Наукові записки НПУ імені М.П.Драгоманова. Фізико-математичний випуск. № 4. 2003

УДК 621.315.592

ВАКАНСІЇ ФОСФОРУ В КРИСТАЛАХ CdP_2

Корець М.С.

(Національний педагогічний університет імені М.П.Драгоманова)

В роботі досліджені закономірності зміни параметрів кристалічної гратки кристалів CdP_2 залежно від виду і режимів термообробки. На термооброблених зразках визначені концентрації основних носіїв і проведена оцінка зсуву краю поглинання. Встановлено, що вакансії фосфору істотно впливають на значення параметрів кристалічної гратки, концентрації основних носіїв і положення краю поглинання. Показано, що це обумовлено, в першу чергу, технологічними особливостями вирощування кристалів CdP_2.

In this work the changes of parameters of crystal structure of CdP_2 crystall are investigated in the dependence of kinds of thermowork. On the thermo sampies the concentration of the main carriers and the examine of the disfortion of the edge.

The P-bond are greatly influence on the parameters of crystal structure, concentration of main carriers and location of the edge disfortion. It is shown, that this happens because of technolagical specifics of growing CdP_2 crystal.

Параметри кристалічної гратки тетрагонального дифосфіду кадмію, які визначалися різними авторами [1,2], помітно відрізняються між собою. З метою виявлення причин, що зумовлюють зміну параметрів кристалічної гратки, було проведено дослідження серії спеціально не легованих кристалів, які були одержані з різних технологічних партій, а також термооброблених зразків. Відпал їх проводився в насичених парах фосфору, кадмію, а також у вакуумі (10^{-4} Торр.) за методом «замороженних» реакцій [3] протягом 30 годин. Параметри кристалічної гратки визначалися за дифрактограмами, одержаними на ДРОН-1,5. Поряд з цим були визначені деякі електрофізичні параметри досліджуваних кристалів і здійснена оцінка положення краю поглинання. Електричні характеристики зразків визначались із вимірювань ефекта Холла п'ятизондовим методом, а положення краю поглинання вимірювалося за допомогою установки, яка була змонтована на базі МДР-2.

Виявлено незначну зміну параметрів кристалічної гратки для зразків, одержаних з різних технологічних партій, і більш помітну на

© М.С.Корець

термооброблених кристалах. Із наявних даних випливає, що при відпалі кристалів у вакуумі параметр **a** зростає, а **c** дещо зменшується (табл. 1, рис.1). Із збільшенням температури відпалу має місце деформація елементарної комірки в сторону збільшення тетрагонального стиску. Це можна пояснити наявністю різної концентрації в кристалах вакансій. Згідно моделі утворення вакансій Своліна [4] в кристалах з частково іонним зв'язком, до яких відноситься дифосфід кадмію (ступінь іонності 0,56 [5]), спостерігається розширення гратки поблизу вакансій.

Таблиця 1

Основні параметри кристалічної гратки після термообробки

Зразок	Температура відпалу, °С	Параметри гратки, Å		$\frac{c}{a}$	$\frac{\Delta a}{a}\cdot 10^4$	Тип провідності і концентрація носіїв n, p, $см^{-3}$
		a	c			
Вихідний	-	5,2834	19,8081	3,749	-	P, $4\cdot10^{14}$
Відпал у вакуумі	400	5,2846	19,8026	3,747	+ 2,28	P, $4\cdot10^{15}$
	500	5,2853	19,8009	3,746	+ 3,60	P, $1\cdot10^{15}$
	600	5,2860	19,8061	3,745	+ 4,9	P, $5\cdot10^{12}$
Відпал у фосфорі	400	5,2830	19,8072	3,749	- 0,8	P, $1\cdot10^{15}$
	500	5,2823	19,8086	3,750	- 1,7	P, $5\cdot10^{15}$
Відпал у кадмії	400	5,2841	19,8089	3,748	+ 1,23	n, $3\cdot10^{15}$
	500	5,2868	20,0083	3,785	+ 6,05	n, $5\cdot10^{15}$

Після відпалу кристалів у фосфорі **a** зменшується порівняно з його значенням для не термооброблених зразків. Відпал кристалів у кадмії приводить до збільшення параметрів кристалічної гратки **a** і **c**, а співвідношення $\frac{c}{a}$ із підвищенням температури відпалу зростає і має порівняно вище значення по відношенню до його величини перед термообробкою зразків (рис.2). Ця обставина свідчить на користь того, що збільшення сталої кристалічної гратки **a** при відпалі кристалів у вакуумі пов'язане з утворенням вакансій фосфору.

