

© Федорчук А.¹, Фочук П.², Щербак Л.², 2014¹Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Коцюбинського, 2, 58012, Чернівці, Україна**КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ РОЗЧИНЕННЯ ТА РОЗПОДІЛУ АТОМІВ ІНДІЮ В МОНОКРИСТАЛАХ НА ОСНОВІ CdTe ЧИ Cd_{1-x}Zn_xTe**

У роботі розглянуто кристалохімічні аспекти впровадження домішки індію у монокристали CdTe і Cd_{1-x}Zn_xTe з точки зору теорії найближчого координаційного оточення найменш електронегативних атомів. Показано, що у випадку легування гетеровалентними атомами процес гомогенізації отриманих матеріалів може складатися з декількох паралельних процесів, що мають хімічну та динамічну складові. Геометричну складову процесів включення слід розглядати як намагання включених атомів займати оточення, характерне для них в аналогічних телуридах. Прогнозується, що атоми індію будуть займати порожнини з більш підходящими віддалями до атомів оточення, але іншим координаційним числом сусідніх лігандів у кристалах.

Ключові слова: кадмій телурид, легування, індій, кристалохімія, координаційне оточення.

1. Вступ

Елементи III групи Індію та Галій часто використовуються для одержання напівпровідникових матеріалів на основі Кадмій телуриду CdTe і Cd_{1-x}Zn_xTe електронного типу провідності. Для глибокого розуміння багатьох явищ, які відбуваються при легуванні CdTe, наприклад, процесів вирощування з розплавів чи легування шляхом дифузійного впровадження в ґратку, їх електричні та оптичні властивості, формування досконалої поверхні хімічним травленням тощо, необхідно детально знати кристалохімічну структуру цього матеріалу та можливі положення, що займають «чужі» атоми в матриці цього напівпровідника. Це дозволить прогнозувати вибір потрібної легуючої домішки під конкретні технологічні задачі, оцінювати межі розчинності та майбутні параметри кристалів.

Відомо, що індій, маючи 3 електрони на зовнішній оболонці, в ґратці CdTe займає положення атомів Cd, утворюючи розчин заміщення. Хоча в поодиноких роботах і зустрічаються намагання пояснити деякі результати експериментів припущеннями про наявність міжвузлового індію в ґратці CdTe чи Cd_{1-x}Zn_xTe, однак переконливих експериментальних доказів цьому немає. З результатів високотемпературних вимірів ефекту Холла в умовах високотемпературної рівноваги точкових дефектів впливає, що індій утворює донорний точковий дефект (ТД) In⁺_{Cd} та асоціат акцепторного типу (In⁺_{Cd} V²⁻_{Cd})⁻ [1].

Як приклад такої поведінки можна привести залежність концентрації електронів у зразку CdTe:In від температури і відповідну модель стану точкових дефектів.

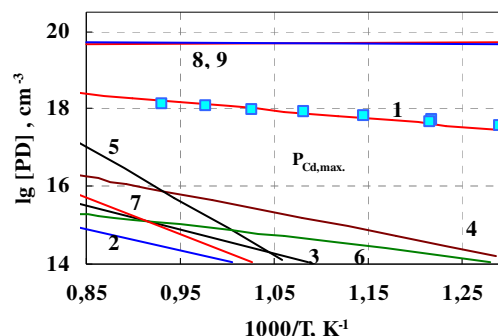


Рис. 1. Моделювання температурної залежності ансамблю ТД в кристалах CdTe<In> з [In]≈1×10²⁰ см⁻³ при P_{Cd,max}.

Точки – експеримент, лінії – моделювання.

1 – [e⁻]; 2 – [h⁺]; 3 – [V⁻_{Cd}]; 4 – [V²⁻_{Cd}];

5 – [Cd²⁺_i]; 6 – [Te⁻_i]; 7 – [V²⁺_{Te}]; 8 – [A⁻_{In}];

9 – [In⁺_{Cd}] [1].

