

*Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode // Journal of Luminescence. – 2007. Vol. 126. – P. 225–229.* 14. *Sirimanne P.M., Rusop M., Shirata T., Soga T., Jimbo T. Characterization of transparent conducting CuI thin films prepared by pulse laser deposition technique // Chemical Physics Letters. – 2002. – Vol. 366. – P. 485.* 15. *Anthopoulos T., Shafai T. Low frequency capacitance characterization of  $\alpha$ -phase nickel phthalocyanine/lead interfaces: effects of temperature and oxygen doping // Journal of physics and Chemistry of Solids. – 2004. – Vol. 65. – P. 1345–1348.* 16. *Lee S.T., Wang Y.M., X.Y. Hou, C.W. Tang. Interfacial electronic structures in an organic light-emitting diode // Applied Physics Letter. – 1999. – Vol. 74. – P.670.* 17. *Varghese A.C. Electrical Properties of Nickel Phthalocyanine Thin Films Using Gold and Lead Electrodes // J Mater Sci: Mater Electron. – 2006. – № 17. – P. 149–153.* 18 *Brütting W., Berleb S., Mückl A.G. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials // Organic Electronics. – 2001. – Vol. 2.*

УДК 621.315.592

Д.М. Заячук<sup>1</sup>, В.І. Микитюк<sup>2</sup>, А.В. Пашук<sup>3</sup>, В.В. Шлемкевич<sup>2</sup>, О. Швець<sup>1</sup><sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра напівпровідникової електроніки<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича<sup>3</sup>Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра охорони праці

## ПОВЕДІНКА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНОЇ ДОМІШКИ *Eu* У МОНОКРИСТАЛАХ *PbTe*, ВИРОЩЕНИХ ІЗ РОЗПЛАВУ МЕТОДОМ БРІДЖМЕНА

© Заячук Д.М., Микитюк В.І., Пашук А.В., Шлемкевич В.В., Швець О., 2010

D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, A.V. Pashuk, V.V. Shlemkevych, O. Shvets

## BEHAVIOR OF THE RARE EARTH IMPURITY *Eu* IN THE *PbTe* SINGLE CRYSTALS GROWN FROM MELT BY THE BRIDGMAN METHOD

© Zayachuk D.M., Mikityuk V.I., Pashuk A.V., Shlemkevych V.V., Shvets O., 2010

Досліджено поведінку легуючої домішки рідкісноземельного елементу європію в кристалах *PbTe:Eu* під час вирощування легованих зливків з розплаву методом Бріджмена. Встановлено закономірності її розподілу вздовж осі легованих кристалічних зливків, а також деякі особливості розподілу поперек кристалів. Показано, що характер концентраційних профілів легуючих домішок *Eu* можна пояснити сильною залежністю коефіцієнта сегрегації домішки від її концентрації в рідкій фазі, який експоненційно зростає у разі зменшення останньої.

**Ключові слова:** *PbTe*, європій, рідкісноземельні елементи, домішки, сегрегація.

Behavior of the rare earth impurity *Eu* in the *PbTe* single crystals grown from melt by the Bridgman method is investigated. The regularities of its distribution along of the axis of the doped crystal ingot as well as some peculiarities of distribution across the crystals are

**ascertained. It is shown that the character of the concentration profiles of the *Eu* doping impurity may be explained by strong dependence of the impurity coefficient segregation on its concentration in liquid phase, which increases exponentially if the impurity concentration decreases.**

**Keywords:** *PbTe, europium, rare earth elements, impurities, segregation.*

### Вступ

Домішки рідкісноземельних елементів (РЗЕ) протягом двох-трьох останніх десятиліть успішно використовують для керування фізичними властивостями напівпровідникових кристалів та їх очищення від фонових неконтрольованих домішок [1–5]. РЗЕ використовують також для виготовлення напівмагнітних напівпровідникових структур, перспективних для застосування в новій галузі електроніки – спінтроніці [6]. Для забезпечення прогнозованих результатів використання таких домішок необхідно мати якомога повнішу і детальнішу інформацію про їх поведінку на різних етапах технологічних процесів виготовлення кристалів і структур, що піддаються цілеспрямованому впливу домішок. Ця робота присвячена вивченню поведінки легуючої домішки європію в кристалах телуриду свинцю, вирощуваних з розплаву методом Бріджмена і легованих європієм під час росту.

