

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 2. С. 107—114.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-2-107-114

УДК 621.315.592

Определение отклонения от стехиометрии в широкозонных полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ по составу равновесной паровой фазы

© 2022 г. С. П. Кобелева✉

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: kob@misis.ru

Аннотация. Предложен метод определения отклонения от стехиометрии в халькогенидах кадмия и цинка, основанный на анализе температурной зависимости отношения парциальных давлений компонентов при испарении твердого соединения в ограниченный объем, что отличает его от методов сбора избыточного компонента при испарении в большие объемы. Метод основан на измерении парциальных давлений компонентов паровой фазы при нагреве материала до температур выше 800 К и на последующем решении системы уравнений материального баланса и уравнения электронейтральности для расчета исходного отклонения от стехиометрии в соединении при комнатной температуре. Концентрации собственных точечных дефектов рассчитывают методом квазихимических реакций. Независимыми переменными в системе уравнений являются искомое отклонение от стехиометрии, парциальное давление металла и концентрация свободных электронов. Показано, что в уравнении материального баланса параметр, определяющий чувствительность метода по отклонению от стехиометрии — отношение объемов паровой и твердой фаз, можно считать постоянным при нагреве и испарении, если он не превышает 50. Если парциальные давления измерять по оптической плотности паров, чувствительность метода может быть не хуже 10^{-6} % (ат.).

Ключевые слова: отклонение от стехиометрии, широкозонные полупроводники, халькогениды кадмия и цинка, парциальное давление

Для цитирования: Кобелева С.П. Определение отклонения от стехиометрии в широкозонных полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ по составу равновесной паровой фазы. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(2): 107—114. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-107-114>

© 2022 National University of Science and Technology MISiS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Determination of stoichiometry deviation in wide-band II–VI semiconductors on the basis of equilibrium vapor phase composition

S. P. Kobeleva✉

National University of Science and Technology MISiS,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

✉ Corresponding author: kob@misis.ru

Abstract. A method of determining stoichiometry deviation in cadmium and zinc chalcogenides that is based on the temperature dependence of the ratio of components partial pressures during evaporation of solid compounds in a limited volume has been suggested. The new method differs from methods implying the collection of excessive component during evaporation in large volumes. The method includes measuring vapor phase components partial pressures during material heating to above 800 K, solving a set of material balance equations and the electric neutrality equation, and calculating the stoichiometry deviation in the initial compound at room temperature. Intrinsic point defect concentrations are calculated using the method of quasichemical reactions. The independent variables in the set of equations are the sought stoichiometry deviation, the partial pressure of the metal and the concentration of free electrons. We show that the parameter of the material balance equation which determines the method's sensitivity to stoichiometry deviation, i.e., the volume ratio of vapor and solid phases, can be considered constant during heating and evaporation unless this parameter exceeds 50. If the partial pressure is measured based on the optical density of the vapors, then the sensitivity of the method can be increased to not worse than 10^{-6} at. %.

Keywords: stoichiometry deviation, wide-band semiconductors, cadmium and zinc chalcogenides, partial pressure

For citation: Kobeleva S.P. Determination of stoichiometry deviation in wide-band II–VI semiconductors on the basis of equilibrium vapor phase composition. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 107–114. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-107-114>

Введение

Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{VI}$, в частности халькогениды кадмия и цинка, используют в качестве материалов для приемников и источников видимого и ИК-диапазонов [1, 2], детекторов ионизирующих излучений [2–5], солнечных элементов [6–8] и для ряда других оптоэлектронных применений [9].

Собственные точечные дефекты (СТД) в соединениях $A^{II}B^{VI}$ электрически активны и оказывают определяющее влияние как на электропроводность, так и на оптические свойства соединения [2, 10, 11]. Поэтому определение отклонения от стехиометрии δ , формируемое в первую очередь ансамблем СТД, важно как для понимания механизмов возникновения СТД, так и для определения качества технологических процессов при изготовлении этих материалов. Стандартные методы определения δ в настоящее время отсутствуют [12, 13]. Поскольку границы области гомогенности не превышают 10^{-4} % (ат.), методы аналитической

химии неприменимы. Также неприменима и вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), так как речь идет об определении основного элемента с точностью не ниже 10^{-4} % (ат.). Поэтому все методы определения δ основаны на особенностях процесса испарения этих соединений.