Розчинність індію S(In) в ґратці CdTe досить велика (рис. 2) і складає ~10²⁰ см³ при 1173 K [2]. Температурна залежність розчинності індію для температурного інтервалу 872-1173 K описується виразами:

у випадку максимального тиску пари кадмію P_{Cd, макс.}:

$$S(\text{In}) = 5.9 \times 10^{21} \exp(-0.62 \text{ eV/kT}) \text{ ат/см}^3 \quad (1)$$

у випадку конгруентної сублімації P_{c.s.}:

$$S(\text{In}) = 1.6 \times 10^{22} \exp(0.54 \text{ eV/kT}) \text{ ат/см}^3 \quad (2)$$

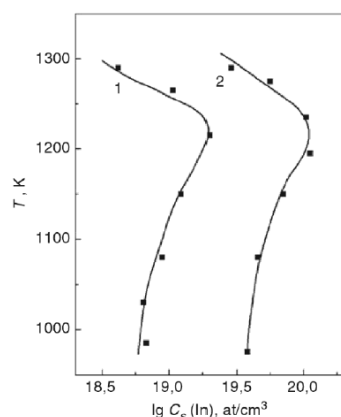


Рис. 2. Температурна залежність розчинності індію при максимальному тиску пари кадмію $P_{Cd,max}$. (1) та конгруентній сублімації $P_{c.s.}$ (2) [2].

Ще в 90-і роки при поясненні деяких фізичних аспектів легування CdTe домішками III групи висувалася гіпотеза про можливість існування в кристалах та плівках CdTe фаз In_2Te_3 чи Ga_2Te_3 , мотивуючи їх більшою ентальпією формування, ніж CdTe [3, 4]. Тож метою даної роботи є теоретичний аналіз кристалохімічних особливостей впровадження атомів Індію в ґратку CdTe, зокрема в умовах підвищеного тиску пари Телуру при відпалі чи вирощуванні із розплаву, збагаченого Телуром.

2. Результати і обговорення

Найближче координаційне оточення (НКО) найменш електронегативних атомів [5] в структурі сполуки CdTe (структурний тип (СТ) ZnS, просторова група (ПГ) $F-43m$ (№ 216), символ Пірсона (СП) $cF8$, $a = 6.324 \text{ \AA}$ [6]) сформоване у вигляді тетраедрів з атомів телуру, розташування яких в просторі представлено на рис. 3.

Друге координаційне оточення (ДКО) [7] атомів телуру в структурі сполуки CdTe [6] можна представити як кубооктаедр з атомів телуру (рис. 4), а атоми металічного компонента (Cd) розташовані проти трикутних граней. Це вказує на те, що атоми кадмію займають тетраедричні пустоти в аніонній підґратці (Рис. 5а, сині тетраедри центровані атомами М-компонента). Аналізуючи між-атомні віддалі в телуриді кадмію, слід відмітити, що віддаль Cd-Te = 2.738 \AA скорочена на 13% у порівнянні з сумою йонних радіусів компонентів ($r_{Cd^{2+}} = 1.03$, $r_{Te^{2-}} = 2.11$ [8]), а віддаль Te-Te = 4.472 \AA послаблена на 6% у порівнянні з сумою відповідних радіусів. Вільними, незайнятими вузловими позиціями

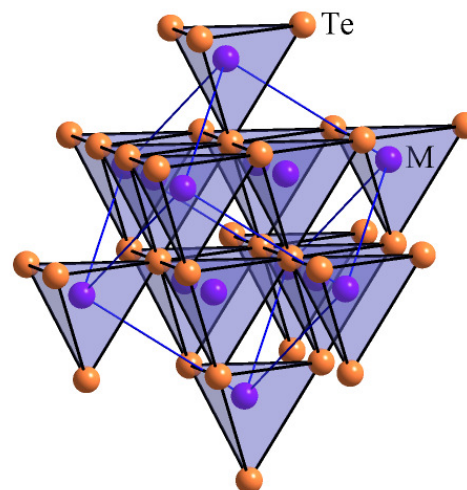


Рис. 3. Розташування тетраедрів з атомів Телуру навколо атомів металічного компонента в структурі CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$; М – атоми кадмію (CdTe) або статистичної суміші атомів кадмію і цинку ($Cd_{1-x}Zn_xTe$)

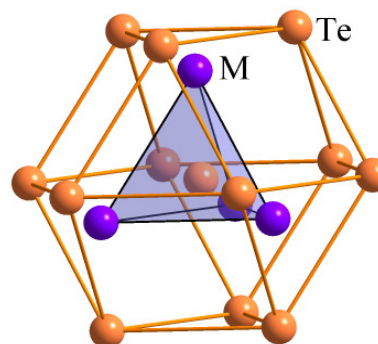


Рис. 4. Друге та найближче координаційне оточення атомів телуру в структурі CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (СТ ZnS); М – атоми кадмію або статистичної суміші атомів кадмію і цинку

в цій структурі залишається ще чотири тетраедричних (Рис. 5б, червоні порожні тетраедри) і шість октаедричних пустот (Рис. 5с, зелені порожні октаедри).

