

З.І. Захарук¹, С.Г. Дремлюженко¹, М.Л. Ковальчук¹,
Є.С. Никонюк², А.І. Паренко¹

Дослідження включень фази Si у кристалах CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Zn_xTe

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
Україна, 58012, м. Чернівці, вул. М.Коцюбинського, 2, MLKov@mail.ru

²Національний університет водного господарства та природокористування,
Україна, 33028, м.Рівне, вул.Соборна, 11, semirivne@mail.ru

Включення Si в кристалах CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Zn_xTe досліджені рентгенівським, металографічним методами та за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора. Включення неоднорідні по об'єму і містять, як правило, Al, O, Fe, Cr, S, Cl, Mg. Показано, що забруднення матеріалу кремнієм відбувається шляхом перенесення кварцу з області виготовлення капіляру для вакуумування ампули з шихтою. Велика густина включень Si приводить до сильної неоднорідності електрофізичних властивостей кристалу.

Ключові слова: включення, телурид кадмію, електрофізичні параметри, структура, *precipitati*

Стаття поступила до редакції 04.08.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Сполука CdTe (КТ) і тверді розчини Cd_{1-x}Mn_xTe (КМТ), Cd_{1-x}Zn_xTe (КЦТ) широко використовуються в напівпровідниковій електроніці. Як правило, при практичному застосуванні цих матеріалів необхідна висока структурна досконалість, тому вивчення природи і складу таких дефектів кристалічної структури, як включення іншої фази має велике значення. Цьому питанню присвячено ряд робіт [1-5], в яких проведено дослідження включень різного складу і обговорюється механізм їх утворення.

В роботі [4] включення в КТ, КМТ, КЦТ поділено на 3 групи. До першої групи відносяться включення телуру (до 90 ат. %) з незначним вмістом інших елементів. До другої – включення, що не містять матричних елементів, в той же час в них присутня значна кількість Si, Al, Fe, Mg, Cr, Cl, а також Ni, Na, K, S і O. До третьої групи відносяться включення, які поряд з домішковими елементами містять всі матричні елементи майже в стехіометричному співвідношенні. Для всіх груп включень характерна присутність Si.

Слід відмітити, що при концентрації Si більше 10¹⁷ ат/см³ в КТ, переважна його більшість знаходиться у преципітатах, а їх розчинення починається при ~500°C. Наступне охолодження не зменшує концентрацію електричноактивної форми Si. [6]. Домішка Si не проявляє в CdTe компенсуючої і стабілізуючої дії, як це має місце при легуванні

CdTe іншими елементами IV групи (Ge, Sn, Pb). Рівноважні і нерівноважні процеси в досліджуваних зразках залежать в основному від стану системи власних і домішкових точкових дефектів і їх комплексів, а також від ступеня структурної досконалості напівпровідника [7].

Наявність фонових домішок, які присутні у включеннях в кристалах КТ, КМТ і КЦТ пов'язана не тільки з чистотою вихідних матеріалів, але й особливостями технологічних процесів вирощування та підготовки ампул (контейнерів). Метою даної роботи є вивчення причини появи Si в кристалах КТ, КМТ, КЦТ а також можливого механізму утворення Si-включення і його впливу на властивості матеріалу.

І. Експеримент

Для досліджень, кристали CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe (0,02≤x≤0,55) і Cd_{1-x}Zn_xTe (0,02≤x≤0,55) були вирощені методом Бріджмена в кварцових ампулах покритих піролітичним графітом. Особливості технології вирощування цих кристалів наведені нами в роботах [8,9].

Зразки для досліджень різали за допомогою вольфрамової струни з використанням водяної суспензії абразивного порошку М10. Шліфовку поверхні проводили на склі абразивним порошком М5, а поліровку – на замші алмазними пастами АСМ з поступовим зменшенням абразивного зерна.

Табл. 1.

