

УДК: 546.48'47'24:548.4

© 2013 Фочук П.М., Наконечний І.Й., Ліньова Б.О., Панчук О.Е.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

## АНОМАЛЬНИЙ ХІД ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ КРИСТАЛІВ НА ОСНОВІ CdTe В ХОДІ ТРИВАЛОГО ІЗОТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛУ

*Досліджено невідоме досі явище – при тривалому відпалі зразків CdTe та споріднених кристалів за стабільних термодинамічних умов в певний момент часу спостерігається різке збільшення питомої електропровідності зразка - «стрибок» електропровідності. Створена модель пояснення цього ефекту на основі аналізу поведінки вкраплень другої фази при нагріванні кристалу.*

**Ключові слова:** напівпровідник, CdTe, точкові дефекти, вкраплення другої фази, «стрибок» електропровідності, поріг перколяції.

### Вступ

Напівпровідникові матеріали сполук типу II–VI вже з середини ХХ ст. є предметом інтенсивних досліджень як науковців, так і інженерних працівників. Це пов'язано з особливостями їх електричних, оптичних та фотоелектричних властивостей. Основним фактором, що визначає електричні властивості кристалів, а, отже, й експлуатаційні характеристики відповідних приладів, є дефекти кристалічної будови матеріалів [1-5]. Проблеми, пов'язані з дослідженням точкових дефектів у кристалах  $A^{II}B^{VI}$  (CdTe, CdZnTe) і розробкою фізико-хімічних основ керування їх видом за умов синтезу сполук, вирощування кристалів, відпалів є і надалі актуальними [6,7]. В ході цих досліджень було помічено невідоме досі явище – при тривалому відпалі зразка CdTe за стабільних термодинамічних умов в певний момент часу спостерігалось різке збільшення питомої електропровідності зразка – «стрибок» електропровідності [8] (далі – «ефект»). Явище це відтворювалося на різних кристалах на CdTe, а також Cd(Zn)Te, Cd(Mn)Te, і потребувало пояснення.

Мета роботи – ширше дослідити явище «стрибка» електропровідності та запропонувати версію пояснення природи вказаного ефекту. Означена вище мета стала стимулом проведення робіт, спрямованих на дослідження часових змін електричних властивостей цього матеріалу при нагріванні.

### Методика експерименту

Для електричних вимірювань використовували зразки у формі паралелепіпеда. Вони шліфувалися до плоско-паралельних граней за допомогою ручного притиру на крузі зі скла. Після цього зразки розміром  $\sim 2 \times 3 \times 12$  мм

промивали водою для очистки від абразивного матеріалу, а потім ацетоном і спиртом. Далі зразки полірували механічним методом послідовно на абразивних порошках МЗ, М1, М0.5. За допомогою ІЧ-мікроскопу фіксували наявність вкраплень у кристалі. Зразок поміщали у кварцовий контейнер, до якого підвели шість вольфрамових дротин, приварених до зразка. Вони призначені для вимірювання електропровідності і холлівської напруги. Усі контакти вкладені у кварцові капіляри, і виведені через верхній кінець ампули, у якому їх під вакуумом вплавають у кварц.

Вимірювання високотемпературних електричних характеристик проводили методом "закритої" ампули. Тримач зі зразком поміщали разом із наважкою компоненту в кварцову ампулу. Її під вакуумом запаювали і поміщали у ще одну вакуумовану ампулу. Ампула зі зразком поміщалася в двохзонну піч. За допомогою верхньої зони регулювалася температура зразка, а нижня зона регулювала тиск пари компоненту в системі.

Піч з ампулою знаходилася між полюсами постійного магніту, який створював поле з величиною магнітної індукції 0.5 Тл. Високотемпературні дослідження проводили в інтервалі температур 400-700 °С та тисків пари Cd 0.001-3 атм. При кожній зміні температури чи тиску пари кадмію зразок витримували за даних умов певний час для встановлення рівноваги в системі, що дає можливість отримувати стабільні електричні характеристики. В наших експериментах використовували постійний струм та постійне магнітне поле.

### Модель появи ефекту «стрибка електропровідності»

Аналіз результатів серії попередніх експериментів із дослідження ефекту [8] свідчить, що він спостерігається тільки тоді, коли відпал зразка проводиться за температури, не нижчої приблизно 500-550 °С. На основі вже отриманих результатів можна логічним шляхом запропонувати такий механізм появи ефекту.