Це може свідчити про те, що при входженні додаткових атомів у кристалічну ґратку телуриду кадмію у включених атомів є вибір, яке оточення вибирати для поселення. Можна припустити, що включені атоми будуть займати такі пустоти, які вони займають у нормально валентних телуридах. Для телуриду тривалентного індію відомо дві поліморфні модифікації, In_2Te_3 -rt (СТ In_2Te_3 , ПГ $F-43m$ (№ 216), $cF180$, $a = 18.471 \text{ \AA}$ [9]) та $In_{0.67}Te$ (СТ ZnS, $a = 6.100 \text{ \AA}$ [10]), які відрізняються ступенем впорядкування атомів індію і параметром елементарної комірки. Як видно з рис. 6, атоми індію в телуриді тривалентного індію мають тетраедричне оточення з атомів телуру в обох поліморфних

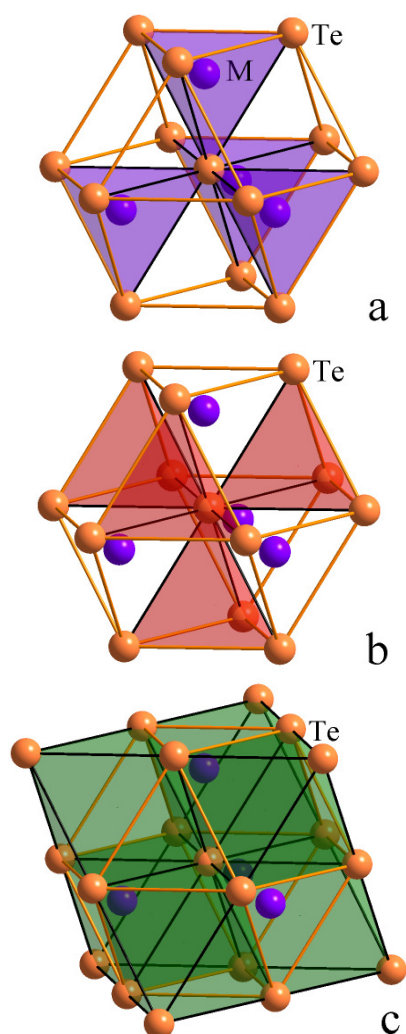


Рис. 5. Розташування пустот в рамках ДКО в структурі сполук CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: а) зайнятих атомами металічного компонента; б) незайнятих тетраедричних; с) незайнятих октаедричних.

модифікаціях а також однотипні (у вигляді кубооктаедрів) аніонні підгратки, про що свідчить їхнє ДКО (Рис. 4. для сполук СТ ZnS та Рис. 7 для $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-rt}$). Слід відмітити, що сполуки $\text{In}_{0.67}\text{Te}$ та CdTe ізоструктурні (СТ ZnS).

Параметр елементарної комірки в структурі сполуки $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-rt}$ в 3 рази більший, ніж у структурі $\text{In}_{0.67}\text{Te}$, ізоструктурної до CdTe. В результаті в структурі сполуки $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-rt}$ атоми телуру займають п'ять кристалографічно окремих положень (Таблиця 1). Як видно з Рис. 7, атоми Te1, Te3 та Te4 в межах ДКО мають три атоми індію, атоми Te2 – два атоми і в межах ДКО атомів Te5 атомів індію нема. Це яскравий приклад того, що в структурі телуриду індію можуть мати місце вакантні вузли в катіонній підгратці.

