

УДК 535.3, 535.5

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, А.М. Дмитрів, П.В. Жуковські*, Л.Й. Межиловська

Атомні дефекти і фізико-хімічні властивості твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з участю кисню при відпалі

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 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при наявності у них неконтрольованої домішки кисню. Встановлено тип провідності твердого розчину при відпалі у парах кадмію і телуру.

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

Стаття поступила до редакції 17.10.2003; прийнята до друку 23.01.2004.

I. Вступ

Тверді розчини $Cd_{1-x}Mn_xTe$ відносяться до найбільш ефективних у практичному відношенні напівмагнітних напівпровідників, які можна успішно використовувати в оптоелектронних і магнітоелектричних приладах [1-4]. Це визначає актуальність дослідження енергетичної структури власних і домішкових дефектів у таких матеріалах, процесів їх взаємодії для одержання матеріалу із наперед заданими властивостями.

Телурид кадмію при нормальному тиску має кубічну гранецентровану структуру типу цинкової обманки, $MnTe$ при температурі нижче 1216 К [5] характеризується гексагональною структурою типу $NiAs$ [6]. $CdTe$ і $MnTe$ утворюють обмежений ряд твердих розчинів, так як вони мають різну кристалічну структуру. Протяжність твердих розчинів на основі $MnTe$ не перевищує 2 мол. % при 1073 К [7]. Насичений розчин $MnTe$ в $CdTe$ за результатами різних робіт складає від 72,5 мол. % [8] до 77 мол. % [9], і практично не залежить від температури (рис. 1).

Одержанні монокристали $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0,04$) [10] р-типу провідності характеризуються шириною заборненої зони $E_g = 1,507$ eV із акцепторною домішкою з енергією іонізації 0,68 eV для високоомних кристалів та 0,34 eV для низькоомних. Акцепторні рівні у твердому розчині $Cd_{1-x}Mn_xTe$ виявлені і у роботі [11]. Природа цих рівнів зараз до кінця не встановлена і носить дискусійний характер.

Мета даної роботи – з'ясувати природу акцепторів, пов'язаних із неконтрольованою домішкою кисню у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, а також

проаналізувати процеси дефектоутворення при відпалі у парах кадмію і телуру.

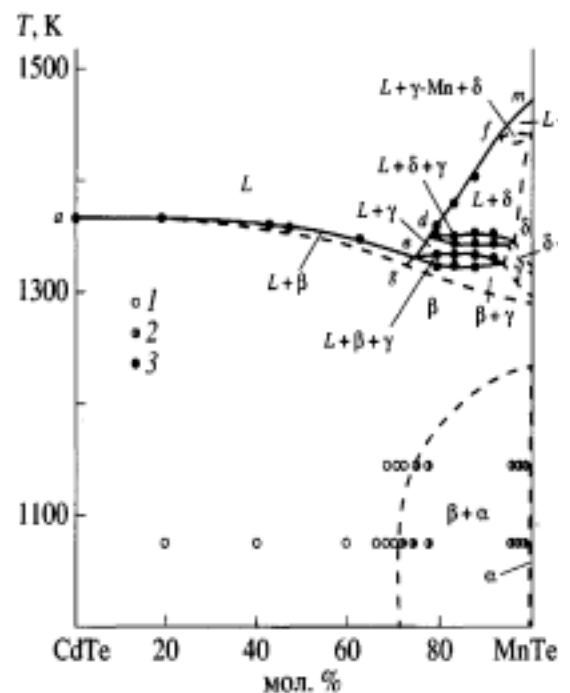


Рис. 1. Т-х-фазова діаграма системи $CdTe-MnTe$: 1 – однофазна і 2 – двофазна область, 3 – дані кривих нагрівання відпалених зразків [9] (аg і лінії ліквідуса ab, bd, df, fm побудовані за результатами [8]).