### Вирощування кристалів і методика визначення концентрації домішки

Монокристали *PbTe* вирощували з розплаву методом Бріджмена з шихти високочистих свинцю і телуру і легували домішкою *Eu* під час росту. Концентрацію легуючої домішки в шихті для росту кристалів змінювали в межах від  $1 \cdot 10^{19}$  до  $1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. На вирощених кристалах були проведені дослідження поздовжніх і поперечних профілів розподілу легуючої домішки.

Реальний вміст домішки європію в зразках визначали методом енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного елементного аналізу за допомогою аналізатора Expert 3L з напівпровідниковим PIN-детектором на термоелектричному охолодженні. Роздільна здатність детектора за напруги 45 кВ і струму 30 мкА по *K*-лініях <sup>82</sup>*Pb*, <sup>52</sup>*Te*, <sup>63</sup>*Eu* становить 1.8 – 2.2 еВ. Активною поверхнею досліджуваного зразка є поверхня товщиною 0.5 – 1.0 мкм. Межа чутливості аналізатора на наявність того чи іншого елемента перебуває на рівні 10<sup>-2</sup> %.

### Експериментальні результати та їх аналіз

Задовільної точності кількісного аналізу розподілу легуючої домішки в кристалах досягти тим легше, чим вища концентрація цієї домішки у вихідній для вирощування кристалів шихті. Тому розглянемо результати такого аналізу на прикладі легованого зливку *PbTe:Eu*, вирощеного з шихти з вихідною концентрацією  $N_L^{st}$  домішки *Eu*  $1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Розподіл домішки *Eu* вздовж осі зливку показано на рис. 1. Як можна бачити, цей розподіл характеризується такими особливостями:

1. Концентрація легуючої домішки у початковій частині зливка більша, ніж її концентрація у розплаві вихідної для вирощування легованого кристала шихти.
2. Під час росту легованого зливку концентрація домішки європію спочатку зростає, сягає максимального значення, після чого доволі різко зменшується, прямує до нуля.
3. У кінцевій частині зливка легуюча домішка практично відсутня, або, щонайменше, її концентрація настільки мала, що перебуває нижче від рівня чутливості методу кількісного аналізу.

Розподіл легуючої домішки вздовж легованих злиwkів, що вирощуються з розплаву за методом Бріджмена, наведений на рис. 1, є типовим для домішок рідкісноземельних елементів і спостерігався раніше для домішки гадолінію в кристалах *PbTe:Gd* [7] та *Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te:Gd* [8]. Його вдається логічно пояснити істотною залежністю коефіцієнта сегрегації домішки  $K_S$  від її концентрації  $N_L$  в розплаві за умови, що  $K_S > 1$  і швидко зростає у разі зменшення  $N_L$ . Зокрема, поведінку домішки *Gd* в кристалах *PbTe:Gd* та *Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te:Gd* вдалося пояснити експоненційною залежністю  $K_S$  від  $N_L$  [8]:

$$K_S = A + B \exp(-N_L / C). \quad (1)$$

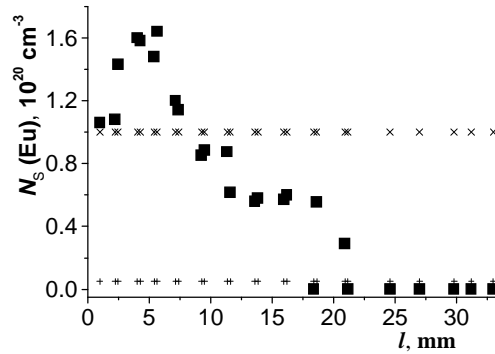


Рис. 1. Розподіл легуючої домішки Eu вздовж осі зливу PbTe:Eu, вирошеного з шихти з вихідною концентрацією домішки  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

■ – експериментальні результати; × – вихідна концентрації домішки в розплаві;  
+ – межа чутливості методу

Однак необхідно зазначити, що залежність  $K_S(N_L)$ , яка задається співвідношенням (1), не за будь-яких співвідношень між параметрами  $A$ ,  $B$  і  $C$  зумовлює немонотонну залежність концентрації домішки у твердій фазі  $N_S$  від її концентрації у рідкій фазі  $N_L$  у наперед заданому діапазоні зміни  $N_L$ . Розглянемо це детальніше.