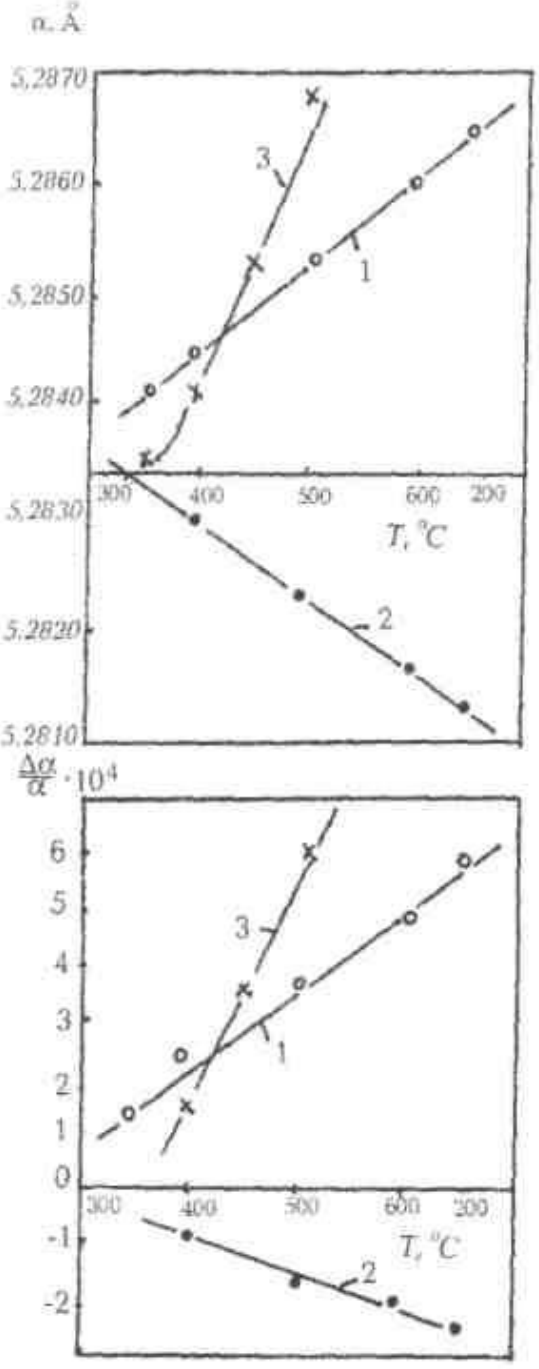


Рис.1. Залежність зміни сталої кристалічної гратки a від температури термообробки: 1-у вакуумі; 2-у парах фосфору; 3-у парах кадмію.

В роботі [6] вказано, що в цьому випадку поряд з утворенням дефектів типу Cd_i суттєво зростає концентрація вакансій фосфору. На користь цього твердження свідчить зменшення концентрації носіїв заряду для зразків p-типу провідності, якими є кристали дифосфіду кадмію, при відпалі їх у вакуумі і, навпаки, зростання концентрації дірок при відпалі

зразків у насичених парах фосфору. Вакансії фосфору в дифосфіді кадмію є донорами [7] і їх зростання буде приводити до збільшення ступеню компенсації зразків р-типу, що і спостерігали в експерименті. Після відпалу попередньо термооброблених кристалів у вакуумі в насичених парах фосфору параметр **a** дещо зменшується. Цілком можливо, що у даному випадку відбувається заповнення, так зване "заліковування", вакансій фосфору. Це дає можливість вважати, що вихідний матеріал має певну концентрацію дефектів типу V_p, які є донорами, що і пояснює високоомність p-CdP_2 [7, 8]. Відпал кристалів в насичених парах фосфору навпаки зменшує концентрацію вакансій фосфору, що забезпечує зменшення ступеню компенсації зразків р-типу за рахунок зменшення донорних центрів, а параметри кристалічної гратки дещо зменшуються і в ідеальному випадку повинні відповідати реальним їх значенням для тетрагонального дифосфіду кадмію.