Соединения $A^{II}B^{VI}$ в паровой фазе полностью разлагаются на атомы металла и двух (четырёх, шести) атомные молекулы халькогена [10–16]. Описание кинетики испарения базируется на учете двух атомных молекул халькогена, расчет концентрации двух- и четырехатомных молекул серы и селена можно провести на основе известных термодинамических данных [15]. При этом парциальные давления компонентов P_A и P_{B_2} связаны константой испарения K_{AB} [10]:

$$AB_s = A_g + 1/2B_{2g}; K_{AB} = P_A P_{B_2}^{1/2}, \quad (1)$$

где индексы «s» и «g» — твердая и паровая фазы соответственно; A — атомы кадмия или цинка; B — атомы халькогена (Te, S, Se).

Несмотря на сравнительно небольшой избыток компонента в твердой фазе, термодинамически равновесная паровая фаза при испарении материала с избытком металла состоит преимущественно из атомов металла, при избытке халькогена — из двухатомных молекул халькогена. Этот факт иллюстрирует рис. 1, на котором приведена зависимость отношения парциальных давлений кадмия (P_{Cd}) и молекул теллура (P_{Te_2}) $\gamma = P_{Cd}/P_{Te_2}$ в CdTe при температуре 900 К. В широком интервале температур равновесные парциальные давления компонентов соответствуют равновесным давлениям насыщенного пара при этой температуре и задаются соответствующими уравнениями [17, 18]:

$$P_{Cd} = 137025 \exp\left(-\frac{1,056}{kT}\right); \quad (2)$$

$$P_{Zn} = 197380 \exp\left(-\frac{1,239}{kT}\right); \quad (3)$$

$$P_{Te_2} = 52372 \exp\left(-\frac{1,183}{kT}\right). \quad (4)$$

Парциальное давление второго компонента можно рассчитать по константе испарения (1).

Большинство методик измерения δ связано с анализом материала, конденсированного на холодном конце измерительной системы [11—14]. Фактически в них реализуется испарение в большой объем, при котором избыточный компонент испаряется, а состав твердого соединения стремится к так называемому конгруэнтно испаряющемуся составу — единственному при выбранной температуре составу, когда в паровой фазе число атомов металла равно числу атомов халькогена, а отношение парциальных давлений металла и двухатомной

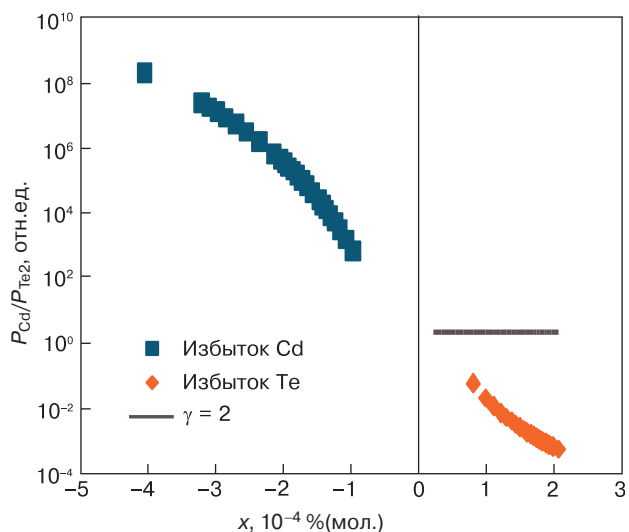


Рис. 1. Зависимость отношения парциальных давлений от δ для CdTe при температуре 900 К

Fig. 1. Ratio of partial pressures as a function of δ for CdTe at 900 K

молекулы халькогена $\gamma = 2$. Этот состав соответствует минимальной энергии Гиббса кристалла и минимальному общему давлению паровой фазы. Таким образом, методы, использующие анализ избыточного компонента в паровой фазе при испарении в неограниченный объем, позволяют определять δ на границах области гомогенности. Однако, как видно из рис. 1, чрезвычайно чувствительным к δ является состав равновесной паровой фазы при испарении соединения в небольшой по сравнению с объемом твердой фазы объем паровой фазы. Данные, приведенные на рис. 1, получены в предположении, что состав твердой фазы при испарении не изменился, т. е. испарение происходило в небольшой объем.

Цель работы — вывод уравнения материального баланса, описывающего состав равновесной паровой и твердой фаз при температуре испарения T , и оценка предельных значений δ , которые можно определить в этом методе.