II. Методика експерименту і результати

Синтез зразків системи CdTe-MnTe проводили сплавленням окремих компонентів при 1400 К протягом 24 год (або спіканням при тій же температурі для складів 90-100 мол. %). Суміш знаходилася у графітзованих кварцових ампулах. Гомогенізуючий відпал проводили при 1270 К протягом 300 год. І при 1070 К протягом 600 год. Після відпалу зразки загартовували у воді з льодом. [9].

Відпал монокристалів у парах Cd (Te) проводили тризонним методом, де температура зони з кристалами $Cd_{1-x}Mn_xTe$ була 950 К, зони з кадмієм – 880 К, телуром – 910 К, зони з полікристалічними зразками $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (при тих же значеннях x) – 948 К. Ампули були вакуумовані, заповнені спектрально чистим аргоном до 200 гПа. Час відпалу – 640 год. Вміст марганцю у $Cd_{1-x}Mn_xTe$ визначали методом атомно-адсорбційної спектроскопії [9].

Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок фаз представлені на рис. 2. Залежність параметра a для $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (гратки типу сфалериту) відповідає правилу Вегарда. У двофазній області параметр ґратки $Cd_{1-x}Mn_xTe$ сталий.

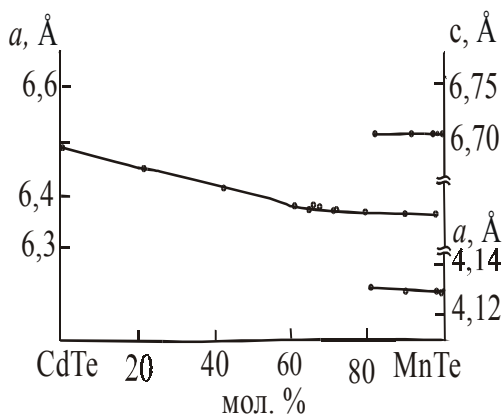


Рис. 2. Концентраційні залежності параметрів ґратки твердих розчинів системи CdTe-MnTe [9].

Відомості про вплив домішки марганцю на провідність CdTe і про енергетичне розміщення акцепторних рівнів у $Cd_{1-x}Mn_xTe$ у літературі практично відсутні [11]. Автори робіт [12, 13] вважають, що магнітні іони Mn^{2+} заміщують іони II групи у напівпровідниковій матриці $A^{II}B^{VI}$, приводять до збільшення ширини забороненої зони, але водночас не дають відповідь про природу утворених додаткових енергетичних рівнів. Розміщення Mn у кристалічній ґратці CdTe носить

суперечливий характер і потребує додаткового вивчення.

III. Кристалохімічна модель дефектоутворення

Кристалохімічну модель дефектів для чистого телуриду кадмію більш детально розглянуто у роботі [14].

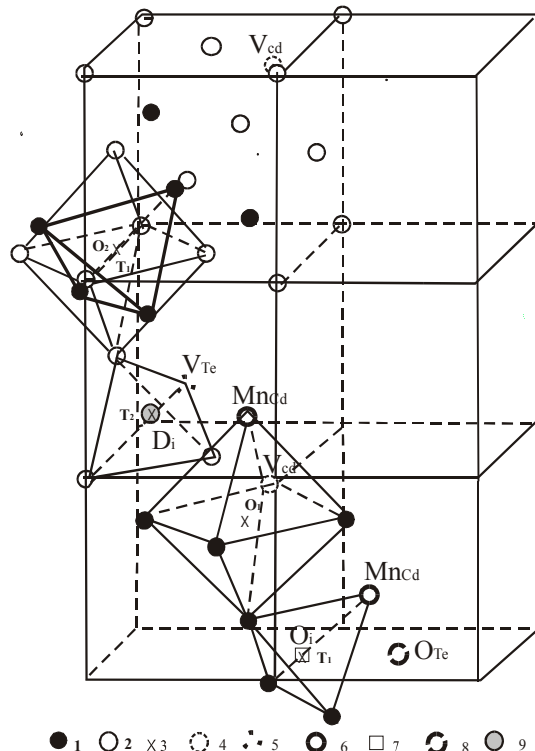


Рис. 3. Кристалічна модель дефектів твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ структури сфалериту: 1 – катіони A; 2 – аніони B; 3 – центри тетра- і октапорожнин; 4 – $V_{Cd}^{''}$; 5 – $V_{Te}^{''}$; 6 – Mn_{Cd} ; 7 – O_{I} ; 8 – O_{Te} ; 9 – D_{I} .