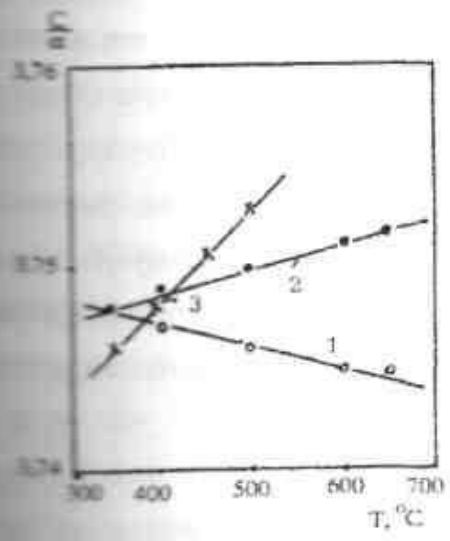


Рис.2. Залежність тетраедричного стиску кристалічної гратки від температури термообробки: 1-у вакуумі; 2-у парах фосфору: 3-у парах кадмію.

Зростання **a** і **c** спостерігалося лише при відпалі вихідних зразків в насичених парах кадмію. Це можна пояснити через деформацію гратки за рахунок міжвузлового кадмію, оскільки концентрація вакансій кадмію тут не змінна, а утворення антиструктурних дефектів типу Cd_p практично виключається із-за того, що фосфор має набагато менший тетраедричний радіус порівняно з кадмієм [9]. Характерні значення параметрів для вихідних та термообробних зразків подані в таблиці 1.

Будь-яка зміна параметрів кристалічної гратки буде приводити до зміни енергії зв'язку між окремими структурними одиницями, а це, в свою чергу, відобразиться на значенні ширини заборонної зони. Для перевірки цієї гіпотези була проведена оцінка зсуву краю поглинання за рахунок зміни величини параметрів кристалічної гратки, результати якої зведені в таблиці 2. В різних літературних джерелах подаються неоднозначні значення ширини заборонної зони для тетрагонального дифосфіду кадмію при кімнатній температурі, які знаходяться в межах від 1,25 [10] до 2,06 еВ [11]. Окрім точності проведення вимірювань на величину цих значень переважно буде впливати структурна досконалість кристалів. В роботі [12] показано, що наявність неконтрольованих домішок приводить до зсуву краю поглинання в довгохвильову ділянку спектру. Але, враховуючи те, що дослідження проводилися на одних і тих же зразках, але підданих термообробці, то прямий суттєвий вплив домішок на положення краю поглинання тут виключається. Тому зміна положення краю поглинання в даному випадку зумовлена, в першу чергу, наявністю дефектів структури, концентрація яких залежить від виду термообробки та їх температурних режимів. До уваги було прийнято те, що дане зміщення краю поглинання буде аналогічним зміни параметра гратки, як і при тепловому розширенні зразків. Температурне зміщення краю поглинання для тетрагонального *дифосфіду кадмію в обох поляризаціях має лінійний характер з* коефіцієнтом $\frac{\Delta E}{\Delta T} = 4{,}7 \cdot 10^{-4} \frac{eB}{K}$ [12].