Відомо, що в кристалах CdTe та споріднених матеріалів завжди є неоднорідними через наявність вкраплень частинок другої фази двоякого походження [9]. В одних випадках це захоплені фронтом кристалізації мікрокраплини розплаву, з якого вирощують кристал, в інших – це так звані преципітати. Останні являють собою утворення, що виникають в процесі охолодження вирощеного кристалу внаслідок розпаду пересиченого твердого розчину одного зі компонентів сполуки (або домішки) з утворенням окремої фази.

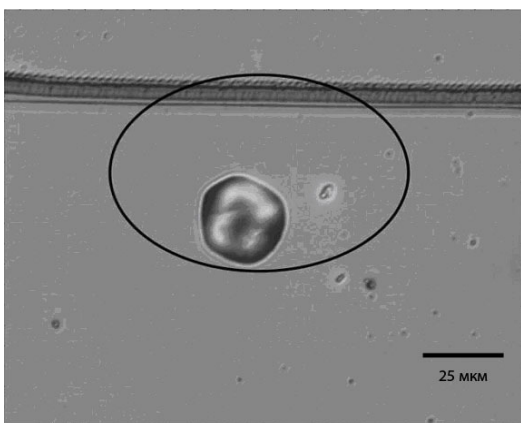


Рис. 1. ІЧ-мікроскопічне зображення вкраплення телуру в зразку CZT [9].

Встановлено, що вкраплення другої фази в кристалах на основі CdTe складаються переважно з телуру або його механічної суміші (чи хімічної сполуки) з кадмієм та/або контрольованими/неконтрольованими домішками. При топленні вкраплень (температура топлення телуру ~450 °С) атоми сторонніх елементів, що знаходяться в них, стають рухливими. Слід зауважити, що у вкрапленнях атоми домішок існують, переважно, у вигляді телуридів відповідних елементів, які, правдоподібно, утворюють евтектичні суміші з телуром. Далі починається дифузія іонів (атомів) домішок у всіх напрямках вглиб кристалу (можливим впливом на напрямок

дифузії слабких електричних чи магнітних полів, які накладаються на зразок при вимірюванні електропровідності та ефекту Холла, можна знехтувати). Це дає можливість умовно назвати утворене дифузією домішок об'ємне утворення «дифузійною хмаркою». В них концентрація домішок значно більша, ніж в сусідніх областях кристалу, відповідно і електропровідність цих «хмарок» вища. Ці «хмарки» постійно збільшують свій об'єм (одночасно зменшується і середня концентрація домішки в них) і, рано чи пізно (залежно від їх розмірів), входять в контакт одна з одною. Так виникають більші області об'ємного просторового заряду і в певний момент настає ефект «перколяції» – початок злиття «хмарок». Це означає, що між розташованими на різних поверхнях зразка зондами відбувається «коротке замикання» і спостерігається ефект. Однак в момент перколяції кристал ще не є повністю електрично однорідним – залишаються невеликі не охоплені «хмарками» області кристалі, які лише поступово щезають. Тому сам ефект відбувається не миттєво, а дещо розтягнутий в часі. До того ж фізично вкраплення при температурах експерименту (500-550 °С) не щезають повністю – в них можуть бути неоднорідності, які містять телуриди з вищими температурами топлення. Відомо, що для повного усунення вкраплень другої фази потрібні температури, що перевищують 600-700 °С [10].

### Результати та обговорення

Спочатку була поставлена задача з'ясувати, чи описується ефект математичними виразами для електропровідності неоднорідного тіла, адже до настання перколяції зразок є таким неоднорідним тілом. Найбільш відомі формули для цієї мети запропоновано Бруггманом [11], Чангом [12], Мільтоном [13] та Кабановим [14]. У всіх роботах теоретично спостерігається (або й експериментально підтверджено) раптове різке збільшення електропровідності при досягненні певного вмісту більш провідної фази в середовищі менш провідної (точка перколяції), дивись рис.2.

Схематично процес народження «хмарок», їх ріст і злиття, що обумовлюють перколяцію показано на рис.3 (в нульовому наближенні приймається, що «хмарки» однакової початкової величини рівномірно розподілені в об'ємі кристалу).