Марганець відноситься до d-елементів із електронною конфігурацією $3d^54s^2$ і наявність локалізованих магнітних іонів в цих сполуках приводить до особливої спин-спінової взаємодії між sp-зонними і d-електронами, зв'язаними з іонами Mn^{2+} , а відповідно, до великих земановських розчеплень електронних рівнів зонних і домішкових, а також внутрішньоіонних між d-електронами Mn. Наслідком цього є можливість одержання матеріалу із парамагнітними властивостями із збільшенням концентрації Mn у CdTe, тоді як сам телурид кадмію є діаманетиком [13].

Радіуси атомів і порожнин у CdTe:Mn [14, 17, 18].

Елемент	Електронна конфігурація	$r_{k(r), \text{Å}}$	$r_i, \text{Å}$	$r_{k(\text{min})}^T$ – $r_{k(\text{max})}^T, \text{Å}$	$r_{i(\text{min})}^T$ – $r_{i(\text{max})}^T, \text{Å}$	$r_{k(\text{min})}^o$ – $r_{k(\text{max})}^o, \text{Å}$	$r_{i(\text{min})}^o$ – $r_{i(\text{max})}^o, \text{Å}$
Cd	$4d^{10}5s^2$	1,48	0,95(2+)	0,333 – 0,740	0,212 – 0,475	0,612 – 1,083	0,393 – 0,695
Te	$4d^{10}5s^25p^4$	1,34	2,02(2-)	0,302 – 0,67	0,454 – 1,01	0,555 – 0,981	0,836 – 1,478
Mn	$3d^54s^2$	1,26	0,76(2+) H 0,92(2+) B	-	--	-	-
O	$2s^22p^4$	0,66	1,29(2-)				

У $Cd_{1-x}Mn_xTe$ постійна ґратки a зменшується з ростом x (рис. 2). Для нас це означає, що атоми домішки існують у вигляді дефекту заміщення Mn_{Cd} , оскільки радіус Mn менший радіуса заміщуючого іона Cd (див. табл.).

Поряд із вузловим заміщенням марганець згідно іонного радіусу може розміщатися в тетра- або октапорожнинах підґратки телуру (див. табл.) або при великій його концентрації заміщувати атоми телуру з утворенням антиструктурного дефекту.

При утворенні твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0,7$) із структурою сфалериту кристалохімічне дефектоутворення буде включати: дефекти заміщення Mn_{Cd} , можливі акцепторні комплекси, які включають атоми Mn, неконтрольовані домішки і власні точкові дефекти:

$(Mn_{Cd}V_{Cd}D_i)$, де D_i домішки у телуриді кадмію I групи донорного типу. Автори роботи [11] припускають існування акцепторів із комплексом, який зв'язує атоми I групи у підґратці кадмію (Cu_{Cd}, Ag_{Cd}) і розміщені поряд атоми Mn –

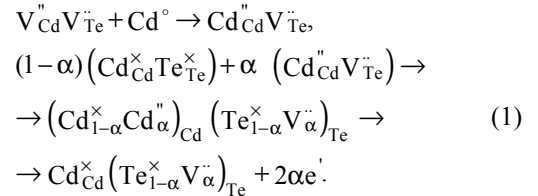
$(Mn_{Cd}Cu_{Cd})^o$. Не виключеними у твердому розчині є акцептори пов'язані з дефектами катіонної підґратки і близько розміщеного мілкового донорного дефекту:

$(V_{Cd}D_i)$, а також акцептори пов'язані із неконтрольованою домішкою кисню, концентрація якої для твердих розчинів у $A^{II}B^{VI}$ становить $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [15].

