системі при заданих тиску P і температурі T . Такою умовою є рівність хімічних потенціалів кожного компонента в газі g та кристалі s :

$$\mu_i^s = \mu_i^g, \quad i - \text{Cd, Te}. \quad (1)$$

Хімічний потенціал дефекту, що дорівнює хімічному потенціалу компонента, взятому із знаком “+” або “-” в залежності від типу дефекту, визначали шляхом диференціювання енергії Гібса по концентрації дефектів [2]:

$$\mu_{D_i}^s = E_i - kT \ln \left(\frac{J - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \left[n \left(\frac{E_c}{kT} - \ln \left(\frac{N_c - n}{n} \right) \right) + p \left(\frac{E_v}{kT} + \ln \left(\frac{N_c - p}{p} \right) \right) \right] \cdot \frac{kTZ_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g/kT)}}, \quad (2)$$

де E_i — енергія утворення дефекту [2]; $[D]$ — концентрації дефекту; D , n та p — концентрації електронів та дірок; E_c , E_v — енергія дна зони провідності та верху валентної зони; J — концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект; Z — зарядовий стан дефекту; N_c , N_v — густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно; E_g — ширина забороненої зони.

Хімічний потенціал газу [3]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0; \quad (3)$$

Квазіхімічні реакції дефектоутворення та константи рівноваги реакцій

Рівняння реакції	Константа рівноваги $K=K_0 \exp(-\Delta H/kT)$	Числове значення константи рівноваги	
		K_0	ΔH , eB
$O \leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = np = N_c N_v \exp(-E_g/kT)$	$8.5 T^3 \cdot 10^{31}$	1.6
		$3 \cdot 10^{40}$ [4]	1.6 [4]
$Cd^V \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^+ + e^-$	$K'_{Te,V} = [V_{Te}^+] n P_{Cd}^{-1} = J N_c \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G)/kT)$	$0.60 T^{0.75} \cdot 10^{31}$	0.13
		$2.52 \cdot 10^{42}$ [5]	1.96 [5]
$Cd^V \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K''_{Te,V} = [V_{Te}^{2+}] n^2 P_{Cd}^{-1} = J N_c^2 \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G)/kT)$	$8.04 \cdot 10^{40}$ [5]	1.73 [5]
		$0.38 T^{2.25} \cdot 10^{46}$	0.48
$Cd^V \leftrightarrow Cd_i^+ + e^-$	$K'_{Cd_i} = [Cd_i^+] n P_{Cd}^{-1} = J N_c \exp(\mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$3 \cdot 10^{57}$ [4]	1.30 [4]
		$9.36 \cdot 10^{59}$ [5]	2.35 [5]
$Cd^V \leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K''_{Cd_i} = [Cd_i^{2+}] n^2 P_{Cd}^{-1} = J N_c^2 \exp((\mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$0.29 T^2 \cdot p B 10^{38}$	2.10
		$8.22 \cdot 10^{42}$ [5]	1.89 [5]
$Cd_{Cd}^0 + e^- \leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^V$	$K'_{Cd} = [V_{Cd}^-] n^{-1} P_{Cd} = J N_v K_i^{-1} \exp((-\mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$0.99 T^{3.5} 10^{52}$	2.24
		$7 \cdot 10^{63}$ [4]	2.5 [4]
$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$	$K''_{Cd} = [V_{Cd}^{2-}] n^{-2} P_{Cd} = J N_v^2 K_i^{-2} \exp((-\mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$9.57 \cdot 10^{61}$ [5]	2.21 [5]
		$0.36 T^2 \cdot 10^7$	1.08
$Cd_{Te} + e^- = Te_i^- + Cd^V$	$K'_{Te_i} = [Te_i^-] n^{-1} P_{Cd} = J N_v K_i^{-1} \exp((-\mu_0^{Cd} - E_i + \Delta G)/kT)$	$8 \cdot 10^5$ [4]	2.08 [4]
		$1.07 \cdot 10^9$ [5]	2.34
$Cd_{Te} + 2e^- = Te_i^{2-} + Cd^V$	$K''_{Te_i} = [Te_i^{2-}] n^{-2} P_{Cd} = J N_v^2 K_i^{-2} \exp((-\mu_0^{Cd} - E_i + \Delta G)/kT)$	$2 \cdot 10^{-15}$ [4]	1.28 [4]
		$0.66 T^{3.5} \cdot 10^{-9}$	0.26
		$3.44 \cdot 10^{-14}$ [5]	0.893 [5]
		$0.13 T^{0.75} \cdot 10^{22}$	5.04
		$9.17 \cdot 10^{-3}$ [5]	0.427 [5]
		$0.1 T^{2.25} \cdot 10^6$	4.00
		$2.93 \cdot 10^{-25}$ [5]	-0.815 [5]