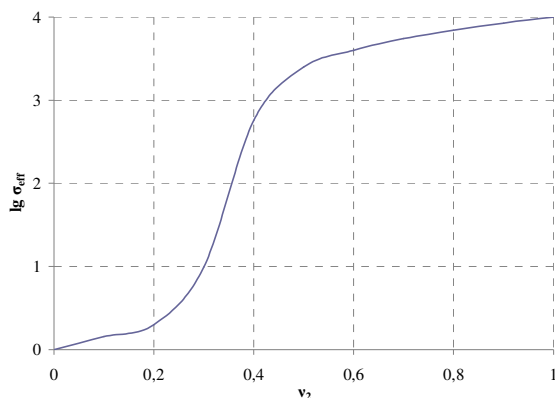


Рис. 2. Залежність ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від питомого об'єму більш провідячи вкраплень  $v_2$  за формулою Бруггемана [6].

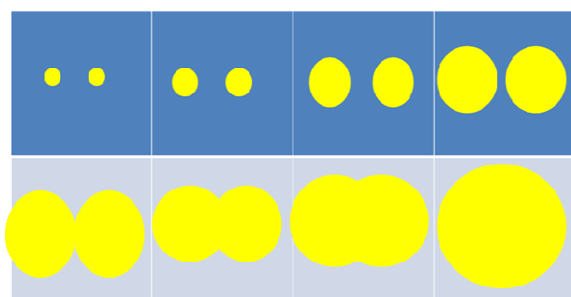


Рис. 3. Модель перетворення дифузійних хмарок до досягнення перколяції (в нульовому наближенні)

Проте, насправді, вкраплення можуть мати різну форму, відрізнятися своїми розмірами в значному діапазоні і бути нерівномірно розподіленими. Важливо, що їх наявність в кристалі заважає вільному рухові основних носіїв заряду (в нашому матеріалі – в умовах високого тиску пари Cd – це електрони).

Це вказує на те, що відпали кристалів за високих температур до щезнення вкраплень в інфрачервоному мікроскопі ще далеко не гарантують відсутність (невидимих в мікроскопі) областей неоднорідності.

Наступні рисунки ілюструють обговорювані залежності. На рис. 4(а,б,в) показано (як і в наступних рисунках) часові залежності відповідно питомої електропровідності  $\sigma$ , концентрації  $[e^-]$  та рухливості носіїв заряду  $\mu$  (в нашому випадку це електрони) для зразків CdZnTe та CdMnTe. Близькі результати отримано і для базового матеріалу CdTe.

Аналіз масиву експериментальних результатів, отриманих на приблизно півсотні зразків вказує на певні закономірності:

1. Як правило, стрибок електропровідності (ефект) в різних матеріалах на основі CdTe настає при ізотермічному відпалі за температури не нижче 450 °C (рис. 4-7). Однак в

поодиноких випадках ефект спостерігається при нижчій температурі (на рис. 8 – 410 °C). Це могло би означати, що вкраплення містять близькі до евтектичних складів кількості компонентів, тому топлення вкраплення відбувається при нижчих, ніж 450 °C, температурах.

2. Ефект настає на протязі від десятка хвилин до декількох годин після початку нагріву зразка. Ця різниця може бути пояснена часом істотно різними температурами проведення відпалів.

3. Ефект загалом призводить до підвищення  $\sigma$  та, відповідно,  $[e^-]$  на 1,5-2 порядки, що підтверджує припущення про домішкову природу ефекту.

4. Інтерес являє також подальша (після ефекту) зміну ходу ліній  $\sigma$ . В одних випадках  $\sigma$  зберігає незмінне значення (рис. 4, 7). В ін-

