

УДК 535.3, 535.5

ISSN 1729-4428

Л.Й. Межиловська, А.М. Дмитрів, П.В. Жуковскі*

Кристалоквазіхімія атомних дефектів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з участю кисню

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua
*Люблінський технічний університет, 20-618 Люблін, Польща
E-mail: mario@elektron.pol.lublin.pl

Методом кристалоквазіхімії досліджено дефектну підсистему у твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при наявності у них неконтрольованої домішки кисню.

Ключові слова: телурид кадмію, твердий розчин, дефекти, сфалерит, кисень.

Стаття поступила до редакції 17.12.2003; прийнята до друку 19.05.2004.

І. Вступ

Тверді розчини $Cd_{1-x}Zn_xTe$ перспективні напівпровідники для детекторів іонізуючого випромінювання. Інтерес до них викликаний, поперше, можливістю одержання достатньо високоомного матеріалу і, по-друге, використанням в якості підкладок при вирощуванні епітаксійних структур $Cd_{1-x}Hg_xTe$ [1,2].

На даний час частково дослідженні деякі оптичні властивості кристалів [3]. Що стосується електричних, то їх дослідження ускладнені, особливо при азотних і гелієвих температурах, тобто саме в тих випадках, коли можна одержати найбільш цінну інформацію про концентрацію вільних носіїв заряду, енергіях іонізації домішкових рівнів, співвідношення концентрацій донорів і акцепторів і т. д. [4].

Так, зокрема, автори роботи [5] припускають, що кристали $Cd_{1-x}Zn_xTe$ одержують із різним типом провідності: при малому вмісті Zn – з провідністю n-типу, а при великому ($x < 0,3$) – p-типу. В роботі [6] кристали були одержані методом Бріджмена n-типу провідності з питомим опором до $10^{10} \div 10^{11}$ Ом·см при загальному надлишку металу у навазці. Оскільки надлишок над стехіометричним складом металу створює власні донори, це повинно було би забезпечувати достатньо низький питомий опір кристалів і тому причина їх високоомності не зрозуміла [7].

Деякі нові відомості про природу дефектів, відповідальних за властивості кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ наведені у роботі [7] на основі комплексного дослідження спектрів катодолномінісценції, питомого опору, вмісту неконтрольованої домішки кисню, мікроскладу і ін.

У даній роботі на основі кристалоквазіхімічних підходів [8] запропоновано механізми і моделі атомних дефектів у твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з участю домішки кисню.

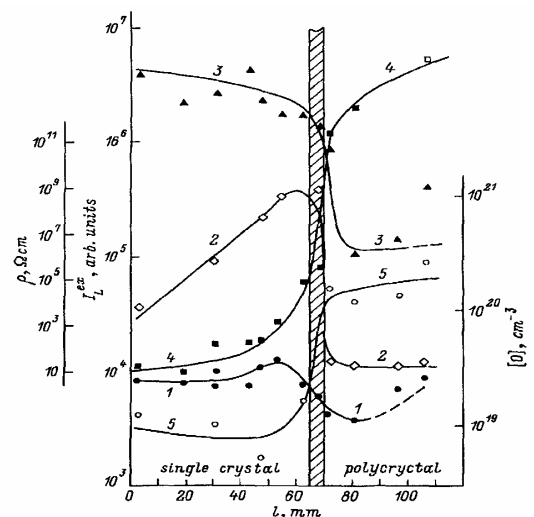


Рис. 1. Порівняльні значення основних характеристик $Cd_{1-x}Zn_xTe$ по довжині злитку: 1 – екситонна смуга I^{ex} при 300 К, 2 – питомий опір ρ , 3 – інтенсивність смуги $\lambda = 1200$ (1500) нм при $T = 80$ К, 4 – інтенсивність самоактивованого свічення ($\lambda = 800$ нм) при $T = 80$ К, 5 – загальна концентрація кисню $[O]$. Інтенсивності смуг розраховані по площі під кривою [7].