Відповідно до співвідношення (1) концентрація домішки у твердій фазі  $N_S$  за довільного значення  $N_L$  визначається як:

$$N_S = K_S N_L = A N_L + B N_L \exp(-N_L/C). \quad (2)$$

Умову максимуму залежності (2) можна знайти з рівності нулю першої похідної від  $N_S$  по  $N_L$ :

$$A + B \exp(-N_L^{\max}/C) - (B/C) N_L^{\max} \exp(-N_L^{\max}/C) = 0. \quad (3)$$

Як бачимо, значення  $N_L^{\max}$ , за якого  $N_S$  може досягати максимуму, залежить від співвідношення між параметрами  $A$ ,  $B$  і  $C$ . Оскільки експериментальні дані на рис. 1 стосуються початкової концентрації домішки Європію в розплаві  $N_L^{sf}(Eu) = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , а  $K_S > 1$ , модельний аналіз залежностей  $N_S(N_L)$  проведемо для концентрацій  $N_L(Eu) \leq 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

На рис. 2 показано модельні залежності  $K_S(N_L)$ , розраховані за формулою (1) для різних значень параметра  $C$  за умови, що параметр  $A = 0$ , а також відповідні їм залежності  $N_S(N_L)$ . Параметр  $B$  підбирали так, щоб у всіх випадках концентрація домішки в твердій фазі на початку зливу  $N_S^{sf}$  була однією й тією самою, порядку  $1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Як бачимо, залежність  $N_S(N_L)$  в діапазоні концентрацій  $N_L \leq N_L^{sf}$  є немонотонною, тобто має чітко виражений максимум, тільки за умови, що  $C < N_L^{sf}$ . Якщо ця умова виконується, то при  $A = 0$ , відповідно до співвідношення (3),  $N_S$  досягає свого максимального значення  $N_S^{\max}$ , коли  $N_L^{\max} = C$ . При цьому відношення  $N_S^{\max} / N_S^{sf}$  є тим більшим, чим меншим є значення параметра  $C$ .

Природно, що співвідношення між параметром  $C$  і концентрацією домішки в розплаві  $N_L^{\max}$ , за якої концентрація домішки в твердій фазі досягає свого максимального значення  $N_S^{\max}$ , змінюється залежно від значення параметра  $A$ . Це наочно ілюструють розрахункові дані, наведені на рис. 3, а. Розрахунок проведений для значення параметра  $C = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Значення параметра  $B$  підбирали з таких самих міркувань, що й вище.

Дані рис. 3, б ілюструють той результат, що одного й того самого значення концентрації  $N_L^{\max}$  можна досягти за різної комбінації значень параметрів  $A$ ,  $B$  і  $C$ , які визначають коефіцієнт сегрегації (1). Крім того, вони показують, що найбільше відносне зростання концентрації домішки в твердій фазі досягається за умови, що параметр  $A = 0$ .

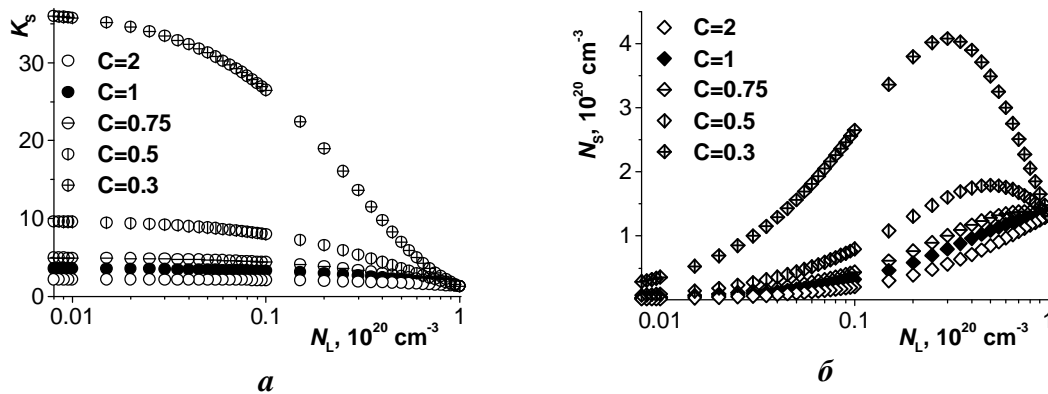


Рис. 2. Залежності  $K_S(N_L)$  (а), розраховані за формулою (1) за умови  $A = 0$ , і відповідні їм залежності  $N_S(N_L)$  (б). Значення параметра  $C$  наведені в одиницях  $10^{20} \text{ см}^{-3}$