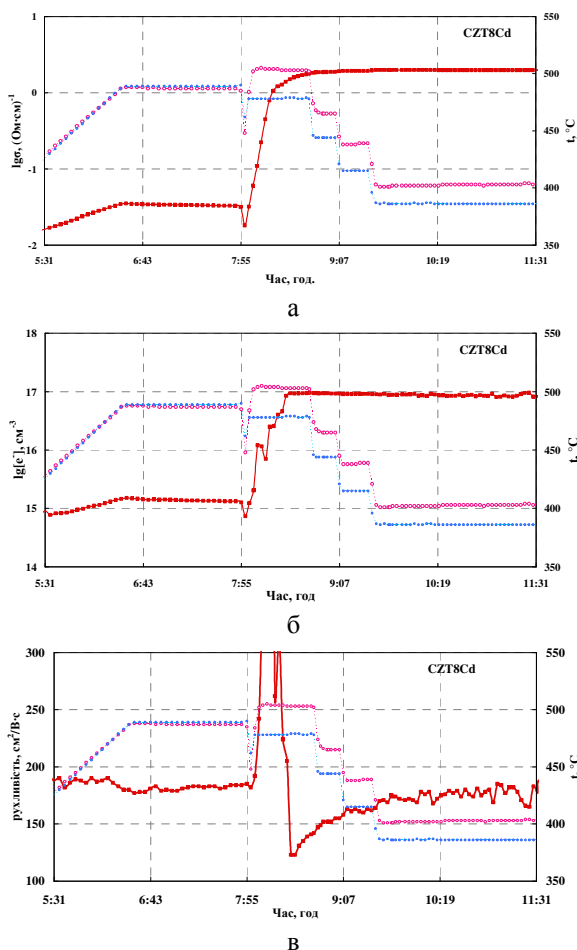


Рис. 4. Часові залежності електричних параметрів зразка Cd(Zn)Te:

а – електропровідності  $\sigma$ ; б – концентрації електронів  $[e^-]$ ; в – рухливості електронів  $\mu$ .

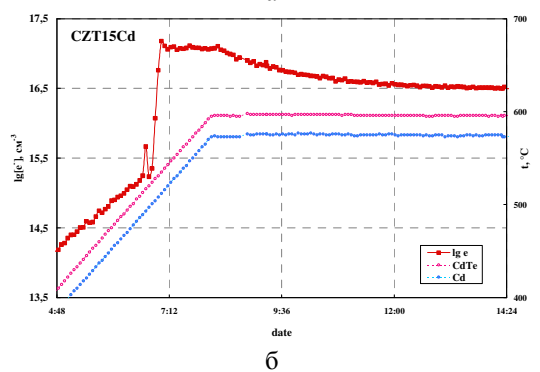
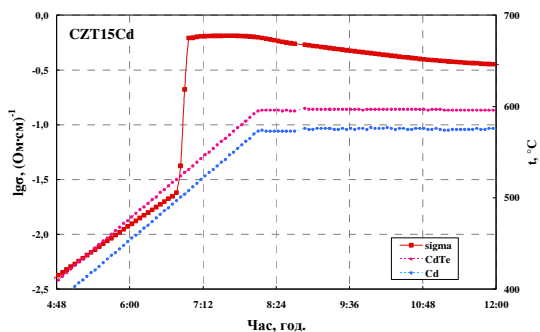


Рис. 5. Часові залежності електричних параметрів зразка Cd(Zn)Te: а – електропровідності  $\sigma$ ; б – концентрації електронів  $[e^-]$ .

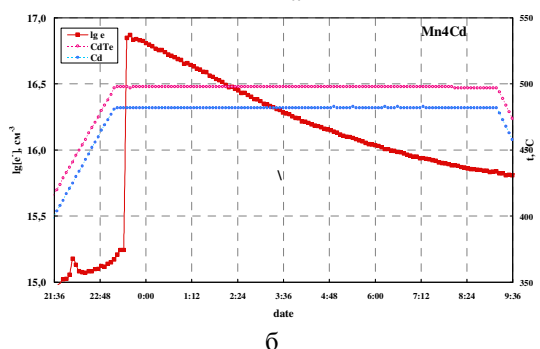
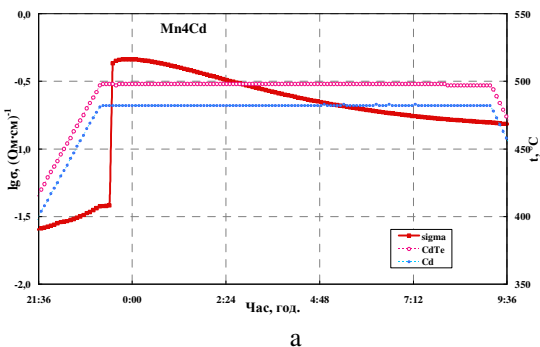


Рис. 6. Часові залежності електричних параметрів зразка Cd(Mn)Te: а – електропровідності  $\sigma$ ; б – концентрації електронів  $[e^-]$ .

