

# УКРАЇНСЬКИЙ ФІЗИЧНИЙ ЖУРНАЛ

6

1999

Том 44

Volume

ПЕРЕВІРено

2008 P

UKRAINIAN  
JOURNAL  
OF PHYSICS

ПЕРЕВІРено

2016 P

78123



## ТЕХНОЛОГІЧНІ НЕОДНОРІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ДИФОСФІДУ КАДМІЮ

М. С. КОРЕЦЬ

УДК 621.315.592

© 1999 р.

Національний педагогічний університет ім. М. П. Драгоманова  
(252030 Київ 30, вул. Пирогова, 9)

Досліджено періодичну неоднорідність монокристалів дифосфіду кадмію. На основі проведених досліджень (температурної залежності ширини забороненої зони) та спектроскопічних вимірювань (мас-спектроскопії вторинних іонів, резерфордівського зворотнього розсіяння) показано, що в монокристалах шари з більшою оптичною густиною характеризуються наявністю підвищеної концентрації вакансій кадмію і комплексів на їх основі, не виключена участь власних дефектів типу міжвузловинного кадмію. Причиною утворення додаткової кількості дефектів є особливий кінетичний ефект у процесі росту кристалів — надстабільні коливання температури.

Для практичного застосування дифосфіду кадмію доцільно мати монокристали великих розмірів, оптично і електрично однорідні, але на практиці вирошені кристали відрізняються між собою за вказаними властивостями. Дуже часто у зразках, одержаних із стехіометричного розплаву, спостерігаються неоднорідності у вигляді темних і світлих смужок, що чергуються між собою. Утворення полосатої структури кристалів характерне лише для вказаного способу отримання монокристалів, разом з тим саме ним можна одержати зразки даної сполуки найбільших розмірів, порівняно з іншими методами, що придатні для приладобудування за своїми геометричними параметрами. Природа таких неоднорідностей систематично не досліджувалась, тому цю роботу присвячено саме цій проблемі.

Дослідження проводились на візуально неоднорідних прозорих пластинках, площа яких була перпендикулярною до осі  $C$ , з використанням оптичних та спектрометричних (мас-спектроскопії вторинних іонів, резерфордівського зворотнього розсіяння) методів.

Вимірювання температурної залежності ширини забороненої зони  $E_g$  на ділянках з різною оптичною густиною, проведені в інтервалі температур 130 – 370 К на спектрофотометрі Спекорд М-40, засвідчили, що ширина забороненої зони і її температурна залежність для них різні (рис.1). Виявлено, що на ділянках з більшою оптичною густиною (темні шари)  $E_g$  дещо менша (при 279 К  $E_g = 2,01$  еВ), а її температурний коефіцієнт становить  $7,8 \cdot 10^{-4}$  еВ/К. Для світліших ділянок цей коефіцієнт має інше значення —  $9,2 \cdot 10^{-4}$  еВ/К, а

при 297 К абсолютна величина  $E_g$  досягає 2,06 еВ. Значення  $E_g$  після нагрівання до 370 К для темних і білих смуг відповідно становили 2,07 та 2,13 еВ.

Одержані залежності ширини забороненої зони від оптичної густини кристалів дифосфіду кадмію дають можливість пояснити неоднозначність у відомостях щодо ширини забороненої зони, наведених у [1 – 3]. У роботі [3] доведено, що наявність неконтрольованих домішок приводить до зсуву краю поглинання в довгохвильовий бік спектра, що і спостерігається в нашому випадку на ділянках з більш високою оптичною густиною.

Концентрацію домішок у досліджених зразках визначали методом мас-спектроскопії вторинних іонів на установці "LAS-600". У зразках виявлено домішки таких елементів, як Cu, Pb, Al, Mg, Ga, Sn тощо, концентрація яких, за винятком кисню і цинку, була не більшою за  $7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Встановлено, що їх концентрація в цілому не перевищує  $10^7$  см<sup>-3</sup> і практично однакова на ділянках з різною оптичною густиною. Всі ці елементи було виявлено і у вихідних компонентах, тобто у кадмії і фосфорі. Це дає можливість припустити, що за зміну оптичної густини монокристалів CdP<sub>2</sub> відповідають власні дефекти кристалічної ґратки.