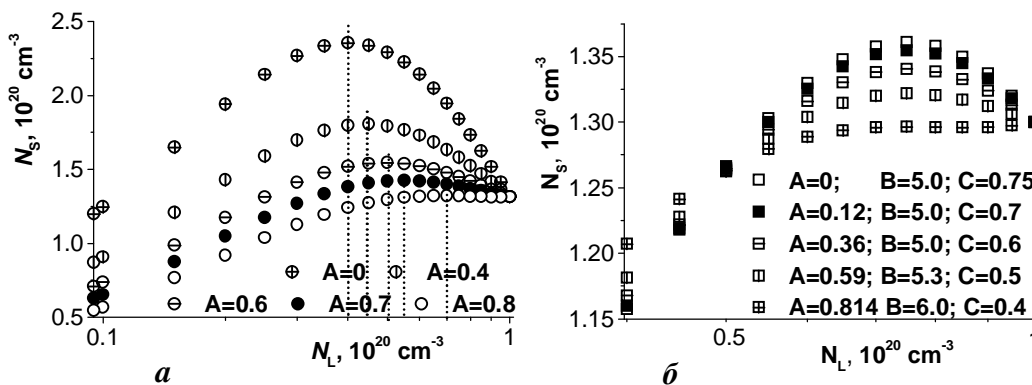


Рис. 3. Модельні залежності концентрації домішки в твердій фазі від її концентрації в рідкій фазі за умови, що коефіцієнт сегрегації задається співвідношенням (1):

а – параметр  $C = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ; вертикальні лінії показують величину  $N_L^{\max}$  для різних значень параметра  $A$ ;

б – зазначена залежність за різних значень параметрів, комбінація яких дає величину  $N_L^{\max} \approx 0.75 N_L^{st}$ .

Значення параметра  $C$  подано в одиницях  $10^{20} \text{ см}^{-3}$

Проведені модельні оцінки дають можливість кількісно обробити експериментальні результати розподілу домішки  $Eu$  вздовж легованих зливків  $PbTe:Eu$ , зокрема ті, що наведені на рис. 1, і оцінити реальні значення коефіцієнта сегрегації домішки в кристалах телуриду свинцю у разі їх легування з розплавом під час росту. На жаль, невисока точність експериментального визначення концентрації домішки і деякі неоднорідності її розподілу поперек кристала, про які йтиметься нижче, не дозволяють поки що отримати доволі надійні кількісні значення  $K_S$  і його залежність від  $N_L(Eu)$ , але принципові оцінки зробити можна. Для цього використаємо підхід, запропонований в [9]. Для оцінок функціональної залежності  $K_S(N_L(Eu))$  нехтуємо зміною об'єму розплаву під час кристалізації і дифузією домішки в твердій фазі. Також вважаємо, що під час кристалізації дифузія домішки в рідкій фазі встигає вирівнювати її концентрацію в залишковому об'ємі розплаву. Тоді за концентрацію  $N_S$  для визначення  $K_S$  можна взяти величину  $N_S(Eu)$ , визначену експериментально на різних ділянках зливка, що закристалізувався, а за концентрацію  $N_L$  – усереднену концентрацію Європію в залишковому розплаві. Зміну останньої під час кристалізації легованого зливка встановлюємо, апроксимуючи аналітичним виразом залежність  $N_S(Eu)$  як функцію координати вздовж осі зливка і розраховуючи за його допомогою шляхом інтегрування кількість домішки Європію в твердій фазі тієї чи іншої протяжності. Результати таких апроксимацій і розрахунків показані на рис. 4 у вигляді зіставлення поздовжніх змін концентрації домішки Європію у твердій і рідкій фазах  $PbTe:Eu$ .