Атомний склад включень в кристалах: CdTe(КТ1, КТ2); $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (КЦТ1, КЦТ2); $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (КМТ1, КМТ2)

Зразок	C, ат. %								
	Cd	Te	Zn	Mn	Si	Al	Fe	Cr, O, S, Cl, Mg	
КТ1		3,05			53,0	32,3		Cr(15,1)	O(11,6)
КТ2	0,53	0,12			57,5	31,1		S(1,15)	O(9,52)
КЦТ1	8,66	34,0	0,48		37,1	12,7	0,12	Cr(3,48)	Cl(1,24)
КЦТ2	5,68	5,07	0,20		89,0				
КМТ1	28,6	12,1		2,87	17,2	5,09	3,15		
КМТ2	8,3	10,5		0,70	51,4	0,26		Mg(15,2)	O(13,5)

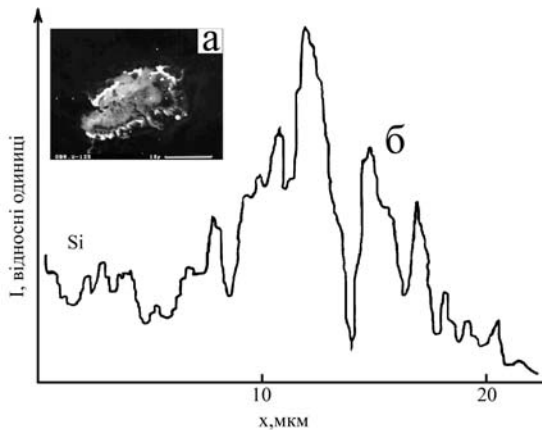


Рис. 1. Розподіл кремнію по включенні в CdTe: а) топографічний контраст в растровому електронному мікроскопі; б) розподіл відносного атомного вмісту кремнію вздовж включення.

Фінішну обробку здійснювали в поліруючому травнику.

Дефекти поверхні досліджували в металографічному мікроскопі МИМ-7 після селективного травлення в травнику $CrO_3 : HF$ [10]. Вивчення структурної досконалості зразків КТ, КМТ,

КЦТ полірованих хімічним травленням проводили рентгенотопографічним методом Берга-Баррета (роздільна здатність $2\div4$ мкм). Використовували як традиційну, так і косонесиметричну топографію з малим (порядку кількох десятків кутових хвилин) кутом падіння випромінювання на поверхню кристала [11].

Морфологію поверхні і елементний склад включень досліджували на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі CAMSKAN-4DV. Для визначення елементного складу застосовували методику мікро-рентгеноструктурного аналізу ZAF-4/FLS, засновану на застосуванні еталонів відомого складу.

II. Результати і обговорення

Результати досліджень показали наявність в кристалах включень з значним вмістом кремнію (таблиця). Атомний склад одного із включень представлений на рис. 1. Розподіл кремнію по включеннях неоднорідний. Відносний вміст кремнію змінювався вздовж включення (рис. 2). Поряд з Si в складі включення спостерігається присутність великої кількості Al. Також у складі включень були виявлені Fe, Cr, S, Cl, Mg, O. Співставлення даних з сертифікатів вихідних матеріалів дозволяє нам зробити