Дослідження резерфордівського зворотнього розсіяння на ділянках з різною оптичною густиною показали, що кут, який відповідає максимальному каналюванню, для них не збігається на 4°. Відрізняється і кількість деканальованих частинок у режимі прямого каналювання (рис.2). Із збільшенням оптичної густини кількість деканальованих частинок збільшується, що свідчить про збільшення концентрації дефектів на цих ділянках зразків. Одним із дефектів, який може суттєво вплинути на розсіяння частинок, є міжвузловинні атоми компонентів матриці. Таким чином, можна припустити, що зміна концентрації міжвузловинних атомів кадмію і фосфору зумовлює різну оптичну густину зразків.

На основі досліджень спектрів катодолюмінесценції в [4] одну із смуг випромінювання пов'язують з переходами між енергетичним рівнем  $E_v - (0,44 \pm 0,03)$  еВ, зумовленим рекомбінацією між локальним центром, створеним міжвузловинним кадмієм, і валентною зоною. Для



з'ясування вірогідності такого припущення вирізали зразки із світліших і темніших шарів, для яких визначали концентрації вільних носіїв. Тип провідності і концентрація носіїв заряду в отриманих зразках визначали з вимірювань ефекту Холла, які проводили п'ятизондовим методом (для усунення впливу неомічності контактів) з одночасними вимірюваннями струму крізь зразок, ерс Холла і поздовжньої напруги на зразку. Встановлено, що і світлі, і темні шари мають  $p$ -тип провідності. Привертає увагу той факт, що у зразках на більш темних ділянках концентрація вільних носіїв становила  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , що на кілька порядків більше, ніж на ділянках з меншою оптичною густиною ( $10^{12} \text{ см}^{-3}$ ). Оскільки кристали  $\text{CdP}_2$  належать до  $p$ -типу провідності, то в першому випадку вони порівняно з іншими мають або підвищену концентрацію акцепторних рівнів, або відносно меншу концентрацію донорних центрів. Цей факт не свідчить на користь того, що в темніших ділянках переважають дефекти у вигляді міжвузловинного кадмію.

Утворення дефектів типу міжвузловинного кадмію супроводжується зростанням у кристалах концентрації його вакансій. У роботі [5] встановлено, що вакансії кадмію і комплекси на їх основі утворюють серію енергетичних рівнів акцепторного типу (0,1; 0,18; 0,28; 0,35; 0,47 еВ). Очевидно, у процесі росту кристалів у даному випадку відбувається конкуруюче утворення донорних  $\text{Cd}_i$  і акцепторних  $V_{\text{Cd}}$  центрів, домінуючий вплив яких на провідність кристалів належить останнім. На оптичну прозорість кристалів може вплинути і залишкове домішкове поглинання, зумовлене в першу чергу локальними центрами, утвореними вакансіями кадмію і комплексами на їх основі. Дослідження домішкового поглинання на термооброблених зразках було проведено авторами роботи [6], де виявлено полоси поглинання з енергіями 1,90; 1,85; 1,72; 1,57 еВ, які пов'язують з локальними центрами, що утворені на основі вакансій кадмію в різних зарядових станах та комплексів за їх участю.

Міжвузловинний фосфор і його вакансії утворюють в  $\text{CdP}_2$  донорні центри [7], збільшення концентрації яких підвищує ступінь компенсації кристалів  $p$ -типу і тим самим зменшує їх провідність. Цього не спостерігається в експерименті, тобто ефективність цих центрів малоімовірна. До того ж фосфор, на відміну від кадмію, більш легкий і, враховуючи його менший тетраедричний радіус [8], має кращі міграційні властивості. Таким чином, темні шари зразків характеризуються підвищеною концентрацією дефектів у вигляді вакансій кадмію і комплексів на їх основі, а також не виключена наявність міжвузловинного кадмію. Утворення в об'ємних напівпровідникових кристалах неоднорідностей автори роботи [9] пояснюють

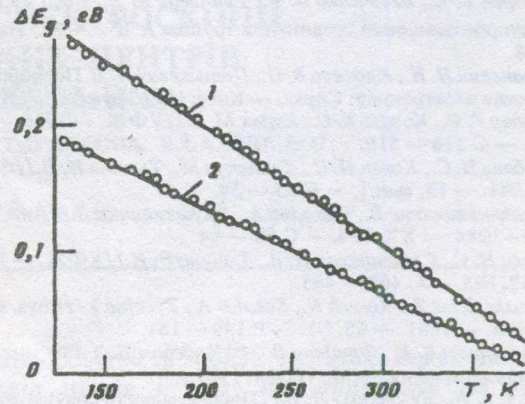


Рис.1. Залежність зміни ширини забороненої зони від температури для ділянок монокристалів дифосфіду кадмію з меншою (1) та більшою (2) оптичними густинами