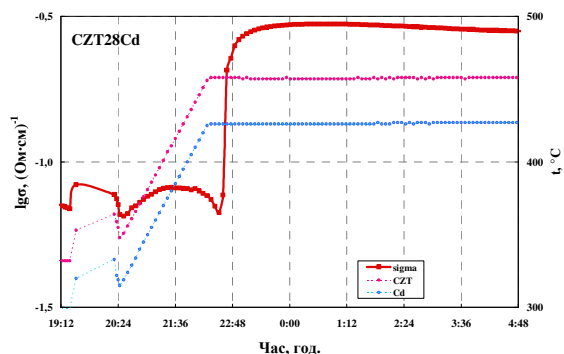


Рис. 7. Часові залежності  $\sigma$  в зразку CZT28

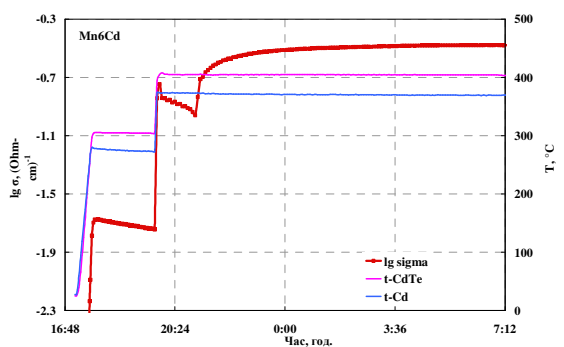


Рис. 8. Часові залежності  $\sigma$  в зразку Mn6

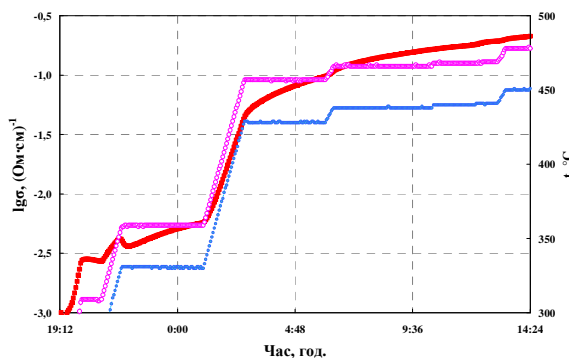


Рис. 9. Часові залежності  $\sigma$  в зразку CZT3

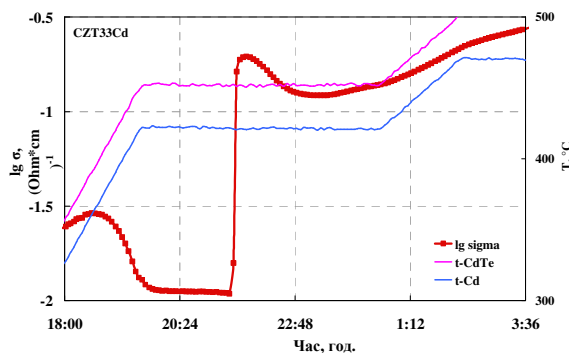


Рис. 10. Часові залежності  $\sigma$  в зразку CZT33

ших згодом починається її спад (рис. 5, 6) або ж зростання  $\sigma$  (рис. 9).

5. В цілому ряді випадків зафіксовані певні аномальні ефекти. Наприклад, на рис. 4а спостерігається незмінне значення питомої

електропровідності, не зважаючи на те, що після прояви ефекту змінювались як температура зразка, так і джерела кадмію. Це могло би бути поясненим тим, що зміна стехіометричних співвідношень в кристалі при цих операціях з температурою не істотно впливає на концентрацію домінуючих електрично-активних домішкових дефектів, що відповідає розробленій гіпотезі появи ефекту. На рис. 10 видно зміну  $\sigma$  з певним мінімумом після досягнення ефекту.