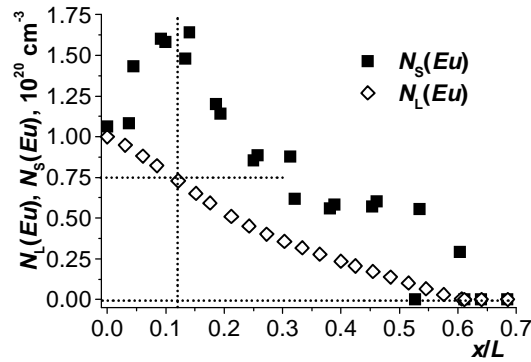


Рис. 4. Розподіл вздовж осі кристала  $PbTe:Eu$  з  $N_L^{st} = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  концентрації домішки європію в твердій (S) і рідкій (L) фазах:  $N_S(Eu)$  – експериментальні дані;  $N_L(Eu)$  – розраховані значення;  $x$  – віддаль від початку зливка;  $L$  – загальна довжина зливка ( $L = 33 \text{ мм}$ )

Дані рис. 4 дають першу прив'язку для подальших апроксимацій, яка полягає в тому, що  $N_S(Eu)$  в досліджуваному зразку  $PbTe:Eu$  з  $N_L^{st} = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  досягає свого максимального значення  $N_S^{\max}(Eu)$ , коли концентрація домішки в залишковому розплаві  $N_L^{\max}(Eu)$  зменшується приблизно до  $7.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Як другу прив'язку використаємо максимальне значення концентрації домішки європію в твердій фазі, що дорівнює приблизно  $1.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Якщо ці значення  $N_L^{\max}(Eu)$  і  $N_S^{\max}(Eu)$  використати для подальших розрахунків, то найкращої збіжності експериментальної і розрахункової залежності  $N_S(Eu)$  від координати вдається досягти, якщо залежність коефіцієнта сегрегації від концентрації домішки в розплаві задається співвідношенням:

$$K_S = 5.7 \exp(-N_L / 7.5 \cdot 10^{19}). \quad (4)$$

Порівняння розрахункової залежності  $N_S(Eu)$  як функції координати, що відповідає коефіцієнту сегрегації (4), з експериментальною показано на рис. 5, а, а самі залежності  $K_S(N_L(Eu))$  та  $N_S(N_L(Eu))$  – на рис. 5, б.

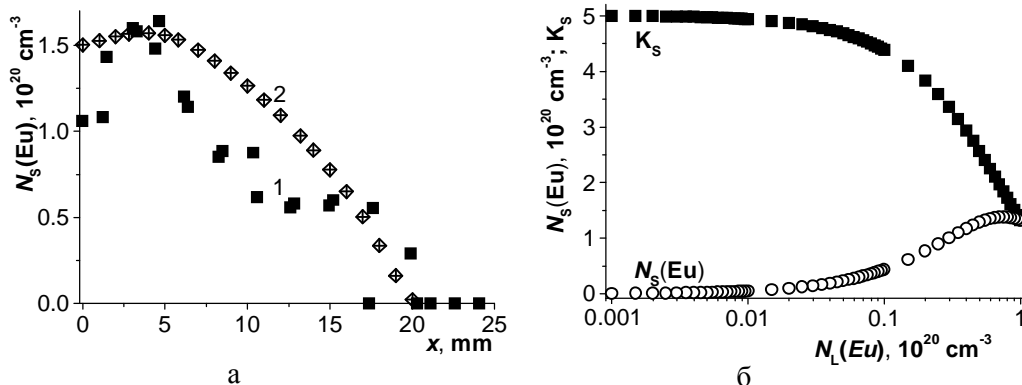


Рис. 5. Розподіл концентрації домішки  $Eu$  вздовж осі зливка (а): 1 – експериментальні результати; 2 – розрахунковий розподіл за коефіцієнта сегрегації, що визначається співвідношенням (4).  
Концентраційна залежність коефіцієнта сегрегації (б), що визначається співвідношенням (4), і відповідна до нього залежність  $N_S(Eu)$  від  $N_L(Eu)$ .