П р и м і т к и. Індекс V — пара; Cd_{Cd} — атоми кадмію у вузлі; Cd_i , Te_i — міжвузлові атоми кадмію і телуру; V_{Cd} , V_{Te} — вакансії в обох підгратках відповідно; e^- — електрони; h^+ — дірки; $\Delta G = \mu_{Cd}^g + \mu_{Te}^g$.

для одноатомного газу Cd:

$$\mu_0^{Cd} = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi m kT)^{3/2})); \quad (4)$$

для двоатомного газу Te_2 :

$$\mu_0^{Te} = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi m kT)^{3/2}) + \ln(h^2/8\pi I kT) + \ln(h\nu/kT)), \quad (5)$$

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

Якщо власна концентрація носіїв заряду значно менша від концентрації носіїв, утворених у результаті йонізації дефектів ($Z[D] \gg n_i$), та домінуючим є один тип дефектів, то вираз (2) спроститься і можна вивести аналітичні вирази для констант рівноваги реакцій утворення дефектів

(таблиця) та отримати систему рівнянь для визначення їх концентрацій:

$$\begin{aligned} [V_{Te}^+] &= K'_{Te,V} P_{Cd} n^{-1} = \\ &= \left(J N_c P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G/kT)) \right)^{1/2}; \\ [V_{Te}^{2+}] &= K''_{Te,V} P_{Cd} n^{-2} = \\ &= \left(1/4 J N_c^2 P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G/kT)) \right)^{1/3}; \\ [Cd_i^+] &= K'_{Cd_i} P_{Cd} n^{-1} = \\ &= \left(J N_c P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i)/kT) \right)^{1/2}; \\ [Cd_i^{2+}] &= K''_{Cd_i} P_{Cd} n^{-2} = \\ &= \left(1/4 J N_c^2 P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i)/kT) \right)^{1/3}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[V_{Cd}^-] &= K'_{Cd} n P_{Cd}^{-1} = \\
&= \left(JN_{v} P_{Cd}^{-1} \exp\left(-\mu_0^{Cd} - E_i/kT\right) \right)^{1/2}; \\
[V_{Cd}^{2-}] &= K''_{Cd} n^2 P_{Cd}^{-1} = \\
&= \left(1/4 JN_{v}^2 P_{Cd}^{-1} \exp\left(-\mu_0^{Cd} - E_i/kT\right) \right)^{1/3}; \\
[Te_i^-] &= K'_{Te_i} n P_{Cd}^{-1} = \\
&= \left(JN_{v} P_{Cd}^{-1} \exp\left(-\mu_0^{Cd} - E_i + \Delta G/kT\right) \right)^{1/2}; \\
[Te_i^{2-}] &= K''_{Te_i} n^2 P_{Cd}^{-1} = \\
&= \left(1/4 JN_{v}^2 P_{Cd}^{-1} \exp\left(-\mu_0^{Cd} - E_i + \Delta G/kT\right) \right)^{1/3}. \quad (6)
\end{aligned}$$

При розв'язуванні системи рівнянь враховували також рівняння повної електронейтральності кристалу:

$$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] + 2[Te_i^{2-}] = p + [Cd_i^+] + 2[Cd_i^{2+}] + [V_{Te}^+] + 2[V_{Te}^{2+}]. \quad (7)$$

Числові значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення, розраховані за цими формулами, наведено у таблиці. Важливо відзначити, що при розрахунку констант використовувалися не модельні (отримані шляхом апроксимації експериментальних даних модельними залежностями), а реальні (розраховані методами ab initio або визначені з експерименту) параметри точкових дефектів (енергії утворення та йонізації). Це дозволяє краще зрозуміти фактори, що обумовлюють процеси дефектоутворення, а, отже, і ефективніше впливати на процеси приготування кристалів з наперед заданими властивостями.