Теоретическое описание процесса испарения соединений $A^II B^VI$ в замкнутой объем

При испарении соединений $A^II B^VI$ в реактор объемом $V = V_{0s} + V_{0g}$ число атомов в реакторе при испарении не меняется, т. е.:

$$\frac{C_{A_s} V_s + C_{A_g} V_g}{C_{B_s} V_s + C_{B_g} V_g} = \frac{C_{A_{s0}}}{C_{B_{s0}}} = \text{const}, \quad (5)$$

где $C_{A,B}$ — концентрация компонента A и B в твердой «s» и паровой «g» фазе в реакторе соответственно; «0» — состояние системы при комнатной температуре.

Отклонение от стехиометрии $\delta = C_{A_s} - C_{B_s} < 10^{-4}$ ат. долей.

Поэтому

$$\frac{C_{A_{s0}}}{C_{B_{s0}}} = 1 + \frac{\delta_0}{C_{B_{s0}}}. \quad (6)$$

При давлении пара меньше 1 атм. газ можно считать идеальным, поэтому

$$C_{A_g} = \frac{P_{A_g}}{k_B T}; \quad C_{B_g} = \frac{2P_{B_2}^{1/2}}{k_B T}. \quad (7)$$

где k_B — константа Больцмана; T — температура, К.

Считая твердую фазу гомогенной, концентрацию компонентов в твердой фазе можно выразить через концентрацию STD:

$$C_{A_s} = C_{A_A} + C_{A_B} + C_{A_i},$$

$$C_{B_s} = C_{B_B} + C_{B_A} + C_{B_i}, \quad (8)$$

где A_A, B_B — атомы в узлах решетки; A_B, B_A — антиструктурные дефекты; A_i, B_i — межузельные атомы. Все типы дефектов могут быть нейтральными, однократно и двукратно заряженными.

С учетом (6)—(8) уравнение (5) можно записать в виде

$$\delta - \delta_0 + \frac{\alpha}{k_B T} (P_A - 2P_{B_2}) = 0, \quad (9)$$

где $\alpha = V_g/V_s$.

Мы учли, что

$$\frac{C_{B_s}}{C_{B_{s0}}} \cong 1; \quad \delta_0 \ll 1.$$

Это и есть искомое уравнение материального баланса, которое связывает состав паровой фазы через парциальные давления компонентов с текущим термодинамически равновесным составом испаряющегося соединения δ при соотношении объемов паровой и твердой фаз α и искомым отклонением от стехиометрии при комнатной температуре δ_0 .

Концентрации СТД выразим через константы квазихимических реакций их образования [10]:

$$CX_j^i = P_A^j n^i K_{X_j^i}, \quad (10)$$

где X — тип СТД, $i = 0, +1, +2, -1, -2$ для нейтральных, одно- и двукратно заряженных акцепторов и одно и двукратно заряженных доноров соответственно; $j = +1$ для вакансий халькогена, межузельного металла (донорные центры); $j = +2$ для металла на месте халькогена (антиструктурный дефект в решетке халькогена, акцепторный центр); $j = -1$ для межузельного халькогена и вакансии металла (акцепторный центр); $j = -2$ для антиструктурного дефекта в решетке металла (донорный центр). Константы квазихимических реакций имеют Аррениусовский вид

$$K_X = K_{X_0} \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.}}}{k_B T}\right). \quad (11)$$

С учетом работы [1] в уравнении (9) три независимые переменные: P_A, n, δ_0 . Еще одно уравнение, в котором независимые переменные P_A и n , — это уравнение электронейтральности:

$$\begin{aligned} n + V_A^- + 2V_A^{--} + A_B^- + 2A_B^{--} + B_i^- + 2B_i^{--} = \\ = p + A_i^+ + 2A_i^{++} + V_B^+ + 2V_B^{++} + B_A^+ + 2B_A^{++}, \end{aligned} \quad (12)$$

$n \times p = n_i^2$, n_i — собственная концентрация полупроводника [19].

Если объем паровой фазы достаточно большой, параметр α будет зависеть от температуры испарения и значения δ_0 . Определим условия, при которых α можно считать константой.