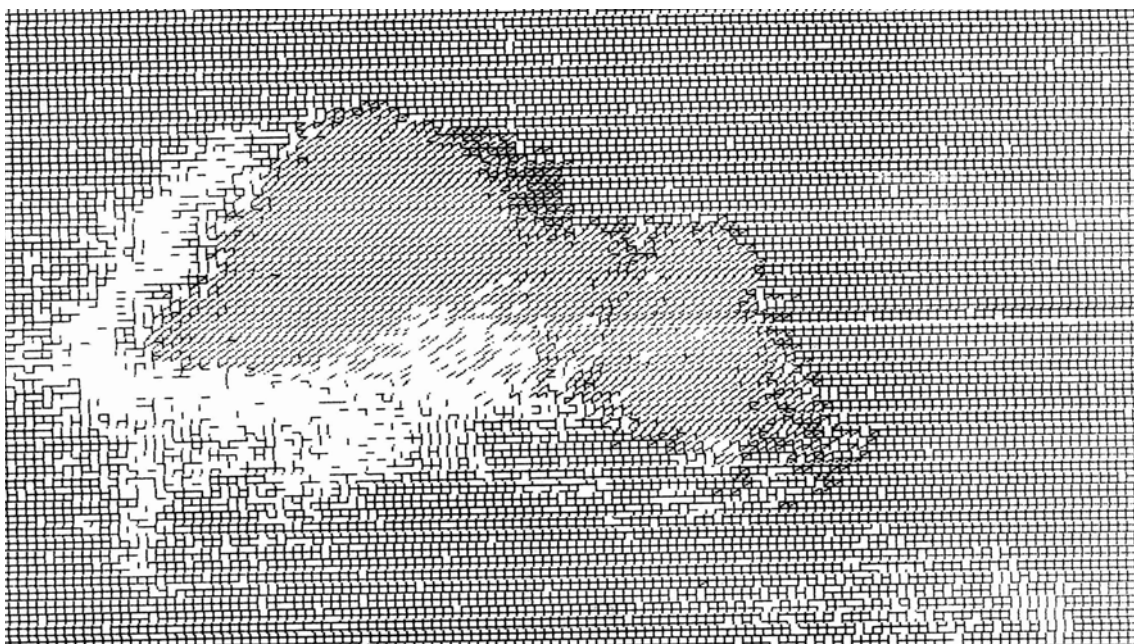


Рис. 2. Розподіл елементів по поверхні зразка CdTe:Si (КТ-135) в області включення. Te - ; Cd | ; Si / .

висновки про можливість появи цих домішок в отриманому монокристалічному злитку з вихідних компонентів. Крім того, однією з можливих причин появи деяких домішкових елементів (Сг, S, Cl) може бути обробка досліджуваних зразків в розчинах травників [12]. В той же час на спектрограмах спостерігаються піки, які відповідають заниженому вмісту кисню і відсутні дані про наявність у включеннях вуглецю. Даний факт може бути пояснений певними труднощами, які спостерігаються при виявленні елементів періодичної системи Менделєєва з порядковим номером до 10 [13]. Входження тих чи інших елементів визначених в процесі дослідження включень не дозволяє вказати шляхи їх появи, в той же час ставить питання про більш ретельний аналіз всіх технологічних процесів, які можуть привести до забруднення матеріалу.

Виникає питання, що є причиною забруднення матеріалів кремнієм? Адже вирощування кристалів відбувалось в ампулах, щільно покритих піролітичним графітом, тобто між розплавом і ампулою був графіт. Формально, при синтезі або вирощуванні кристалів в кварцовому контейнері можлива легка взаємодія розплаву шихти з стінками ампули. Однак, простий термодинамічний розрахунок показує, що такого не відбувається, на що вказують і автори [5]. Скоріш за все, забруднення Si відбувається при виготовленні капіляра для вакуумування ампули з завантаженими компонентами. Ця операція проводиться в полум'ї киснево-газової горілки при температурі, яка відповідає температурі розплавлення кварцу (SiO₂). При цій температурі з поверхні ампули в області нагріву відбувається термічне випаровування SiO₂, який осідає на стінках ампули і частково попадає на матеріал шихти у вигляді так званої білої сажі [14]. Утворений таким чином піролітичний SiO₂ володіє досить сильно розвинутою поверхнею і міцно зчіплюється з більш холодними ділянками ампули і матеріалом. Для вивчення впливу вилітаючого із розплаву кварцу на структуру кристалу, ми провели контрольоване змочування розплавом CdTe ділянки

ампули з білою сажею. Вирощений після цього кристал (КТ-135) досліджували на вміст включень.

На топограмах знятих на зразках з кристалу КТ-135 виявлено велику кількість неоднорідностей. По характеру відбитої тіні можна зробити висновок, що локальні неоднорідності є горбиками, виступаючими над поверхнею кристала. Очевидно, дані локальні неоднорідності є включеннями другої фази. Вони характеризуються меншою в порівнянні з матрицею швидкістю травлення. Розмір цих включень складає $10 \div 50 \text{ }\mu\text{m}$. З рисунку 3 видно, що концентрація включень в кристалі досить висока (10^5 - 10^6 см^{-2}).

Нерівномірність розподілу включень в кристалі в певній мірі залежить від фізико-хімічних властивостей сполуки (елементу), яка є його основою. Питомою густиною SiO₂ ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$) вказує на те, що при вирощуванні вертикальним методом Бріджмена основна кількість включень буде концентруватись в кінці злитку.

Що стосується взаємодії Si з компонентами розплаву Cd і Zn, то вона не відбувається тому, що не існує силіцидів Cd, Zn [15]. Утворення силіцидів марганцю при температурах синтезу і вирощування монокристалів КМТ термодинамічно неможливе [16].