Як видно з рис. 5, а, розрахунковий координатний розподіл концентрації домішки  $Eu$  вздовж легованого зливка  $PbTe:Eu$  адекватно відображає експериментальний профіль домішки, хоча доброї

кількісної збіжності експериментальних і розрахункових результатів немає. Ми вважаємо, що основною причиною цього є неоднорідність розподілу домішки *Eu* поперек легованих зливків. Характер цих неоднорідностей ілюструють дані, наведені на рис. 6. У більшій частині поперечника зливка концентрація домішки в межах  $\pm 20\%$  від середнього значення, що не переважає експериментальної похибки її визначення, постійна, але в напрямку однієї з бокових поверхонь істотно збільшується. Ця тенденція зберігається по всій довжині зливка (рис. 6, б). Несиметричний вихід легуючої домішки на протилежні бокові поверхні кристалічного зливка дозволяє припустити, що виявлені неоднорідності, найшвидше, спричинені можливими поперечними градієнтами температури, існування яких в печі для вирощування кристалів є цілком імовірним. Однак не можна поки що виключити і можливий вплив швидшого остигання поверхневих шарів розплаву по відношенню до його об'єму. Необхідні додаткові технологічні експерименти для підтвердження чи спростування цих гіпотез, які тепер проводяться і результати яких будуть опубліковані пізніше.

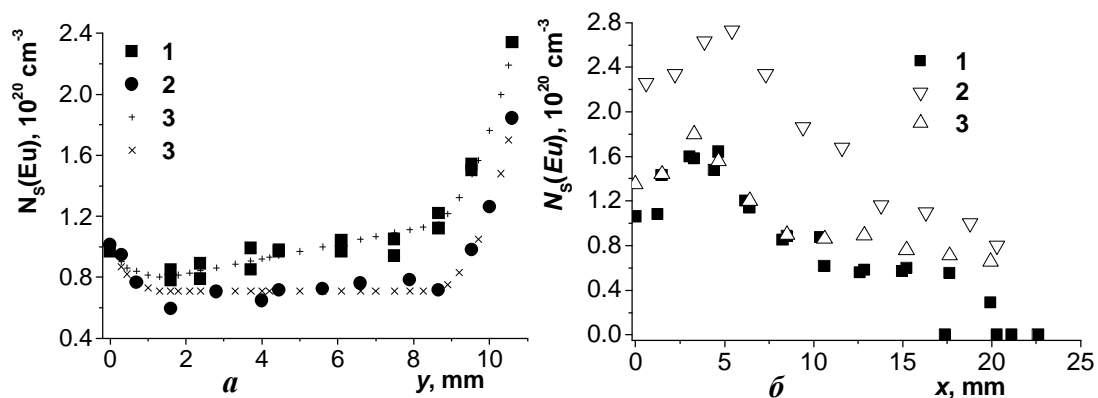


Рис. 6. Поперечний (а) на віддалі приблизно 7.5 (1) і 12 мм (2) від початку зливка

і поздовжній (б) розподіли концентрації домішки *Eu* у кристалі *PbTe:Eu* з  $N_L^{St} = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ :

а) 1, 2 – експериментальні результати; 3 – усереднення експериментальних результатів.

б) 1 – розподіл домішки *Eu* вздовж осі зливка; 2, 3 – розподіл домішки *Eu* вздовж бокових поверхонь зливка на протилежних кінцях його діаметра

### Висновки

На прикладі легованого зливка *PbTe:Eu*, вирощеного з шихти з вихідною концентрацією домішки *Eu*  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , досліджено розподіл легуючої домішки вздовж і поперек зливка. Встановлено, що концентрація легуючої домішки у початковій частині зливка більша, ніж її концентрація у розплаві вихідної для вирощування легованого кристала шихти, під час росту легованого зливка вона спочатку зростає, проходить через максимум, після чого досить різко зменшується, прямує до нуля. У кінцевій частині зливка легуюча домішка практично відсутня, або, щонайменше, її концентрація настільки мала, що перебуває нижче від рівня детектування. Показано, що виявлену поведінку легуючої домішки європію можна пояснити сильною залежністю коефіцієнта сегрегації  $K_S$  від концентрації домішки в розплаві  $N_L$   $K_S = B \exp(-N_L/C)$  за таких значень параметрів  $B$  і  $C$ :  $B = 5.7$ ,  $C = 7.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