Если изменение объемов твердой и паровой фаз $\Delta V = \Delta V_s = -\Delta V_g$, то

$$\frac{V_g}{V_s} = \frac{\frac{V_{g0}}{\Delta V} + 1}{\frac{V_{s0}}{\Delta V} - 1}. \quad (13)$$

Искомое условие выполняется, если

$$\frac{V_{s0}}{\Delta V} \gg 1, \quad (14)$$

и

$$\frac{V_{g0}}{\Delta V} \gg 1. \quad (15)$$

Оценим предельные значения $V_{g0}/\Delta V$:

– со стороны избытка металла

$$\frac{V_g}{\Delta V} = \frac{k_B T C_{A_s}}{P_A}, \quad (16)$$

– со стороны избытка халькогена

$$\frac{V_g}{\Delta V} = \frac{k_B T C_{B_s}}{2P_{B_2} A}. \quad (17)$$

Исходя из P – T -диаграмм халькогенидов кадмия и цинка [10, 14] для CdTe максимальное значение P_{Cd} составляет порядка 5 атм. при температуре 1250 К, концентрация атомов Cd и Te — порядка 10^{22} см^{-3} и $V_{g0}/\Delta V \cong 500$. Максимальное давление еще ниже — $\sim 0,2$ атм. и $V_{g0}/\Delta V \cong 10000$. При снижении температуры $V_{g0}/\Delta V$ растет экспоненциально, и, следовательно, во всем интервале температур существования твердой фазы условие (15) выполняется.

Оценим выполнение условия (14).

При избытке в паровой фазе металла

$$\frac{V_s}{\Delta V} = \frac{V_s k_B T C_{A_s}}{V_g P_A} = \frac{k_B T C_{A_s}}{\alpha P_A}. \quad (18)$$

При избытке в паровой фазе халькогена

$$\frac{V_s}{\Delta V} = \frac{V_s k_B T C_{B_s}}{V_g 2P_{B_2}} = \frac{k_B T C_{B_s}}{2\alpha P_{B_2}}. \quad (19)$$

Условие (14) выполняется, если:

– в случае избытка металла

$$\alpha < \alpha_{\text{крит.}} = \frac{0,1 k_B C_{A_s}}{P_A}; \quad (20)$$

– в случае избытка халькогена

$$\alpha < \alpha_{\text{крит.}} = \frac{0,1 k_B C_{B_s}}{2P_{B_2}}. \quad (21)$$

На рис. 2 представлены критические значения параметра α для границы области со стороны избытка Cd, Te и конгруэнтно испаряющегося состава P_{min} .

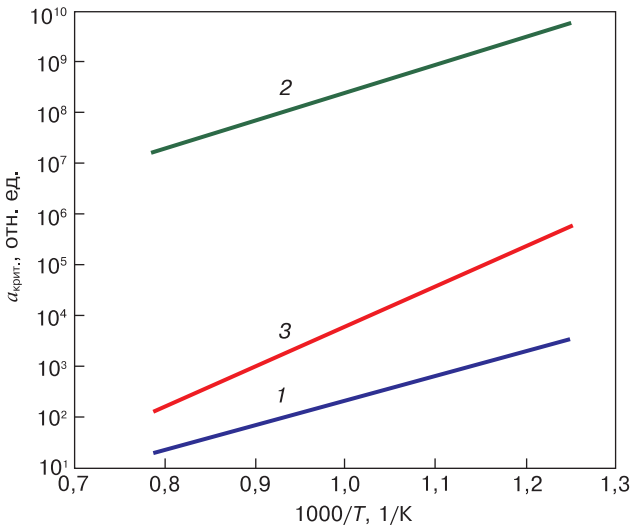


Рис. 2. Температурные зависимости критического отношения объемов паровой и твердой фазы на примере CdTe со стороны избытка Cd (1), Te (2) и конгруэнтно испаряющегося состава P_{min} (3)

Fig. 2. Temperature dependence of critical ratio of vapor and solid phase volumes for CdTe: (1) at the Cd excess side, (2) at the Te excess side and (3) for the congruently evaporating composition P_{min}

Из рис. 2 видно, что отношение объемов паровой и твердой фазы для того, чтобы считать параметр α не зависящим от условий испарения в уравнении (9) достаточно, чтобы α не превышало 50—100 в зависимости от температуры испарения. Чем меньше параметр α , тем чувствительней будут результаты измерений парциальных давлений к величине δ_0 .