Головним структурним елементом як твердого діоксиду кремнію, так і всіх силікатів виступає група [SiO_{4/2}], в якій атом Si оточений тетраедром з чотирьох атомів кисню. При цьому кожен атом кисню сполучений з двома атомами кремнію. Фрагменти [SiO_{4/2}] можуть бути зв'язані між собою по-різному [16].

Важливою особливістю даних сполук є те, що кремній може заміщатися алюмінієм в ґратці, тобто в центрах тетраедрів, що становлять макромолекулярні аніони. Таке заміщення цілком можливе, оскільки атомні об'єми цих двох елементів майже однакові. Число атомів кисню залишається незмінним, проте при входженні кожного атома алюмінію в ґратці з'являється додатковий негативний заряд (оскільки алюміній має тільки три, а кремній — чотири валентні електрони). Отже, для збереження електронейтральності до ґратки повинні увійти

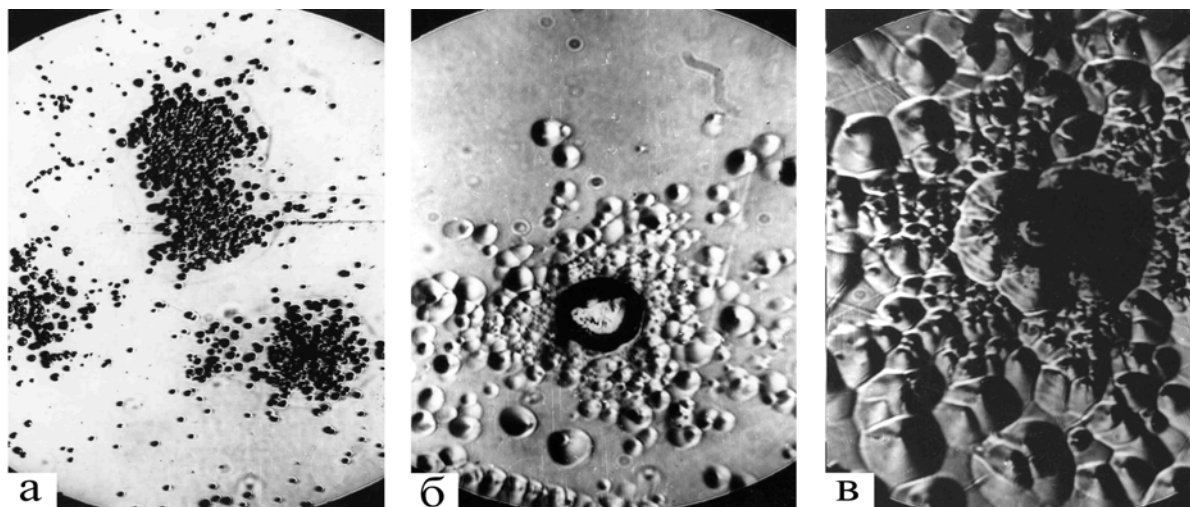


Рис. 3. Фотографії поверхні зразка CdTe:Si (КТ-135) в металографічному мікроскопі після селективного травлення: а) $\times 160$; б) $\times 320$; в) $\times 700$.

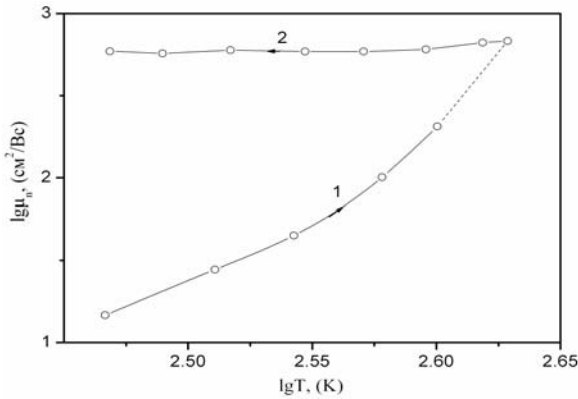


Рис. 4. Температурна залежність рухливості носіїв заряду CdTe:Si (KT-135) (1 – нагрів, 2 – охолодження).