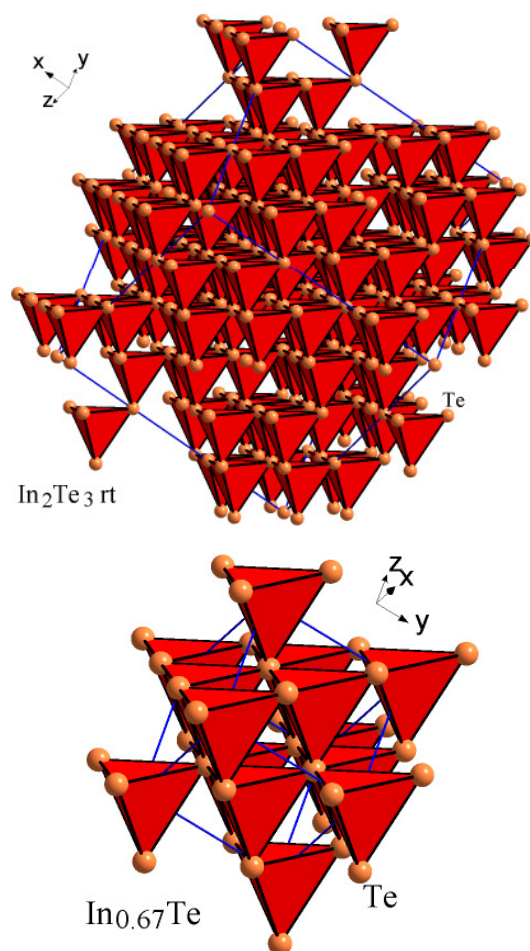


Рис. 6. Просторове розташування поліедрів та координаційне оточення атомів індію в структурі сполук $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-rt}$ та $\text{In}_{0.67}\text{Te}$, що відрізняються ступенем впорядкування атомів In

Таблиця 1

Кристалографічні параметри атомів в структурі сполуки $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-rt}$ (СТ In_2Te_3 , ПГ $F-43m$ (№ 216), $cF180$, $a = 18.471 \text{ \AA}$ [9])

Atom	Wyck.	x	y	z
In1	48h	0.08333	0.08333	1/4
Te1	48h	1/6	1/6	0
In2	24g	0.58333	1/4	1/4
Te2	24f	1/3	0	0
Te3	16e	1/3	1/3	1/3
Te4	16e	2/3	2/3	2/3
Te5	4a	0	0	0

Вивчаючи вплив умов охолодження на електропровідність нелегованого CdTe в [1] було показано, що охолодження нелегованого зразка CdTe від 1070 К з початковим тиском пари кадмію, близьким до максимального (1 атм.), приводить до пониження питомої електропровідності матеріалу (при 500 К) більш, ніж на ~2 порядки, порівняно з

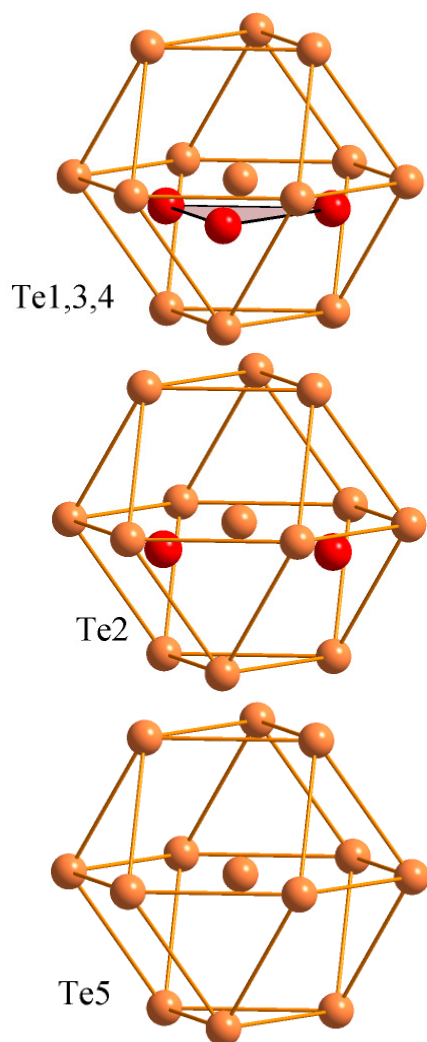


Рис. 7. Друге та найближче координаційне оточення кристалографічно різних атомів Te в структурі сполуки $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-rt}$ (атомі індію – червоні кулі)

охладженням з початковим $P_{\text{Cd}}=0.1$ атм. Враховуючи значення електронегативності компонентів сполуки CdTe , можна припустити, що в процесі росту кристала спочатку проходить формування аніонної підґратки, а згодом атоми катіонів займають належні їм вузлові позиції в кристалі. А це значить, що встановлення рівноваги в кристалах суттєво залежить від тиску пари кадмію в системі, про що також свідчить аномальний хід електропровідності кристалів на основі CdTe в ході тривалого ізотермічного відпалу [12].