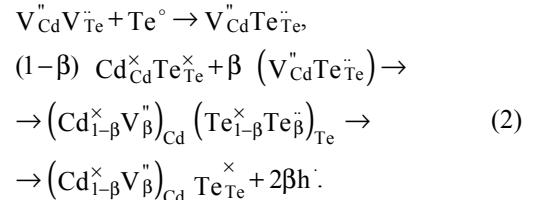
На основі вище наведених міркувань, на рис. 3 показана схема розміщення можливих дефектів у твердому розчині сфалеритної структури $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

IV. Кристалоквазіхімічні рівняння дефектів

Згідно уявлень кристалоквазіхімії [14, 16] нестехіометричний телурид кадмію з надлишком кадмію описується такими рівняннями:

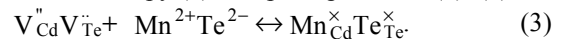


При надлишку халькогену відповідно:

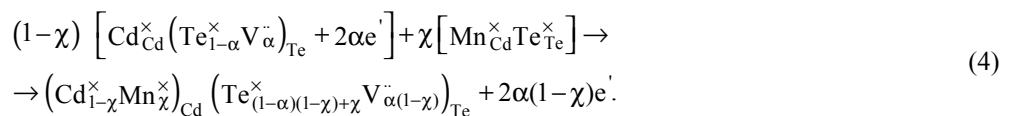


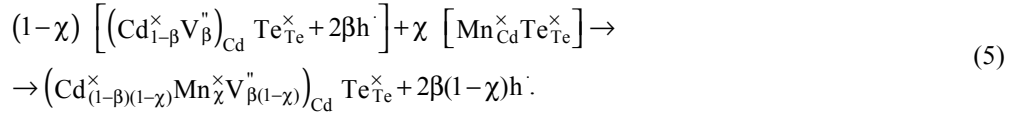
Де, α і β – відхилення від стехіометрії. При аналізі рівнянь (1), (2) видно, що електронний тип провідності телуриду кадмію пов'язаний із вакансіями V_{Te}'' , які утворюються за рахунок надлишкового кадмію, а дірковий – із вакансіями V_{Cd}'' , при надлишку телуру.

Кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектів для твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ проводили аналогічно як і для нестехіометрії з формуванням легуючого кластеру (3) і твердих розчинів (4), (5):



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



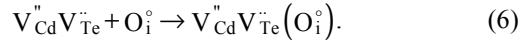


Процес дефектоутворення у матеріалах (4), (5) є набагато складнішим, якщо враховувати можливе комплексоутворення між власними дефектами вихідної матриці і неконтрольованими домішками, якими у CdTe можуть бути елементи І групи як вузлового так і міжвузлового типів. Утворення акцепторних комплексів $(\text{Mn}_{\text{Cd}}^{\times} \text{V}_{\text{Cd}}^{\prime\prime} \text{D}_i^{\prime})$, $(\text{Mn}_{\text{Cd}}^{\times} \text{Cu}_{\text{Cd}})^{\circ}$, $(\text{V}_{\text{Cd}}^{\prime\prime} \text{D}_i^{\prime})$ приводить до зв'язування електронів у матеріалах (4), (5) при наявності у них неконтролюючих домішкових дефектів заміщення: Cu_{Cd} , Ag_{Cd} і вкорінення D_i , де D – елементи І групи. Запис кристалоквазіхімічних рівнянь з врахуванням домішкових атомів І групи у малих кількостях є досить громіздким і наближеним тому кристалоквазіхімічне моделювання утворення комплексів у матеріалах (4), (5) ми опускаємо. Але окремо розглядаємо поведінку неконтрольованої

домішки кисню у матеріалі (5), у вигляді між вузлового акцептора O_i (див. рис. 3) який може приймати участь у компенсації центрів Mn_{Cd} або компенсувати власні донори, наприклад, вакансії телуру $\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}$ з переходом міжвузлового кисню у вузли телуру $\text{O}_i \rightarrow \text{O}_{\text{Te}}$. Вплив домішки кисню на дефектну підсистему матеріалу n-типу (4) буде аналогічним як і в матеріалі p-типу (5).