додаткові катіони. Частина атомів Si заміщена атомами Al і емпіричною формулою стає $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$, а ґратка має негативні електричні заряди і в неї впроваджуються позитивні іони.

При заміщенні співвідношення кремнію і алюмінію може бути різним. Часто таке заміщення відбувається статистично випадково, без певного співвідношення. Атоми алюмінію, заміщаючи атоми кремнію в макромолекулярних аніонах, подібно атомам кремнію, мають координаційне число чотири. Крім того, атоми алюмінію в ґратках можуть існувати і у вигляді катіонів Al^{3+} . У силікатів дуже часто спостерігається ізоморфне заміщення. Розплави і розчини, з яких викристалізуються силікати, містять багато видів іонів, внаслідок чого в ґратку випадково можуть входити схожі іони. Заміщення одного катіона в ґратках іншим в значній мірі визначається об'ємом цих іонів і менше - валентністю.

Таким чином, ми можемо зробити висновок, що включення SiO_2 в певній мірі являються адсорбентами різного роду домішок в основному лужних, лужноземельних елементів та алюмінію.

Зміна електричних параметрів зразків вздовж злитка KT-135 показує наявність сильної як макро-, так і мікронеоднорідності. Рухливість носіїв (електронів) при 300 K аномально низька ($\sim 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) і стрімко зростає з підвищенням температури (рис. 4, крива 1), при чому ці зміни незворотні (крива 2). Характер температурних залежностей R_x в режимі «нагрів-охолодження» (рис. 5) свідчить про нерівноважність властивостей зразка і лише після прогріву до $t \geq 150^\circ\text{C}$ низькотемпературну ділянку залежності $R_x(T)$ можна охарактеризувати фіксованою енергією активації $\sim 0,70 \text{ eV}$. Враховуючи умови підготовки ампули для росту можна вважати, що однією з причин спостережуваних аномалій є включення Si.

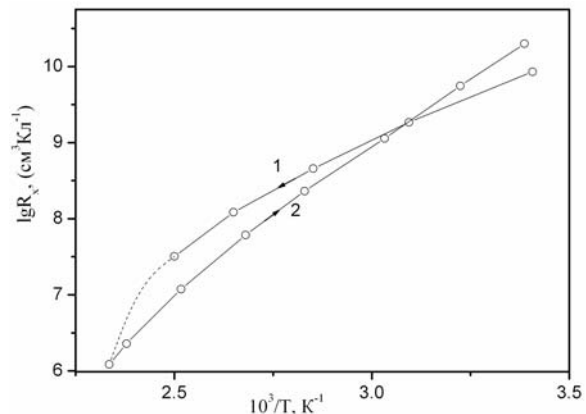


Рис. 5. Температурна залежність постійної Холла CdTe:Si (KT-135) (1 - нагрів, 2 - охолодження).

Для запобігання процесу забруднення кремнієм матеріалу, який знаходиться в ампулі, необхідно зменшити контакт шихти з «білою сажею». Для цього нами застосовувався кварцовий циліндр, який заповнював вільний об'єм ампули перед шихтою. Осідання «білої сажі» в такому випадку відбувалось на поверхню цього циліндра. Це дало можливість отримати кристали із значно меншою кількістю включень Si.

Висновки

В кристалах, що вирощуються з розплаву в кварцових ампулах присутня висока концентрація включень кремнію. Включення кремнію неоднорідні по об'єму. Забруднення матеріалу кремнієм відбувається шляхом перенесення кварцу з області виготовлення капіляру для вакуумування ампули на завантажену шихту. Включення SiO_2 являються адсорбентами різного роду домішок в основному лужних, лужноземельних елементів та алюмінію. Велика кількість включень Si приводить до сильної неоднорідності електрофізичних властивостей матеріалу.

Захарук З.І. – старший науковий співробітник кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;

Дремлюженко С.Г. – старший науковий співробітник кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;

Ковальчук М.Л. – аспірант кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;

Никонюк Є.С. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики;

Раренко Г.І. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник кафедри фізики напівпровідників і наноструктур.