Розчинення цинку в матриці кристалів на основі CdTe не приводить до зміни кристалічної структури матеріалу, а ізовалентне заміщення атомів кадмію на менші атоми цинку не суттєво впливає на властивості кристалів.

У випадку заміщення атомів металічного компонента (атомів кадмію або статистичної суміші атомів кадмію і цинку в матриці CdTe чи $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) на атоми індію включення вносить додаткові центри, де формуються дефекти ґратки в системі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{In}$ [13], що проявляється і на електричних властивостях таких матеріалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{In}$ [14]. Таке заміщення може проходити за двома механізмами:

1. заміщення трьох атомів Cd^{2+} на два атоми In^{3+} ;
2. процес, в якому приймають участь атоми індію в двох ступенях окислення In^{1+} та In^{3+} .

В другому випадку процес окислення індію очевидно проходить через утворення локальних ділянок, що відповідають складу ізоелектронної до CdTe сполуки InTe (СТ TlSe, ПГ $I4/mcm$ (№ 140), СП $tI16$, $a = 8.454$, $c = 7.1520$ Å [15]), в якій аніонна підґратка (Рис. 8) відмінна від аніонної підґратки CdTe у

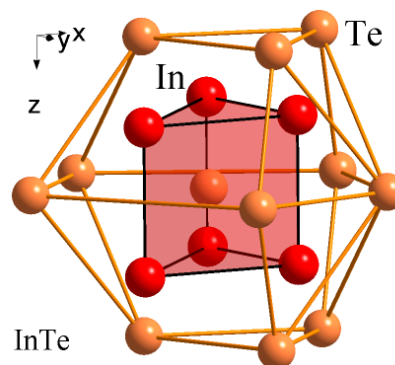


Рис. 8. Друге та найближче координаційне оточення атомів Te в структурі сполуки InTe

вигляді дефектного (-1) кубооктаедра. Найближче координаційне оточення атомів In1 – тетраедри. НКО у атомів In2 у вигляді тетрагональної антипризми має більшу кількість лігандів (рис. 9). Можна припустити, що в сполуці InTe атоми In , розташовані у вузлових позиціях, знаходяться у різних валентних станах: у тетраедричних пустотах In^{+3} (рис. 9), а в тетрагонально призматичних – In^{+1} . Отже, можна припустити, що в процесі гомогенізації монокристалів, легованих атомами індію, в обох випадках включені атоми можна розглядати як такі, що призводять до виникнення дефектів. І у випадку, коли дефекти отримані включенням атомів індію в матрицю CdTe або $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, що проходить паралельно з окисно-відновними процесами, і у випадку коли дефекти

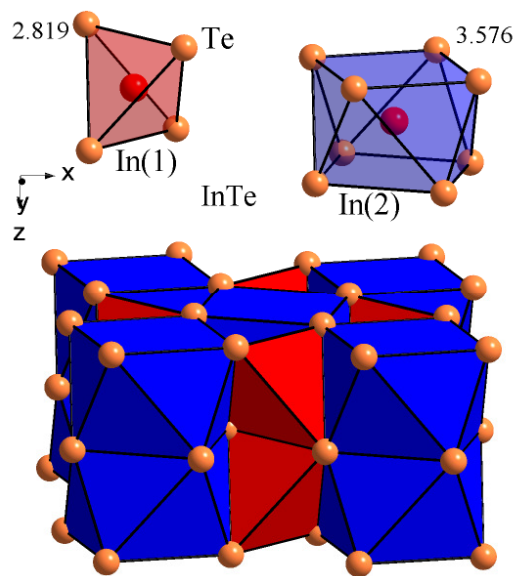


Рис. 9. Просторове розташування поліедрів та координаційне оточення атомів індію в структурі сполуки InTe

пов'язані з виведенням додаткових атомів кадмію за межі монокристалу, це вимагає, в першу чергу, тривалого відпалу для гомогенізації кристалу.

3. Висновки

1. Проведений кристалографічний аналіз показав, що у випадку легування гетеро-валентними атомами процес гомогенізації отриманих матеріалів може складатися з декількох паралельних процесів, що мають хімічну (окислення-відновлення) та динамічну (переміщення атомів в просторі) складову.
2. Геометричну складову процесів включення слід розглядати як намагання включених атомів займати оточення, характерне для них в аналогічних телуридах.
3. Існує висока ймовірність того, що включені атоми будуть займати порожнини з більш підходящими віддалями до атомів оточення, але іншим координаційним числом сусідніх лігандів у кристалах.