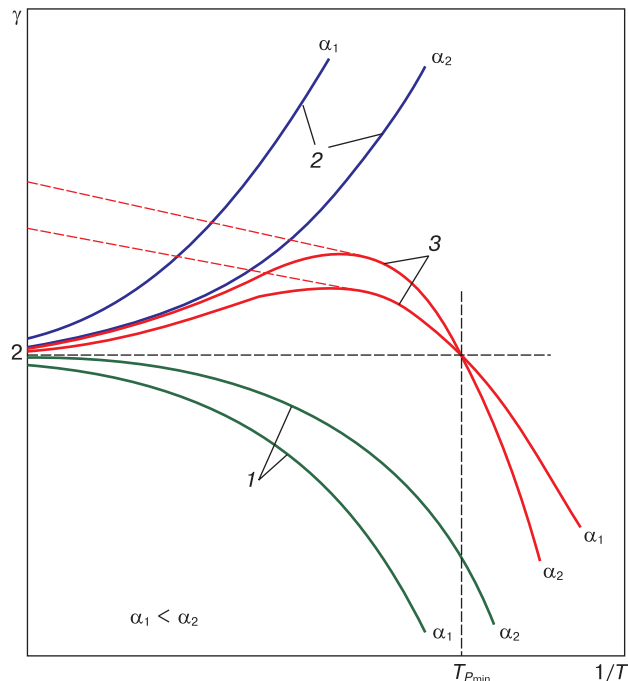


Рис. 3. Температурные зависимости $\gamma = P_A/P_{B_2}$: 1, 3 — $\delta_0 < 0$ (3 δ_0 имеет состав P_{min} при температуре T_{Pmin} не понятна запись); 2 — $\delta_0 > 0$

Fig. 3. Temperature dependences of $\gamma = P_A/P_{B_2}$: (1, 3) $\delta_0 < 0$; (2) $\delta_0 > 0$ (1 is composition with maximum excess of chalcogen; 2 is composition with excess metal; 3 is the composition P_{min} at the temperature T_{min})

Это иллюстрирует рис. 3, на котором представлена тенденция изменения температурной зависимости γ при изменении параметра α для случая, когда состав P_{min} содержит избыток халькогена (пример — соединение CdTe) при трех исходных δ_0 (1 — с максимальным избытком халькогена, 2 — состав с избытком металла, 3 — состав P_{min}).

Сплошные линии на рис. 3 для состава P_{min} — температурные зависимости при доминировании заряженных дефектов, штриховые — зависимость состава пара при температуре выше T_{Pmin} , если доминируют электрически нейтральные дефекты. Состав пара при $\gamma = 2$ — конгруэнтное испарение соединения.

Таким образом, в системе уравнений (9) и (12) три независимых переменных. Если при нагреве реактора с материалом до температуры T имеется возможность измерить парциальное давление хотя бы одного компонента, при известной константе испарения и константах реакций образования СТД можно рассчитать n и δ_0 .

Однако в настоящее время точная информация о составе и параметрах образования СТД в соединениях $A^{II}B^{VI}$ не известна. Даже в наиболее изучаемом материале CdTe имеется, как минимум, 6 моделей дефектообразования, отличающихся как по составу, так и по параметрам реакций образования [20—25]. Поэтому измерение температурной зависимости состава пара при испарении в замкнутый объем можно использовать для уточнения модели дефектообразования в материале.

Измерение парциальных давлений компонентов

Для предложенного метода определения отклонения от стехиометрии оптимальным является предложенный Р.Ф. Бребриком метод измерения парциальных давлений по оптической плотности паровой фазы на определенной длине волны [26], характерной для данных атомов или молекул. Конструкция реактора состояла из двух соединенных контейнеров: относительно низкотемпературного с изменяющейся температурой, в который загружали исследуемый материал, и оптической части, выдерживаемой при постоянной, более высокой температуре, чем контейнер с материалом, для предотвращения осаждения материала на оптические окна. В варианте, рассмотренном в работе [26], α превышало 50. Именно этим методом было показано, что паровая фаза соединений $A^{II}B^{VI}$ на границах области гомогенности состоит преимущественно из избыточного компонента и в широком температурном диапазоне парциальные давления равны давлению насыщенных паров компонентов. Таким образом, метод использовали только для исследования границ области гомогенности.