1. Мачеров В.Ф. ФТП 27 (1993) 1435. 2. Gorska M., Anderson J.R., Wolters C., Lusakowski A., Story T., and Golacki Z. Phys. Rev. B 64 (2001) 115210. 3. Zayachuk D., Polyhach Ye., Slynko E., Khandozhko O., Rudowicz C. Spectrochimica Acta Part A 60 (2004) 1247. 4. Jovic V., Thiagarajan S.J., West J., Heremans J.P., Story T., Golacki Z., Paszkowicz W., and Osinniy V. J. Appl. Phys. 102 (2007) 043707. 5. Zayachuk D.M., Mikityuk V.I., Frasunyak V.M., and Shlemkevych V.V., Cryst J. Growth. 311 (2009) 4670. 6. Gregg J.F., Petej I., Jouguelet E. and Dennis C. J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) R121.

7. Zayachuk D.M., Ivanchuk D.D., Ivanchuk R.D., Maslyanchuk S.S., and Mikityuk V.I. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1990. – **119**. – P. 215–219. 8. Zayachuk D.M., Matulenis E.L., Mikityuk V.I. // *J. Cryst. Growth*. – 1992. – **121**. – P. 235–239. 9. Заячук Д.М. Дефекты структуры и электронные процессы в халькогенидах свинца и олова: Дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. – Черновцы, 1991.

УДК 548.0:515.511

Я.П. Кость<sup>1</sup>, А.С. Андрущак<sup>2</sup>, Б.Г. Мицик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-механічний інститут НАНУ,

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра телекомунікацій

## СТАТИЧНА ФОТОПРУЖНІСТЬ ТЕТРАГОНАЛЬНИХ КРИСТАЛІВ ЗА РІЗНИЦЕЮ ХОДУ

© Кость Я.П., Андрущак А.С., Мицик Б.Г., 2010

Ya.P. Kost', A.S. Andrushchak, B.H. Mytsyk

## STATIC PHOTOELASTICITY OF RETARDATION OF TETRAGONAL CRYSTALS

© Kost' Ya.P., Andrushchak A.S., Mytsyk B.H., 2010

Для кристалів, що належать до класів симетрії  $4$ ,  $\bar{4}$ ,  $4/m$ , встановлено співвідношення, які описують п'єзооптичний ефект за різницею ходу. Проведено аналіз цих співвідношень і доведено, що на основі п'єзооптичних коефіцієнтів різниці ходу і кількох інтерферометричних вимірювань можна знайти усі абсолютні п'єзооптичні коефіцієнти з меншими похибками, ніж тільки інтерферометричними методами.

*Ключові слова:* статична фотопружність, тетрагональні кристали, інтерферометрія.

Relations that describe piezo-optic effect of retardation for crystals with symmetry classes  $4$ ,  $\bar{4}$ ,  $4/m$  were determined. Analysis of these relations was done and we proved that using piezo-optic coefficients of retardation and few interferometric measurements it is possible to acquire all absolute piezo-optic coefficients with smaller errors than with interferometric methods only.

*Keywords:* static photoelasticity, tetragonal crystals, interferometry.

### Вступ

Тетрагональні кристали ділять на дві п'єзооптичні групи: 1) класи симетрії  $4$ ,  $\bar{4}$ ,  $4/m$ , які мають складні матриці абсолютних п'єзооптичних коефіцієнтів (ПОК) (10 незалежних ПОК), 2) класи симетрії  $422$ ,  $4mm$ ,  $\bar{4}2m$  та  $4/mmm$  (7 незалежних ПОК, із яких лише два є неголовні –  $p_{44}$  та  $p_{66}$ ). Аналітичний опис п'єзооптичного ефекту (ПОЕ) проведемо для першої п'єзооптичної групи, а співвідношення для другої групи є простими частковими випадками.

Відзначимо, що до першої групи належать кристали вольфрамату та молібдату кальцію ( $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ), які на основі первинних оцінок є хорошими акустооптичними матеріалами. Наприклад, в [1] наведено значення коефіцієнта акустооптичної якості  $M_2 = 15,4 \times 10^{-15} \text{ c}^3/\text{кг}$