Використання розрахованих нами констант дозволяє досить точно прогнозувати концентрації носіїв у матеріалі в залежності від умов його обробки (рис. 1). При певних відмінностях у структурі точкових дефектів, обчислений за визначеними нами константами та емпіричними константами, запропонованими у роботі [4], розраховані концентрації носіїв у матеріалі *n*-типу в цих моделях є однаковими.

При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію P_{Cd} одержуємо матеріал *p*-типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок *p*, інверсія провідності з *p*- на *n*-тип (термодинамічний *p-n*-перехід) і подальше зростання концентрації електронів *n*. Під-

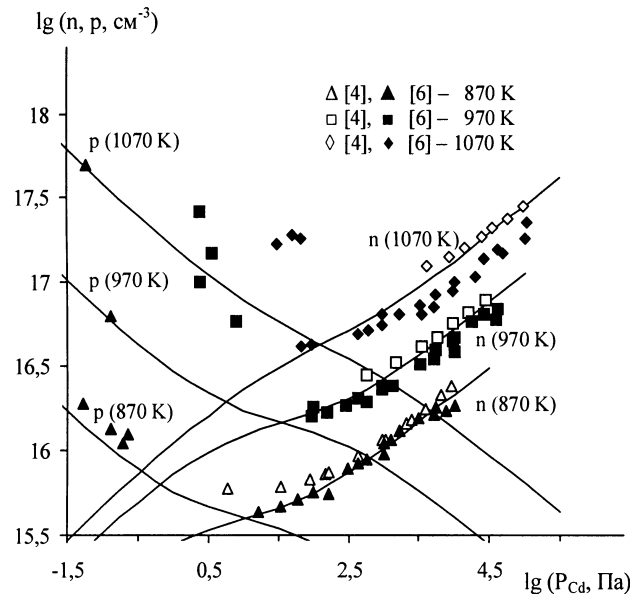


Рис. 1. Залежність концентрацій електронів та дірок від парціального тиску пари кадмію в CdTe при двотемпературному відпалі.

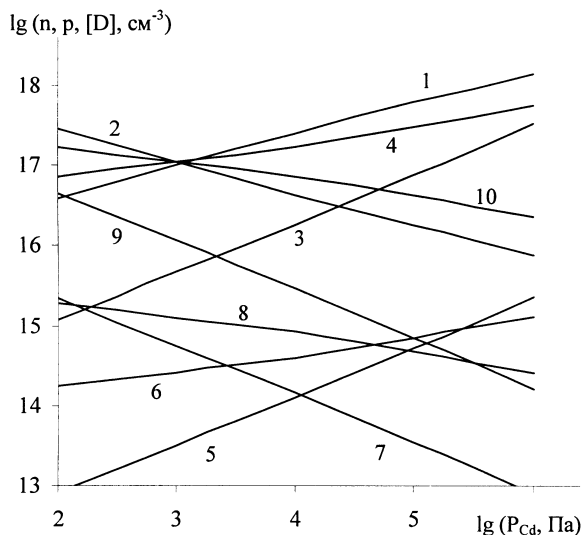


Рис. 2. Залежність концентрацій електронів, дірок і власних точкових дефектів від парціального тиску пари кадмію при двотемпературному відпалі при температурі відпалу 1170 K у CdTe: 1 — *n*; 2 — *p*; 3 — Cd_i^+ ; 4 — Cd_i^{2+} ; 5 — V_{Te}^{2+} ; 6 — V_{Te}^{2+} ; 7 — V_{Cd}^- ; 8 — V_{Cd}^{2-} ; 9 — Te_i^- ; 10 — Te_i^{2-} .