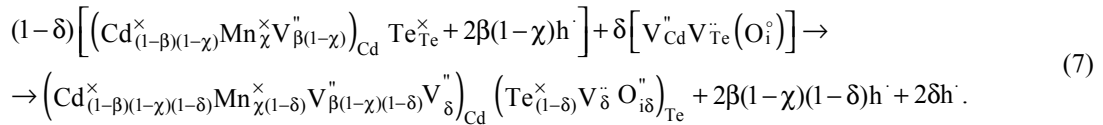
Кристалоквазіхімічне дефектоутворення для матеріалу p-типу (5) з домішкою кисню можна описати за механізмом входження кисню у міжвузля (механізм А) і заміщення вакансій телуру (механізм В).

Механізм вкорінення (А):

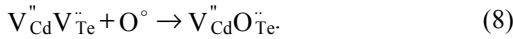


При накладанні кластера (6) на матеріал (5) одержуємо:

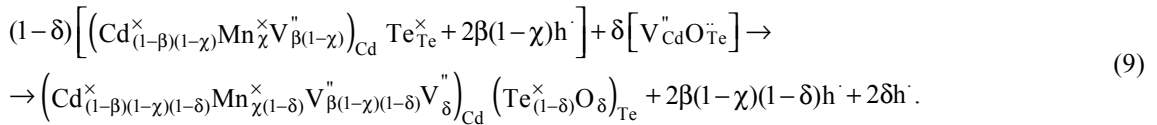
-



Механізм заміщення (В):



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

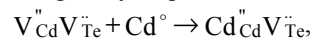


Отже, при наявності у досліджуваному матеріалі неконтрольованої домішки кисню, створюються додаткові акцепторні рівні, пов'язані із дефектами O_i , O_{Te} . І в загальному концентрація дірок у матеріалах (7), (9) збільшується на $2\delta h$, де δ – мольна частка домішки кисню. Перерозподіл в концентраціях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

різною енергією.

Для одержання матеріалу (9) з великою концентрацією носіїв струму, та надання потрібного типу провідності, проводили відпал його у парах кадмію і телуру.

Відпал у парах кадмію матриці (9) описується наступним дефектоутворенням:



$$(1-\varepsilon) \left[\left(\text{Cd}_{(1-\beta)(1-\chi)(1-\delta)}^{\times} \text{Mn}_{\chi(1-\delta)}^{\times} V_{\beta(1-\chi)(1-\delta)}^{\prime\prime} V_{\delta}^{\prime\prime} \right)_{\text{Cd}} \left(\text{Te}_{(1-\delta)}^{\times} \text{O}_{\delta} \right)_{\text{Te}} + 2\beta(1-\chi)(1-\delta)h^{\prime} + 2\delta h^{\prime} \right] + \\ + \varepsilon \left[\text{Cd}_{\text{Cd}}^{\prime\prime} V_{\text{Te}}^{\prime\prime} \right] \rightarrow \left(\text{Cd}_{((1-\beta)(1-\chi)(1-\delta)(1-\varepsilon))+\varepsilon}^{\times} \text{Mn}_{\chi(1-\delta)(1-\varepsilon)}^{\times} V_{\beta(1-\chi)(1-\delta)+\delta(1-\varepsilon)}^{\prime\prime} \right)_{\text{Cd}} \\ \left(\text{Te}_{(1-\delta)(1-\varepsilon)}^{\times} \text{O}_{\delta(1-\varepsilon)}^{\times} V_{\varepsilon}^{\prime\prime} \right)_{\text{Te}} + 2\beta(1-\chi)(1-\delta)(1-\varepsilon)h^{\prime} + 2\delta(1-\varepsilon)h^{\prime} + 2\varepsilon\varepsilon^{\prime} \quad (10)$$

Проведення відпалу твердого розчину (9) у парах кадмію приводить до утворення додаткових вакансій телуру, які відповідальні за n-тип провідності матеріалу з концентрацією електронів $2\varepsilon\varepsilon^{\prime}$, де ε – мольна частка доданого кадмію.