II. Методика експерименту і результати

Вивчення властивостей проводили на свіжих сколах кристалів $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$, вирошених із розплаву по Бріджмену [6]. Заданий режим забезпечував монокристалічний ріст на 2/3 довжини злитку, після чого з різкою зміною властивостей і різкою границею спостерігався перехід до полікристала. Мікроаналіз (МА) для всіх сколів по довжині l і радіусу r злитку давав надлишок металу над телуром [7].

Як видно із рис. 1 (крива 2) питомий опір по довжині злитку монотонно збільшується від його початку (10^4 Ом·см) і, проходячи через максимум для $l \approx 50$ мм (10^{10} Ом·см), різко падає до границі монокристал-полікристал. У полікристалічній частині злитку питомий опір становить $10 \div 10^2$ Ом·см. У цьому випадку причину високоомності кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при надлишку металу у вихідній загрузці, можна пояснити присутністю фонові домішки кисню. Концентрація кисню в усій монокристалічній частині злитку порядку 10^{19} см $^{-3}$ (рис. 1, крива 5). У міжвузловому положенні кисень O_i є акцептором. Проте збільшення питомого опору по довжині монокристалічної частини злитку не пов'язане з ростом домішкою кисню, так як концентрація $[O_i]$ постійна по усій довжині. Крім того може спостерігатися збіднення загального вмісту кисню у найбільш високоомній частині при зменшенні кількості дефектів Zn_{Cd} у твердому розчині. Це відповідає збільшенню відношення концентрацій $[Cd] / [Zn]$ у високоомній області порядку 3 [7].

На рис. 2 показано зміну спектра катодоліумінесценції у більш широкій спектральній області на типових сколах по довжині злитку. Спектри дані для центральної монокристалічної частини злитку (а), границі монокристал-полікристал (б) і кінцевої полікристалічної частини (с). Як було показано у роботі [9], для спектра КЛ $Cd_{1-x}Zn_xTe$ характерні, крім екситонних, ще дві групи смуг: в області ~ 800 і $1200-1500$ нм. Зміну інтенсивності даних смуг по довжині злитку показано на рис. 1. Високу інтенсивність смуг 1200 (1500) нм майже по всій початковій довжині монокристалічної частини злитку пов'язують із вакансіями телуру V_{Te} (рис. 1, крива 3) [7]. Той факт, що V_{Te} існують при вмісті кисню з концентрацією 10^{19} см $^{-3}$, засвідчує те, що кисень не входить у вузли ґратки, заповнюючи вакансії V_{Te} . У такій формі кисень може входити при рості кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ як дефект O_i , який компенсує об'ємну невідповідність електронейтрального центру Zn_{Cd} .

Смугу 800 нм (рис. 2) пов'язують з присутністю кисню у вузлах ґратки O_{Te} [7], інтенсивність якої збільшується у кінці монокристалічної частини.

III. Кристалоквазіхімічні рівняння дефектів

Згідно уявлень кристалоквазіхімії [8]