6. Додатково слід зауважити, що стрибок питомої електропровідності кристалу спостерігається (якщо виходити з опрацьованих досі зразків) лише в яких 80-90 % випадків. Можливим поясненням може бути те, що для більшості виміряних кристалів невідома їх термічна передісторія (80 % зразків походять з різних партнерських лабораторій). Дійсно, згідно деяких методик вирощування кристалів з бажаними властивостями, охолодження потрібно проводити за певною програмою, яка звичайно передбачає і тимчасову витримку злитку при температурах 600-900 °С. Можна припустити, що за цей час (хоча би 1-3 години) настає топлення вкраплень зі «розсмоктуванням» домішок, які в них є, і перебіг явища перколяції з більшою або меншою гомогенізацією хімічного складу кристалу.

Для остаточної перевірки запропонованої моделі перетворень в системі кристал-вкраплення потрібно поставити цілий ряд спеціально спланованих експериментів. Адже потребують свого пояснення такі ефекти, як зміна питомої електропровідності кристалу після її «стрибка», причини чого поки неясні. Необхідно зрозуміти також і спостережені ефекти нестабільності виміряних електричних величин до і після ефекту та інше.

### Висновок

Проведені масштабні дослідження ефекту «стрибка» електричних параметрів кристалів групи речовин на основі CdTe і аналіз отриманих результатів дозволяє запропонувати ймовірну модель поведінки вкраплень другої фази при термообробці цих кристалах. Ця модель пояснює природу «стрибка» питомої електропровідності кристалу при його ізотермічному відпалі.

### Список літератури

1. Ф. Крегер, Химия несовершенных кристаллов, М.: Мир, 654 с., 1969.

2. D. Nobel, Phase equilibria and semi-conducting properties of CdTe, Phil. Res. Repts, v.14, p.361-399, 1959.
3. S. Chern, The Defect Structure and Tracer Self-Diffusion of CdTe, Ph.D. Thesis, University of Southern California, 120 p., 1973.
4. R.C. Whelan, D. Shaw. Evidence of a double ionized native donor in CdTe, Phys. Stat. Sol., v. 29, pp. 145-152, 1968.
5. Chern S.S., The defect structure of CdTe: Hall data, J. Solid State Chem., v.14, p.33-43, 1975.
6. P. Fochuk, O. Panchuk. Experimental identification of the point defects // CdTe and Related Compounds: Physics, Defects, Hetero- and Nano-structure, Crystal Growth, Surfaces and Applications Book. (editors – R. Triboulet, P. Siffert). p.292-307, 2009.
7. П. Фочук. Дослідження дефектної структури CdTe // Дис. докт. хім. наук, Чернівці, ЧНУ, 187 с., 2006.
8. Наконечний І.Й., Фочук П.М., Панчук О.Е. Дослідження природи точкових дефектів в кристалах Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te:In // Науковий вісник Чернівецького університету, випуск 526: Хімія, с.89-94. 2010.
9. Belas E., M. Bugár R., Grill R. et al, Elimination of Inclusions in (Cd,Zn)Te Substrates by Post-grown annealing // J. Electron. Mater. Vol. 36, №. 8, p. 1025-1030, 2007.
10. J. Shen, D. Aidun, L. Regel and W. R. Wilcox. Effect of Thermal Annealing on the Microstructure of CdTe and Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te Crystals // Mater Sci Eng. v. B16, p. 182-185, 1993.
11. D.A.G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischen Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischungen aus isotropen Substanzen, Ann. Phys. (Leipzig), v. 24, p.636, 1935.
12. K.T. Chung, A. Sabo, A.P. Pica. Electrical permittivity and conductivity of carbon black-polyvinyl chloride composites // J. Appl. Phys., v.53, 668-77, 1982.
13. G. W. Milton. The Theory of Composites. Cambridge (England): Cambridge University Press, 719 p., 2002.
14. V.V. Kabanov, K. Zagar, D. Mihailovic. «Electrical conductivity of inhomogeneous two component media in two dimensions» // Conduct. Mat. Stat-mechan., 0370065, v.2, 2005.

### Summary

Fochuk P., Nakonechny I., Liniova B., Panchuk O.

#### **ABNORMAL AUGMENTATION OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN CdTe BASED CRYSTALS DURING DURABLE ISOTHERMAL ANNEALING**

A hitherto unknown phenomenon was investigated – at durable annealing of CdTe and related crystals under stable thermodynamic conditions at a specific point in time a sharp increase in the electrical conductivity of the sample happens – the conductivity "jump". A qualitative model of the inclusions' behavior at prolonged sample heating is proposed in order to explain the observed experimental peculiarities.