При відпалі матеріалу (9) у парах телуру одержують матеріал р-типу провідності (11) за

рахунок збільшення концентрації дірок на $2\phi h^{\prime}$, де ϕ – мольна частка доданого телуру

$$V_{\text{Cd}}^{\prime\prime} V_{\text{Te}}^{\prime\prime} + \text{Te}^{\circ} \rightarrow V_{\text{Cd}}^{\prime\prime} \text{Te}_{\text{Te}}^{\circ}$$

$$(1-\phi) \left[\left(\text{Cd}_{(1-\beta)(1-\chi)(1-\delta)}^{\times} \text{Mn}_{\chi(1-\delta)}^{\times} V_{\beta(1-\chi)(1-\delta)}^{\prime\prime} V_{\delta}^{\prime\prime} \right)_{\text{Cd}} \left(\text{Te}_{(1-\delta)}^{\times} \text{O}_{\delta} \right)_{\text{Te}} + 2\beta(1-\chi)(1-\delta)h^{\prime} + 2\delta h^{\prime} \right] + \\ + \phi \left[V_{\text{Cd}}^{\prime\prime} \text{Te}_{\text{Te}}^{\prime\prime} \right] \rightarrow \left(\text{Cd}_{(1-\beta)(1-\chi)(1-\delta)(1-\phi)}^{\times} \text{Mn}_{\chi(1-\delta)(1-\phi)}^{\times} V_{\beta(1-\chi)(1-\delta)+\delta(1-\phi)}^{\prime\prime} \right)_{\text{Cd}} \\ \left(\text{Te}_{((1-\delta)(1-\phi))+\phi}^{\times} \text{O}_{\delta(1-\phi)}^{\times} \right)_{\text{Te}} + 2\beta(1-\chi)(1-\delta)(1-\phi)h^{\prime} + 2\delta(1-\phi)h^{\prime} + 2\phi h^{\prime} \quad (11)$$

Відпал кристалів $\text{Cd}_{0,998}\text{Mn}_{0,002}\text{Te}$ у парах Cd і Te дозволив одержати матеріал практично із сталим вмістом марганцю і змінити тип провідності із діркового (вихідний кристал) на електронний (відпал кристалів у парах Cd модель (10) і дірковий (відпал у парах Te модель (11)). Концентрація електронів у кристалі $\text{Cd}_{0,998}\text{Mn}_{0,002}\text{Te}$, відпаленого у парах Cd становила $1,1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а концентрація дірок – відпалених у парах Te $1,8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [9]. Таким чином, відпал привів до утворення додаткових вакансій телуру і кадмію у матеріалах (10), (11), які відповідальні за концентрацію носіїв струму.

V. Висновки

1. Методом кристалоквазіхімії проаналізовано процеси дефектоутворення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з участю кисню та наступним відпалом у парах Cd і Te.

2. Показано, що домішки кисню у твердому розчині $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ існує у вигляді міжвузлового акцептора O_i або переходить у вузли телуру $\text{O}_i \rightarrow \text{O}_{\text{Te}}$ і є ефективним акцептором.

3. Відпал твердого розчину у парах кадмію дає можливість одержати матеріал з електронною провідністю, а у парах телуру – з дірковою.

Д.М. Фрейк – доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла;
А.М. Дмитрів – аспірант кафедри фізики твердого тіла;
П.В. Жуковські – доктор наук, асоційований професор;
Л.Й. Межиловська – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] А.В. Савицький, М.И. Илашук, О.А. Парфенюк, Р.Д. Иванчук, Д.Д. Иванчук, К.С. Ульяницкий. Влияние отжига монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ на стабильность их электрофизических параметров // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **32**(8), сс. 957-959 (1996).
- [2] R.R. Galazka, S. Nagata, P.H. Keesom. Paramagnetic spin glass-antiferromagnetic Phase transitions in Cadmium Manganese telluride ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) from Specific heat and Magnetic Susceptibility Measurements // *Phys. Rev. B.*, **22**(7), pp. 3344-3355 (1980).
- [3] J.K. Furdyna. Diluted Magnetic Semiconductors: an interface of Semiconductor Physics and Magnetism // *J. Appl. Phys.*, **53**(11), pp. 7637-7643 (1982).
- [4] J.A. Gaj, R.R. Galazka, M. Nawrocki. Giant Exciton Faraday Rotation in Cadmium Manganese Telluride ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) Mixed Crystals // *Solid State Commun.*, **25**(3), pp. 193-195 (1978).
- [5] G.S. Mann, L.H. Van Vlack. $\text{Fe}_{1,2}\text{Te}-\text{MnTe}$ Phase Relationships in the Presence of Excess Iron // *Metall. Trans. B.*, V. **8**(1), pp. 53-57 (1977).