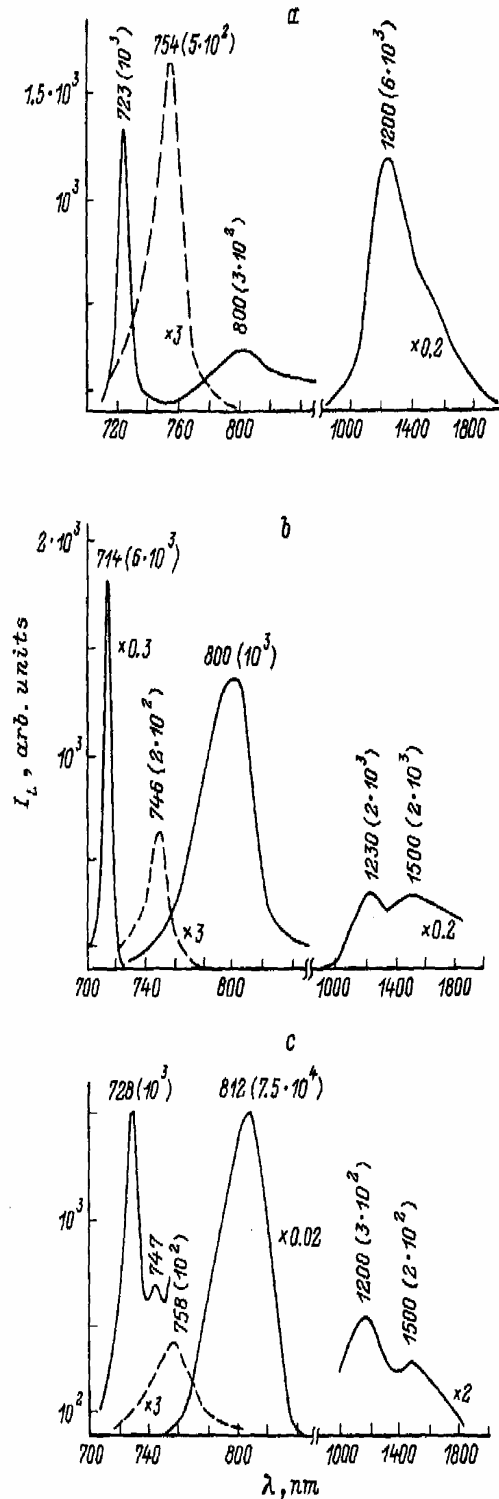
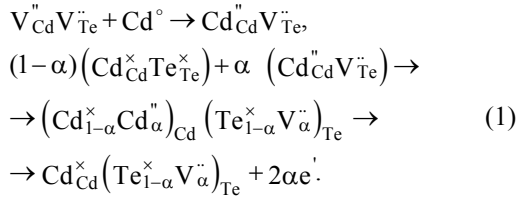
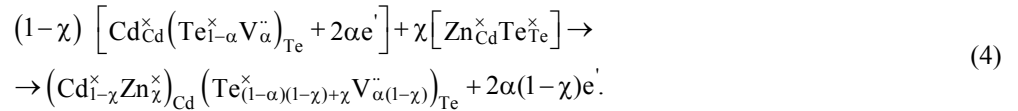
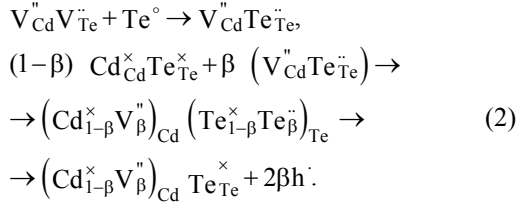


Рис. 2. Зміна спектра катодоліумінесценції по довжині злитку $Cd_{1-x}Zn_xTe$: а – середня високоомна частина, б – кінець монокристалічної частини, с – полікристал. Вказані довжини хвиль максимумів у нм і інтенсивності відповідних смуг (в дужках). Температура вимірювання: суцільні лінії – $T = 80$ К, штрихові – $T = 300$ К. [7].

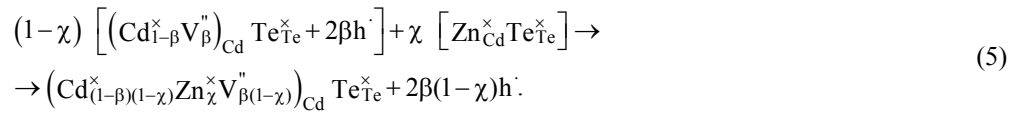
нестехіометричний телурид кадмію з надлишком кадмію описується такими рівняннями:



При надлишку халькогену відповідно:



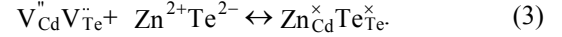
Накладання кристалоквазіхімічного рівняння р-