- [1] J.L. Pautrat, N. Magnea, J.P. Faurie. The Segregation of Impurities and the Self-Compensation Problem in II-VI Compounds // *J. Appl. Phys.*, **53**(12), pp. 8668-8677 (1982).
- [2] H.G. Brion, C. Mewes, I. Hahn, U. Schaufele. Infrared contrast of inclusions in CdTe // *J. Crystal Growth*, **134**(3-4), pp. 281-286 (1993).

- [3] M.E. Rodriguez, O. Zelaya-Angel, J.J. Perez Bueno, S. Jimenez-Sandoval, L. Tirado. Influence of Te inclusions and precipitates on the crystalline and thermal properties of CdTe single crystals // *J. Crystal Growth*, **213**(3-4), pp. 259-266 (2000).
- [4] З.И. Захарук, И.М. Паренко, Ю.П. Стецко Состав включений в твердых растворах на основе CdTe // *Неорганические материалы*, **34**(2), с. 148-155 (1998).
- [5] Л.П. Щербак, И.М. Фодчук, О.М. Тихонова Примесные дефекты структуры в монокристаллах CdTe // *Кристаллография*, **36**(6), с. 1521-1526 (1991).
- [6] О.А. Парфенюк, М.И. Илашук, К.С. Уляницкий, П.М. Фочук, О.М. Стрильчук, С.Г. Крилюк, Д.В. Корбутяк. Электрофизические свойства и низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов CdTe, легированных Si // *ФТП*, **40**(2), с. 148-152 (2006).
- [7] P.M. Fochuk, O.E. Panchuk Si as dopant impurity in CdTe // *Functional materials*, **12**(4), pp.771-774 (2005).
- [8] Z.I. Zakharuk, A.I. Rarenko, E.V. Rybak, M.L. Koval'chuk, I.M. Yuriychuk Peculiarities of CdTe, CdMnTe and CdZnTe Single Crystal Crystallization // *ФХТТ*, **8**(1), с. 25-28 (2007).
- [9] З.И. Захарук, Е.В. Рыбак, С.Г. Дремлюженко, И.М. Паренко, А.Й. Савчук Особенности получения кристаллов Cd_{1-x}Mn_xTe // *Нові технології*, **2**(12), с.22-25 (2006).
- [10] Г.В. Инденбаум, Р.П. Бараненкова, Н.М. Бойных Травление дислокаций в монокристаллах // *Физика и химия обраб. материалов*, № 2, с. 91-96 (1971).
- [11] С.А. Кшевецкий, Ю.П. Стецко, И.М. Фодчук и др. Косонесимметричная рентгеновская топография приповерхностных слоев монокристаллов // *УФЖ*, **35**(3), с. 444-447 (1990).
- [12] З.И. Захарук, И.М. Паренко, О.М. Крилюк, С.Г. Дремлюженко, Ю.П. Стецко Стан поверхні телуриду кадмію після різних способів обробки // *УХЖ*, **66**(12), с. 97-99 (2000).
- [13] С. Рид *Электроннозондовый микроанализ*. Мир, М., 278с. (1979).
- [14] А.Я. Нашельский. *Производство полупроводниковых материалов*. Металлургия, М., 312 с. (1982).
- [15] Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. *Силициды*. Металлургия, М., 271с. (1979).
- [16] Б.В. Некрасов. *Основы общей химии*. Т. 1, Химия, М., 656 с. (1973).

Z.I. Zakharuk¹, S.G. Dremlyuzhenko¹, M.L. Koval'chuk¹, E.S. Nikonyuk² A.I. Rarenko¹

Researches of the Si Phase Inclusions in CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Zn_xTe Crystals

¹ 'Yuriy Fedkovich' Chernivtsi National University, 2, Kotsyubynskiy Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine, MLKov@mail.ru

²National University of Water Management and Conservation, 11, Soborna Str, Rivne, 33028, Ukraine, semirivne@mail.ru

The present paper deals with the results of surface heterogeneity researches of the CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Zn_xTe crystals by the x-ray and metallographic methods. By the scanning electronic microscope-microanalyzer it is shown, that these heterogeneities are often Si inclusions. They are heterogeneous and have, as a rule, Al, O, Fe, Cr, S, Cl, Mg. The contamination of material by Si occurs by quartz transferring from the region of capillary making for the evacuation of ampule. The high density of Si inclusions leads to the strong heterogeneity of the electro-physical properties of material.