Список літератури

1. P. Fochuk, Ye. Verzhak, and O. Panchuk. Self-compensation processes in CdTe<In> crystals // *Phys. Stat. Sol.(b)*. -2007. - Vol.244, №5. -P.1655-1661.
2. O. Panchuk and P. Fochuk. Doping // CdTe and Related Compounds: Physics, Defects, Hetero- and Nano-structure, Crystal Growth,

- Surfaces and Applications. Book. (Editors – R. Triboulet, P. Siffert). -2010. –p.309-362.
3. Magee T. J, Peng J. and Bean J. Microscopic defects and infrared absorption in cadmium telluride // *Physica Status Solidi a*. (1975) Vol. 27.- P. 557–64.
4. Mitsuru Ekawa, Kazuhito Yasuda, Touati Ferid, and Manabu Saji. Electronic properties in Ga-doped CdTe layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy // *Appl. Phys.* (1992) Vol. 72, N 8, P.3406-3409.
5. Федорчук А.О., Федина М.Ф., Кітик І.В. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. Чернівці: Видавничий дім «РОДОВІД», 2013, 198 с.
6. McMahon M.I., Nelmess R.J., Wright N.G., Allan D.R. Phase transitions in CdTe to 5 GPa // *Phys. Rev. B: Condens. Matter* (1993) 48, 16246-16251.
7. Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V., Kityk I.V. Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice // *Materials Chemistry and Physics* 2013, Vol. 139, P. 92-99.
8. Emsley J. The elements, Oxford Univ. Press, New York, 1997
9. Kunjomana A.G., Mathai E. Growth and microindentation analysis of α -In₂Te₃ whiskers // *Mater. Res. Bull.* (1991) 26, 1347-1353.
10. Desai R.R., Lakshminarayana D., Patel P.B., Patel P.K., Panchal C.J. Growth and structural properties of indium sesquitelluride (In₂Te₃) thin films // *Mater. Chem. Phys.* (2005) 94, 308-314.
11. Вержак Є.В., Петрашак С.В., Фочук П.М., Панчук О.Е. Вплив умов охолодження на електропровідність нелегованого CdTe // *Науковий вісник Чернівецького університету*. – 2011. – Вип. 581. – С.92-97.
12. Фочук П.М., Наконечний І.Й., Ліньова Б.О., Панчук О.Е. Аномальний хід електропровідності кристалів на основі CdTe в ході тривалого ізотермічного відпалу // *Науковий вісник Чернівецького університету*. – 2013. – Вип. 658. – С.46-51.
13. Наконечний І.Й., Фочук П.М., Панчук О.Е. Дослідження природи точкових дефектів у кристалах Cd_{1-x}Zn_xTe:In // *Науковий вісник Чернівецького університету*. – 2010. – Вип. 526. – С.89-94.
14. Наконечний І., Вержак Є., Петрашак С., Малованюк В., Комар В., Терзін І., Кут-

- ній В., Рибка А., Ілащук М., Парфенюк О., Фочук П., Панчук О. Електричні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{In}$, вирощених методом Бріджмена високого тиску // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2012. – Вип.606. – С.65-72.
15. Hogg J.H.C., Sutherland H.H. Indium Telluride // Acta Crystallogr. B (1976) 32, 2689-2690.

Summary

Fedorchuk A.¹, Fochuk P.², Shcherbakov L.²

¹Lvivsky National University of Veterinary Medicine and Biotechnology, Lviv, Ukraine

²Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine

CRYSTALLOGRAPHIC FEATURES OF DISSOLUTION AND DISTRIBUTION OF INDIUM ATOMS IN SINGLE CRYSTALS BASED ON CdTe OR $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

The paper describes the implementation aspects of indium incorporation in CdTe crystals and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ in the terms of the theory of closest focal environment of less electronegative atoms. It is shown that in the case of heterovalent doping atoms the homogenization process of received materials may consist of several parallel processes with chemical and dynamic components. Geometric component of the inclusion should be seen as an attempt to hold the included atoms in the environment characteristic in similar telluride. It is predicted that the indium atoms will occupy the cavity with a suitable distance to surrounding atoms, but different coordination number of neighboring ligands in crystals.

Keywords: cadmium telluride, doping, indium, crystal chemistry, the coordination environment.