Таким чином, твердий розчин Cd_{1-x}Zn_xTe при надлишку металу описується рівнянням (4), при надлишку халькогену – рівнянням (5). Із цих рівнянь видно, що концентрація основних носіїв струму зменшується на величину (1-χ), де χ – мольна частка легуючої сполуки. Зменшення концентрації основних носіїв пояснюється заліковуванням вакансій V_{Cd}, V_{Te} іонами цинку і телуру. Дефект заміщення Zn_{Cd} у (4), (5) призводить до росту сталої кристалічної ґратки сфалеритної структури Cd_{1-x}Zn_xTe із збільшенням складу [10], так як іонний радіус цинку є більшим від заміщуючого іона

Де, α і β – відхилення від стехіометрії. При аналізі рівнянь (1), (2) видно, що електронний тип провідності телуриду кадмію пов'язаний із вакансіями V_{Te}'', які утворюються за рахунок надлишкового кадмію, а дірковий – із вакансіями V_{Cd}'', при надлишку телуру.

Кристалоквазіхімічні рівняння для твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe одержимо аналогічно як і для нестехіометрії з телуриду кадмію (1), (2):



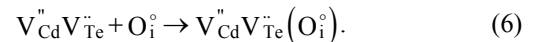
Суперпозиція n-CdTe (1) з (3) призводить до:

CdTe (2) з легуючим кластером (3) дає рівняння:

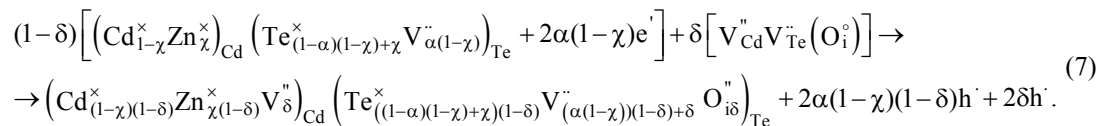
кадмію.

Кристалоквазіхімічне рівняння з домішкою кисню, що описує початок росту кристалів для матеріалу n-типу (4), пов'язують із його входженням у міжвузля (механізм А). У кінці росту – домінує заміщення киснем вакансій телуру (механізм В).

Механізм вкорінення (А):



При накладанні кластера (6) на матеріал (4) одержуємо:



Механізм заміщення (В):



Накладання матеріалу (5) на кластер (8) дає:

$$(1-\delta) \left[\left(\text{Cd}_{1-x}^{\times} \text{Zn}_x^{\times} \right)_{\text{Cd}} \left(\text{Te}_{(1-\alpha)(1-\chi)+\chi}^{\times} V_{\alpha(1-\chi)}^{\ddot{\cdot}} \right)_{\text{Te}} + 2\alpha(1-\chi)e' \right] + \delta \left[V_{\text{Cd}}^{\ddot{\cdot}} \text{O}_{\text{Te}}^{\ddot{\cdot}} \right] \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\text{Cd}_{(1-\chi)(1-\delta)}^{\times} \text{Zn}_{\chi(1-\delta)}^{\times} V_{\delta}^{\ddot{\cdot}} \right)_{\text{Cd}} \left(\text{Te}_{((1-\alpha)(1-\chi)+\chi)(1-\delta)}^{\times} V_{(\alpha(1-\chi))(1-\delta)}^{\ddot{\cdot}} \text{O}_{\delta}^{\ddot{\cdot}} \right)_{\text{Te}} + 2\alpha(1-\chi)(1-\delta)h' + 2\delta h'.$$

Отже, при наявності у досліджуваному матеріалі неконтрольованої домішки кисню, створюються додаткові акцепторні рівні, пов'язані із дефектами O_i , O_{Te} . І в загальному концентрація дірок у матеріалах (7), (9) збільшується на $2\delta h'$, де δ – мольна частка домішки кисню. Перерозподіл в концентраціях міжвузлового кисню та заміщеного киснем телуру може бути причиною утворення акцепторних рівнів з різною енергією.

При надлишку металу у кристалі із домішкою кисню, накопичені центри Zn_{Cd} спочатку утримують кисень у міжвузлях (O_i), який компенсує власні донори. У кінці зони росту кристалів кисень переходить у вузли підгратки телуру $O_i \rightarrow O_{\text{Te}}$ з заповненням вакансій V_{Te} . Основною причиною зміни типу дефектності є зменшення кількості центрів Zn_{Cd} , які спочатку утримували кисень у міжвузлях, а також накопичення Cd у розплаві з утворенням власних донорів Cd_i замість V_{Te} .