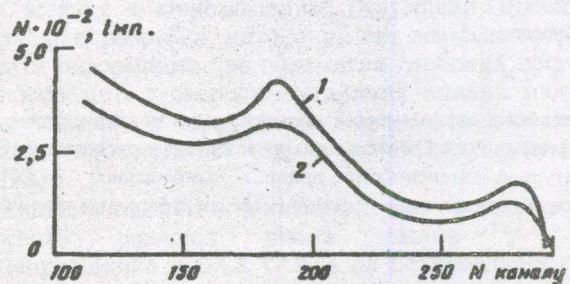


Рис.2. Спектр резерфордівського зворотнього розсіяння в режимі прямого каналювання для ділянок  $\text{CdP}_2$  з більшою (1) і меншою (2) оптичними густинами

створенням у рідкій фазі під час кристалізації із розплаву градієнта температурного поля, який супроводжується виникненням у розплаві особливого кінетичного ефекту — надстабільних коливань температури. При цьому порушується стабільний фронт кристалізації з наступним утворенням темніших смуг, збіднених порівняно із стехіометричним вмістом компонентом металу. Той факт, що на темніших ділянках зростає концентрація вільних носіїв для зразків  $p$ -типу свідчить на користь підвищеного рівня в них концентрації акцепторних центрів, якими є вакансії кадмію. Домінуюча участь у цьому процесі міжвузловинного кадмію викликала б протилежний ефект, оскільки такий тип дефектів у дифосфіді кадмію утворюють донорні центри. Тому, виходячи із результатів досліджень, можна вважати, що шари з більш високою оптичною густиною характеризуються наявністю підвищеної концентрації вакансій кадмію і комплексів на їх основі.

Автор вдячний А. Содейка за допомогу при проведенні спектроскопічних вимірювань.



1. Лазарев В. В., Шевченко В. Я., Гринберг Я. Х., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения группы  $A^2B^5$ . — М.: Наука, 1978.
2. Баранский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника: Справ. — Киев: Наук. думка, 1975.
3. Бондар Г. И., Коваль В. С., Курик М. В. // УФЖ. — 1986. — 31, №4. — С.516 — 519.
4. Горбань И. С., Корец Н. С., Теннакун М., Тычина И. И. // ФТП. — 1981. — 15, вып.1. — С.55 — 59.
5. Каралькявичюте В., Сакалас А., Янушкавичюс З. // Лит. физ. сб. — 1984. — XX, №4. — С.58 — 64.
6. Корец Н. С., Стучинская Н. В., Тычина И. И. // УФЖ. — 1984. — 29, №3. — С.463 — 465.
7. Januskevicius Z., Korech N., Sakalas A., Tychina I. // Phys. status solidi A. — 1981. — 65, N1. — P.149 — 151.
8. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Индебом В. Л. Современная кристаллография. — М.: Наука, 1979.
9. Косов А. В., Бузовкина Н. В. // Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. — Новосибирск: Наука, 1987. — С.176 — 178.

Одержано 13.03.98

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИФОСФИДА КАДМИЯ

Н. С. Корец

#### Резюме

Исследована периодическая неоднородность монокристаллов дифосфида кадмия. На основании проведенных исследований (температурной зависимости ширины запрещенной зоны) и спектрометрических изменений (масс-спектропии вторичных

ионов, розерфордовского обратного рассеяния) показано, что слои в монокристаллах с более высокой оптической плотностью характеризуются наличием повышенной концентрации вакансий кадмия и комплексов на их основе, не исключено участие собственных дефектов типа междоузельного кадмия. Причиной образования дополнительного количества служит особенный кинетический эффект в процессе роста кристаллов — сверхстабильные колебания дефектов температуры.

### TECHNOLOGICAL HETEROGENEITIES OF MONOCRYSTALS OF Cd DIPHOSPHIDE

N. S. Korets

Dragomaniov Pedagogical University  
(9, Pirogova Str., 252030 Kyiv, Ukraine)

#### Summary

We investigate a periodic heterogeneity of monocrystals of Cd diphosphide. On the basis of the optical studies performed (dependence of the forbidden zone width on temperature) and spectroscopic measurements (mass-spectroscopy of secondary ions and Rutherford backscattering), it is shown that bands with high optical density are characterized by the enhanced concentration of Cd vacancies and complexes on their base. In this case, the presence of own defects of the type of interstitial Cd is not excluded. The reason for this fact lies in the specific kinetic effect revealed during growth of crystals, namely, superstable oscillations of temperature.