Отмеченный в работе [13] предел обнаружения в 10^{-4} % (мол.) соответствует не чувствительности по отклонению от стехиометрии в твердом теле, таких расчетов в работе [26] не проводили, а заниженной чувствительности метода по составу компонентов паровой фазы. Но даже при таких пределах чувствительности по отдельным компонентам предел изменения γ составляет не менее восьми порядков.

В работе [27] была предложена другая конструкция аппарата, в которой оптическая часть и область размещения испаряемого соединения объединены, что позволяет использовать уравнение (9) для расчетов δ_0 в широком диапазоне значений (до 10^{-6} % (ат.) по избыточному компоненту). Этот вариант аппарата измерения равновесных парциальных давлений компонентов халькогенидов кадмия и цинка позволяет уменьшить параметр α и, следовательно, увеличить чувствительность метода по отклонению от стехиометрии.

Заключение

Для анализа состава равновесной паровой фазы предложено использовать уравнение материального баланса $\delta - \delta_0 + \frac{\alpha}{k_B T} (P_A - 2P_{B_2}) = 0$, в ко-

тором параметр $\alpha = V_g/V_s$ определяет чувствительность метода по величине δ_0 . Проведены оценки условий, при которых α можно считать постоянной величиной, что упрощает проведение расчетов δ_0 . Совместно с решением уравнения электронейтральности это позволяет добиться полноты системы двух уравнений с двумя неизвестными — δ_0 и концентрации электронов проводимости. Измерения парциальных давлений по оптической плотности паров являются наиболее подходящими. С учетом чувствительности измерения давлений по оптической плотности паров можно определять значения δ_0 до 10^{-6} % (ат.).

Библиографический список

1. Isshiki M., Wang J. II–IV semiconductors for optoelectronics: CdS, CdSe, CdTe. In: Kasap S., Capper P. (eds.) *Springer handbook of electronic and photonic materials*. Cham, Switzerland: Springer; 2017: 853—865. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_33
2. Triboulet R., Siffert P. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications. Elsevier; 2010. 296 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17817-0>
3. Tinedert I.E., Pezzimenti F., Megherbi M.L., Tumer T.O. Tumer O.T., Finger M.H., Gordon E.E., Ramsey B.D., Rhiger D.R., Sharma D.P. Test results of preliminary CdZnTe pixel detectors for possible application to HXT on the Constellation-X mission. *Proceedings of SPIE. X-ray and Gamma-ray instrumentation for Astronomy XIII*. 2004; 5165: 548—554. <https://doi.org/10.1117/12.515619>
4. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E., Mancini A.M., Zappettini A., Ubertini P. Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications. *Sensors*. 2009; 9(5): 3491—3526. <https://doi.org/10.3390/s90503491>
5. Дворянкин В.Ф., Дворянкина Г.Г., Иванов Ю.М., Кудряшов А.А., Петров А.Г. Фотовольтаические детекторы рентгеновского излучения на основе кристаллов CdTe с p–n-переходом. *Журнал технической физики*. 2010; 80(7): 156—158.
6. Tinedert I.E., Pezzimenti F., Megherbi M.L., Saadoun A. Design and simulation of a high efficiency CdS/CdTe solar cell. *Optik*. 2020; 208: 164112. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164112>
7. Bosio A., Rosa G., Romeo N. Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells. *Solar Energy*. 2018; 175: 31—43. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.018>
8. Baines T., Shalvey T.P., Major J.D. Pt 10. CdTe solar cells. In: *A Comprehensive guide to solar energy systems*. Elsevier; 2018: 215—232. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811479-7.00010-5>
9. Scheiber C., Giakos G.C. Medical applications of CdTe and CdZnTe detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2001; 458(1–2): 12—25. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)01032-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)01032-9)
10. Kroger F.A. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland; 1964. 1039 p.
11. Ivanov Y.M. Configuration of the cadmium telluride homogeneity boundaries. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014; 59(14): 1705—1714. <https://doi.org/10.1134/S0036023614140034>
12. Avetisov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetisov R. Nonstoichiometry of $A^{II}B^{VI}$ semiconductors. *Crystal Research and Technology*. 2015; 50(1): 115—123. <https://doi.org/10.1002/crat.201400215>
13. Avetisov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Khanh T. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds. *Crystall Reserch Technology*. 2015; 50(1): 93—100. <https://doi.org/10.1002/crat.201400201>
14. Иванов Ю.М., Яковлева В.Т., Андрейчук А.Н., Морозова Л.П. Метод концентрирования избыточного компонента для определения его концентрации в нестехиометрических соединениях. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1977; (6): 1082.
15. Зломанов В.П., Аветисов И.Х., Можевитина Е.Н. Физическая химия твердого тела. P–T–x диаграммы фазовых равновесий. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева; 2019. 184 с.
16. Аветисов И.Х. Фазовые равновесия в системах A(II)B(VI). В сб.: *Высокочистые вещества*. М.: Научный мир; 2018: 704—753.
17. Rudolph P. Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1994; 29(1–4): 275—381. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0960-8974(94)90009-4)
18. Yellin N., Szapiro Y. Calculation of the partial vapor pressures of tellurium and cadmium over non-stoichiometric CdTe in the temperature range 750—1050 °C. *Journal of Crystal Growth*. 1985; 73(1): 77—82. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(85\)90333-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(85)90333-1)