Таблиця 2

Зміна параметрів кристалічної гратки і ширни забороненої зони при термообробці

Зразок	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^4$	ΔE, еВ розрахунок	ΔE, еВ експеримент
Відпал у вакуумі	+ 5,87	- 0,069	- 0,05
Відпал у кадмії	+ 6,05	- 0,071	- 0,06
Відпал у фосфорі	- 1,7	+ 0,02	-

Знаючи зміну сталих елементарної комірки **a** і **c**, можна визначити яким змінам температури будуть еквівалентні вони при тепловому розширенні. Відомо, що $\mathbf{a} = \frac{1}{\ell} \cdot \frac{\Delta \ell}{\Delta T}$, де $\Delta \ell, \ell$ - відповідно для кожного із напрямків зміна і значення параметрів гратки **a** і **c**. Згідно [13] значення $\alpha_{\parallel}$ і $\alpha_{\perp}$ при кімнатних температурах відрізняються не значним чином і для оціночних розрахунків можна взяти значення $4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. Якщо відома зміна температури і коефіцієнт температурного зсуву краю поглинання, то можна провести оцінку зміщенню краю поглинання відповідно до одержаних змін сталої кристалічної гратки. Одержані результати корелюють з даними експериментальних досліджень по дослідженню краю фундаментального поглинання.

Таким чином, збільшення параметру **a** пояснюється зростанням концентрації вакансій фосфору. Температурна залежність концентрації вакансій фосфору описується формулою:

$$N_u = C \cdot exp(-\frac{Q}{kT}),$$

де **C** - стала, **Q** - енергія утворення однієї вакансії, яка для даного випадку становить 0,5 еВ.

Одержане значення утворення вакансій фосфору без врахування деформації наближеного її оточення в кристалі дорівнює енергії випарування атома фосфору. Енергія активізації для кристалів CdP_2 р-типу також має значення 0,5 еВ, яку пов'язують з локальним рівнем, що зумовлений вакансіями фосфору [7]. Аналогічні зміни параметру **a**, які пов'язувалися з вакансіями фосфору, спостерігалися у спорідненому напівпровідниковому фосфіді - $ZnGeP_2$ [14].

На основі проведених досліджень можна вважати, що неоднозначність в одержаних результатах різних експериментів по визначенню параметрів кристалічної гратки, положенню краю поглинання викликана в більшості випадків за рахунок технологічних особливостей вирощування кристалів CdP_2. Одержані зразки мають різну концентрацію

дефектів V_P, яка, в основному, і визначає зміну вказаних параметрів тетрагонального дифосфіду кадмію.

Література

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 (справочник). – К.: Наукова думка, 1975.
3. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969.
4. Шоу Д. Атомная диффузия в полупроводниках. – М.: Мир, 1975.
5. Babonas G., Korets N.S. and Marcinkevicius S. // Phys.Stat. Sol. (B). – 1983. – 117. – № 2. – P. 477-481.
6. Gorban I.S., Korets N.S., Kryskov Ts. A and Chukichev M.V.// Phys. Stat. Sol. (a). – 1989. – 115. – № 2. – P. 555-559.
7. Januskevicius Z., Korets N., Sakalas A., Tychina I.// Phys. Stat. Sol. (a). – 1981. – 65. – P. K149-K151.
8. Горбань И.С., Корец Н.С., Теннакун М., Тычина И.И., Чукичев М.В. // ФТП. – 1981. – 15. – № 1. – С.55-60.
9. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Индебом В.Л. Современная кристаллография. – М.: Наука, 1979.
10. Sobolev V.V., Syrbu N.N. // Phys. Stat. Sol. (B). – 1971. – 43. – № 1. – P. K87-K89.
11. Маршинкявичюс С., Амбразявичюс Г., Бабонос Г., Корец Н.С. // Лит. Физ. Сб. – 1984. – XXIV. – № 5. – С.86-93.
12. Бонларь Г.И., Коваль В.С., Курик М.В. // УФЖ. – 1986. – 31. – № 4. – С.516-519.
13. Шелег А.У., Новиков В.П., Орлик Л.К. // ФТТ. – 1980. – 22. – № 8. – С.2478-2480.
14. Грищенко Г.А., Петрусенко С.К., Трегуб И.Г., Третьякова Г.В., Тычина И.И. // УФЖ. - 1978. - 23, № 6. - С.1023-1026.