- [6] E.F. Westrum, F. Gronvold. Manganese Disulfide (Hauerite) and Manganese Ditelluride. Thermal Properties from 5 to 300 K and Antiferromagnetic Transitions // *J. Chem. Phys.*, **59**(7), pp. 3820-3826 (1970).
- [7] Pajaczkowska A.. Physikochemical Properties and crystal Growth of A^2B^6 - MnB^6 systems // *Prog. Crystal Growth Charact.*, **1**(2), pp. 289-325 (1978).
- [8] R. Triboulet, G. Didier. Growth and Characterization of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Crystals; Contribution to the $CdTe$ - $MnTe$ Pseudobinary Phase Diagram Determination // *J. Cryst. Growth*, **52**(1), pp. 614-618 (1981).
- [9] И.Н. Один, М.В. Чукичев, М.Э. Рубина. Фазовая диаграмма и люминесцентные свойства растворов системы $CdTe$ - $MnTe$ // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **39**(4), сс 425-428 (2003).
- [10] Л.Я. Косяченко, А.В. Марков, Е.Л. Маслянчук, И.М. Раренко, М.В. Склярчук. Особенности электропроводности монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ // *Физика и техника полупроводников*, **37**(12), сс. 1420-1426 (2003).
- [11] А.И. Власенко, В.Н. Бабенцов, З.К. Власенко, С.В. Свечников, И. М. Раренко, З.И. Захарук, Е.С. Никонюк, В.Л. Шляховый. Акцепторы в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x < 0,1$) // *Физика и техника полупроводников*, **31**(8), сс. 1017-1020 (1997).
- [12] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю.В. Сидоренко, Ю.А. Шостак, А. Родзик. Оптическая ширина запрещенной зоны полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ // *Физика и техника полупроводников*, **35**(8), сс. 937-940 (2001).
- [13] Я. Партыка, П.В. Жуковский, П. Венгерэк, А. Родзик, Ю.В. Сидоренко, Ю.А. Шостак. Электронный парамагнитный резонанс соединений $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ // *Физика и техника полупроводников*, **36**(12), сс. 1432-1436 (2002).
- [14] Л.Й. Межиловська, А.М. Дмитрів, М.А. Лоп'яно. Домішково-дефектна підсистема сфалеритної структури у легованих хлором кристалах телуриду кадмію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(3), сс. 515-520 (2003).
- [15] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, В.К. Комарь, В.Г. Галстян, В.С. Зимгорский. Зависимость свойств кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ от типа собственных точечных дефектов и форм присутствия кислорода // *Физика и техника полупроводников*, **33**(5), сс. 569-573 (1999).
- [16] С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).
- [17] В.М. Лебедев. *Ионно-атомные радиусы и их значения для геохимии и химии*. Изд-во Ленингр. ун-та, с. 156 (1969).
- [18] К.Б. Яцимирський, В.К. Яцимирський. *Хімічний зв'язок*. К.: Вища школа, с.309 (1993).

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

Atomic Defects and Physical-Chemical Properties of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Solid Solution with Oxygen at the Annealing

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

It is researches of defect subsystem on $Cd_{1-x}Mn_xTe$ solid solution with non-control oxygen impurity by crystal-quazichemical method. The type of conductivity of solid solution at the annealing on cadmium and tellurium vapor is got.