19. Шалимова К.В. Физика полупроводников. СПб.: Лань; 2010. 400 с.

20. Kröger F.A. The defect structure of CdTe. *Revue de Physique Appliquée*. 1977; 12(2): 205—210. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01977001202020500>

21. Медведев С.А., Максимовский С.Н., Киселева К.В., Клевков Ю.В., Сентюрин Н.Н. О природе точечных дефектов в нелегированном CdTe. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1973; 9(3): 356—360.

22. Медведев С.А., Мартынов В.Н., Кобелева С.П. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном CdTe. *Известия АН СССР. Кристаллография*. 1983; 28(2): 394.

23. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. The nature of point defects in CdTe. *Journal of Electronic Materials*. 2006; 35(6): 1354—1359. <https://doi.org/10.1007/s11664-006-0268-9>

24. Berding M.A. Native defects in CdTe. *Physical Review B*. 1999; 60(12): 8943—8950. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.8943>

25. Kosyak V.V., Opanasyak A.S., Protsenko I.Yu. Ensemble of point defects in CdTe single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching. *Functional Materials*. 2005; 12(4): 797—806.

26. Brebric R.F., Strauss A.J. Partial pressures in equilibrium with group IV tellurides. I. Optical absorption method and results for PbTe. *Journal of Chemical Physics*. 1964; 40: 3230—3235. <https://doi.org/10.1063/1.1724990>

27. Медведев С.А., Мартынов В.Н., Кобелева С.П. Исследование температурной зависимости парциальных давлений компонентов над теллуридом кадмия. *Электронная техника. Серия 6. Материалы*. 1980; (8(145)): 53—58.

References

1. Kasap S., Capper P., eds. Isshiki M., Wang J. II–IV semiconductors for optoelectronics: CdS, CdSe, CdTe. In: *Springer handbook of electronic and photonic materials*. Cham, Switzerland: Springer; 2017: 853—865. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_33

2. Triboulet R., Siffert P. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications. Elsevier; 2010. 296 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17817-0>

3. Tumer O.T., Finger M.H., Gordon E.E., Ramsey B.D., Rhiger D.R., Sharma D.P. Test results of preliminary CdZnTe pixel detectors for possible application to HXT on the Constellation-X mission. *Proceedings of SPIE. X-ray and Gamma-ray instrumentation for Astronomy XIII*. 2004; 5165: 548—554. <https://doi.org/10.1117/12.515619>

4. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E., Mancini A.M., Zappettini A., Ubertini P. Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications. *Sensors*. 2009; 9(5): 3491—3526. <https://doi.org/10.3390/s90503491>

5. Dvoryankin V.F., Dvoryankina G.G., Ivanov Yu.M., Kudryashov A.A., Petrov A.G. Photovoltaic X-ray detectors based on CdTe crystals with p–n junction. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*. 2010; 80(7): 156—158. (In Russ.)