вищення температури відпалу *T* зміщує значення парціального тиску кадмію, що відповідає термодинамічному *p-n*-переходу в бік більш високих значень. Такий характер залежності концентрацій

носіїв заряду від парціального тиску пари кадмію зумовлений некомпенсованими власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу чи халькогену та міжвузловими атомами (рис. 2).

Домінуючим донорним дефектом у матеріалі *n*-типу, згідно з результатами наших розрахунків (рис. 2), є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію Cd_i^{2+} при температурах $T > 870$ К та двократно йонізована вакансія кадмію V_{Te}^{2+} при $T < 870$ К. У матеріалі *p*-типу спостерігається подібна картина. До температур $T \approx 1200$ К домінує однократно йонізована вакансія кадмію V_{Cd}^{1-} , а при вищих температурах — Te_i^{1-} . Подібні залежності концентрацій точкових дефектів від технологічних факторів двотемпературного відпалу отримано також у роботі [4], з використанням емпірично визначених констант.

Отже, знайдено аналітичні вирази для констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe. На основі квазіхімічних рівнянь утворення власних точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду проведено аналіз їх дефектного стану при двотемпературному відпалі у парі кадмію. Визначено технологічні умови, при яких відбувається *p-n*-перехід у матеріалі та зроблено порівняння з експериментальними даними.

РЕЗЮМЕ. Рассчитаны константы равновесия квазихимических реакций дефектообразования в CdTe ме-

тодом термодинамических потенциалов. Проведено моделювання структури точкових дефектів методом квазіхімічних реакцій дефектообразования. С использованием уточненных значений констант установлены зависимости концентрации свободных носителей заряда и преобладающих точковых дефектов от технологических условий получения кристалла.

SUMMARY. The constants of equilibrium of quasi-chemical reactions of defects creation in CdTe are calculated by the method of thermodynamics potentials. The structure of point defects is modeling by the method of quasi-chemical reactions of defects creation. Dependences of concentration of free transmitters of charge and prevailing point defects from technological factors are calculated with the use of the specified values of constants.

1. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В., Борисик М.М. Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості. -Київ: Іван Федоров, 2000.
2. Прокопів В.В., Фочук П.М., Горічок І.В., Вержак Є.В. // Фізика і хімія твердого тіла. -2007. -8, № 2. -С. 380—387.
3. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. -М.: Наука, 1972.
4. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. // J. Electron. Materials. -2006. -35, № 6. -P. 1354—1359.
5. Yujie Li., Guoli Ma., Wanqi Jie. // J. Crystal Growth. -2003. -256. -P. 266—275.
6. Grill R., Franc J., Hoschl P. et al. // IEEE transactions on nuclear science. -2005. -52, № 5. -P. 1925—1931.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 24.10.2008

УДК 546.212

В.В. Гончарук, Е.А. Орехова, **В.В. Маляренко**

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ТЯЖЕЛОЙ, ОБЫЧНОЙ И ЛЕГКОЙ ВОДЫ

Содержание в воде гигантских гетерофазных кластеров воды (ГГКВ) изучено при изменении концентрации в воде тяжелого изотопа (дейтерия). Для определения размеров и содержания ГГКВ использовался метод дифракции лазерного луча от лазера с длиной волны 633 нм и мощностью 3 мВт. Измерения проводились в температурном интервале от 10 до 38 °С при термостатировании измерительной ячейки с погрешностью 0,2 °С. Установлено, что количество ГГКВ зависит от содержания в воде дейтерия, как при повышенных его концентрациях, так и при ppm дейтерия ниже обычного содержания в воде (при ppm менее 150).

Ранее [1, 2] нами изучалось влияние температуры выше и ниже комнатной на гигантские ге-

терофазные кластеры воды (ГГКВ). Была обнаружена тенденция гигантских кластеров к разруше-

© В.В. Гончарук, Е.А. Орехова, **В.В. Маляренко**, 2009