V. Висновки

1. Методом кристалоквазімії проаналізовано процеси дефектоутворення у твердих розчинах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з участю кисню.

2. Показано, що утворення дефекту заміщення Zn_{Cd} у n- і p- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ призводить до збільшення сталої кристалічної гратки сфалеритної структури з

ростом телуриду цинку.

3. Домішка кисню у твердому розчині $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ існує у вигляді міжвузлового акцептора O_i або переходить у вузли телуру $O_i \rightarrow O_{\text{Te}}$ і є ефективним акцептором.

4. Встановлено, що основною причиною зміни типу дефектності переходу $O_i \rightarrow O_{\text{Te}}$ є зменшення концентрації дефектів Zn_{Cd} , які спочатку утримують кисень у міжвузлях, а також накопичення Cd у розплаві.

Автори висловлюють подяку **проф. Фреїку Д.М.** за постановку задачі дослідження та цінні зауваження.

Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

Дмитрів А.М. – аспірант кафедри фізики твердого тіла;

Жуковські П.В. – доктор наук, асоційований професор;

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Л.В. Атрощенко, С.Н. Галкин, Л.П. Гальчинецкий, И.А. Рыбалка, В.Д. Рыжиков. Термодинамические параметры взаимодействия в системе $\text{CdTe-ZnTe-O}_2\text{-C}$ при выращивании кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ из расплава // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **39**(3), сс. 293-297 (2003).
- [2] Ю.В. Шалдин, И. Вархульска, М.Х. Рабаданов, В.К. Комарь. Магнитные исследования широкозонных полупроводников $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.12, 0.21$) // *Физика и техника полупроводников*, **38**(3), сс. 300-304 (2004).
- [3] А.И. Белогорохов, В.М. Лакеенков, Л.И. Белогорохова. Оптические свойства монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0.1$) в инфракрасном диапазоне длин волн // *Физика и техника полупроводников*, **35**(7), сс. 808-811 (2001).
- [4] А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, А.Г. Белов, В.М. Лакеенков, Н.А. Смирнова. К вопросу о поглощении инфракрасного излучения свободными носителями заряда в n- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ // *Физика и техника полупроводников*, **33**(5), сс. 549-552 (1999).
- [5] Г.Я. Пикус, Ю.В. Калиниченко, Н.И. Рудченко. Динамика испарения в вакууме твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **29**(4), сс. 752-758 (1992).
- [6] V.K. Komar, H. Hermon, M.S. Goorsky et al. *Semiconductors for Room Temperature Radiation Detector applications II*, ed. by R.B. James (Pittsburgh, PA, 1998). Mater. Res. Sos., 487 (1998).
- [7] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, В.К. Комарь, В.Г. Галстян, В.С. Зимгорский. Зависимость свойств кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ от типа собственных точечных дефектов и форм присутствия кислорода // *Физика и техника полупроводников*, **33**(5), сс. 569-573 (1999).
- [8] Д.М. Фреїк, А.М. Дмитрів, П.В. Жуковські, Л.Й. Межиловська. Атомні дефекти і фізико-хімічні властивості твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з участю кисню при відпалі // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(1), сс. 515-520 (2004).

- [9] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Д.П. Наливайко. Матер. докл. Межд. науч.-техн. сем. М., МЭИ, 238 с. (1998).
- [10] *Полупроводниковые твердые растворы и их применение: Справочные таблицы* / Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. Воениздат, М. 208 с. (1982).

L. Mezhylovska, A. Dmytriv, P. Zukowski*

Crystal-quasichemical Atomic Defects $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Solid Solutions with Oxygen

*'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua
*Lyublin Technical University, 20-618 Lyublin, Poland
E-mail: mario@elektron.pol.lublin.pl*

By crystal-quasichemical method the defect subsystem of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ solid solutions with non-control oxygen impurity is research.