6. Tinedert I.E., Pezzimenti F., Megherbi M.L., Saadoun A. Design and simulation of a high efficiency CdS/CdTe solar cell. *Optik*. 2020; 208: 164112. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164112>

7. Bosio A., Rosa G., Romeo N. Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells. *Solar Energy*. 2018; 175: 31—43. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.018>

8. Baines T., Shalvey T.P., Major J.D. Pt 10. CdTe solar cells. In: *A comprehensive guide to solar energy systems*. Elsevier; 2018: 215—232. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811479-7.00010-5>

9. Scheiber C., Giakos G.C. Medical applications of CdTe and CdZnTe detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2001; 458(1–2): 12—25. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)01032-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)01032-9)

10. Kroger F.A. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland; 1964. 1039 p.

11. Ivanov Y.M. Configuration of the cadmium telluride homogeneity boundaries. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014; 59(14): 1705—1714. <https://doi.org/10.1134/S0036023614140034>

12. Avetisov I. Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetisov R. Nonstoichiometry of $A^{II}B^{VI}$ semiconductors. *Crystal Research and Technology*. 2015; 50(1): 115—123. <https://doi.org/10.1002/crat.201400215>

13. Avetisov I. Mozhevitina E., Khomyakov A., Khanh T. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds. *Crystal Research and Technology*. 2015; 50(1): 93—100. <https://doi.org/10.1002/crat.201400201>

14. Ivanov Yu.M., Yakovleva V.T., Andreychuk A.N., Morozova L.P. The method of concentration of the excess component to determine its concentration in non-stoichiometric compounds. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie Materialy*. 1977; (6): 1082.

15. Zlomanov V.P., Avetisov I.H., Mozhevitina E.N. Physical chemistry of a solid. P–T–x diagrams of phase equilibria. Moscow: RKhTU im. D.I. Mendeleeva; 2019. 184 p. (In Russ.)

16. Avetisov I.H. Phase equilibria in systems A(II) B(VI). In: *High-purity substances*. Moscow: Nauchnyi mir; 2018: 704—753. (In Russ.)

17. Rudolph P. Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1994; 29(1–4): 275—381. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0960-8974(94)90009-4)

18. Yellin N., Szapiro Y. Calculation of the partial vapor pressures of tellurium and cadmium over non-stoichiometric CdTe in the temperature range 750—1050 °C. *Journal of Crystal Growth*. 1985; 73(1): 77—82. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(85\)90333-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(85)90333-1)

19. Shalimova K.V. Physics of semiconductors. St. Petersburg: Lan'; 2010. 392 p. (In Russ.)

20. Kröger F.A. The defect structure of CdTe. *Revue de Physique Appliquée*. 1977; 12(2): 205—210. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01977001202020500>

21. Medvedev S.A., Maksimovskiy S.N., Kiseleva K.V., Klevkov Yu.V., Sentyurina N.N. On the nature of point defects in undoped CdTe. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie Materialy*. 1973; 9(3): 356—360. (In Russ.)

22. Medvedev S.A., Martynov V.N., Kobleleva S.P. On the possibility of existence of anti-structural defects in undoped CdTe. *Izvestiya AN SSSR. Kristallografiya*. 1983; 28(2): 394. (In Russ.)

23. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. The nature of point defects in CdTe. *Journal of Electronic Materials*. 2006; 35(6): 1354—1359. <https://doi.org/10.1007/s11664-006-0268-9>

24. Berding M.A. Native defects in CdTe. *Physical Review B*. 1999; 60(12): 8943—8950. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.8943>

25. Kosyak V.V., Opanasyak A.S., Protsenko I.Yu. Ensemble of point defects in CdTe single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching. *Functional Materials*. 2005; 12(4): 797—806.

26. Brebric R.F., Strauss A.J. Partial pressures in equilibrium with group IV Tellurides. I. Optical absorption method and results for PbTe. *Journal of Chemical Physics*. 1964; 40: 3230—3235. <https://doi.org/10.1063/1.1724990>

27. Medvedev S.A., Martynov V.N., Kobeleva S.P. Investigation of temperature dependence of partial pressures of components over cadmium telluride. *Elektronnaya Tekhnika. Seriya 6. Materialy*. 1980; (8(145)): 53—58. (In Russ.)

Информация об авторе / Information about the author

Кобелева Светлана Петровна — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры полупроводниковой электроники и физики полупроводников; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0879-7013>; e-mail: kob@misis.ru

Svetlana P. Kobeleva — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Associate Professor of the Department Semiconductor Electronics and Semiconductor Physics; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0879-7013>; e-mail: kob@misis.ru

Поступила в редакцию 27.06.2022; поступила после доработки 08.07.2022; принята к публикации 14.07.2022
Received 27 June 2022; Revised 8 July 2022; Accepted 14 July 2022

* * *