ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 10, № 1 (2009) С. 41-44

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 10, № 1 (2009) P. 41-44

УДК 539.229.3:532.538.261.1

ISSN 1729-4428

В.Б. Британ[1], Р.М. Пелещак[1], Д.І. Цюцюра[1], Д.В. Корбутяк[2]

Вплив обробки монокристалів $Cd_xZn_{1-x}Te$ у атмосфері водню на електрично-активні центри

[1]Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. Івана Франка, 24, м. Дрогобич, 82100, e-mail: vbrytan@ yandex.ru
[2]Інститут фізики напівпровідників НАН України, Київ-28, проспект Науки, 45

Досліджено вплив водню на електричні властивості монокристалів $Cd_xZn_{1-x}Te\left(x=0,9\right)$. Показано, що в кристалах p-типу провідності водень пасивує дрібні акцепторні центри, в результаті чого зростає питомий опір в декілька порядків.

Ключові слова: монокристали, водень, пасивація, питомий опір.

Стаття поступила до редакції 07.07.2008; прийнята до друку 15.12.2008.

Вступ

Напівпровідники $Cd_xZn_{1-x}Te$ є перспективними для виготовлення приймачів енергії в γ і рентгенівській областях спектрів випромінювання. ZnTe і CdTe являються крайніми компонентами твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Te$, а тому властивості CdTe чи ZnTe поширюються і на тверді розчини $Cd_xZn_{1-x}Te$. Прилади, які побудовані на основі твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$, повинні працювати у нормальних умовах у контакті із атмосферою кисню, водню азоту, тобто із складовими атмосфери. А тому важливою проблемою є дослідження природи дефектів, які істотно знижують вихід матеріалу для практичної потреби.

Останнім часом значна увага приділяється вивченню впливу водню на електрофізичні властивості напівпровідників. Водень володіє специфічною властивістю активно взаємодіяти з різними точковими дефектами і домішками і утворювати нейтральні комплекси (дефект-водень), що еквівалентно ефективному "очищенню" матеріалу. Ефект пасивації воднем у напівпровідниках приводить до їх електричної нейтральності домішок або дефектів [1-3], а це створює можливості отримувати напівпровідникові матеріали з меншою концентрацією домішково-дефектних центрів. При вивченні пасивації встановлено, що водень утворює складні молекули з домішками [1]. Роботи [4,5] присвячені дослідженню механізмів пасивації дефектів у CdTe. Зокрема, повідомляється про пасивацію дрібних акцепторних центрів у зразках p-типу. Воднева пасивація приводить до повного зникнення екситонного піку внаслідок залишкового акцептора або і зменшення інтенсивності піку випромінювання мілких домішок [6,7]. Однак, атомний водень може пасивувати глибокі рівні в CdZnTe і CdHgTe [1,8]. Це може приводити до сильного збільшення в інтенсивності фотолюмінесценції всіх переміщень екситонів. Тому дослідження взаємодії цих дефектів з воднем не тільки представляють науковий інтерес, але мають і практичне значення.

I. Експериментальні результати досліджень структурної досконалості

Для вирощування кристалів $Cd_xZn_{1-x}Te$ була використана методика [9-11], яка дає змогу отримувати достатньо досконалі монокристали CdZnTe. Технологія базується на методі фізичного транспорту через газову фазу. Кристали були вирощені у вакуумованих кварцових ампулах із нелегованої шихти, і із шихти, синтезованої в атмосфері водню.

Рентгенівський фазовий та структурний аналізи монокристалів $Cd_{01}Zn_{0,9}Te$, вирощених методом сублімації, проводили методом порошкової рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3.0 з використанням Cu-K_α – випромінювання, застосувавши покроковий режим у діапазоні кутів 2θ від 200-900. Уточнення дифрактограм проводили методом Рітвельда з використанням програми Fullprof [12].

Аналіз рентгенівських дифрактограм для зразків

$Cd_{01}Zn_{0,9}Te$, вирощених методом сублімації, виявив наявність тільки однієї фази виду структури ZnS – гранецентрована кубічна гратка (г.ц.к.) в просторовій групі F – 43 m, де Te займає тетраедричні вузли 4c з координатами ($^1/_4{}^1/_4{}^1/_4$), а Cd займає вузол 4a з координатами (000).

На рис. 1. подано результати експериментального

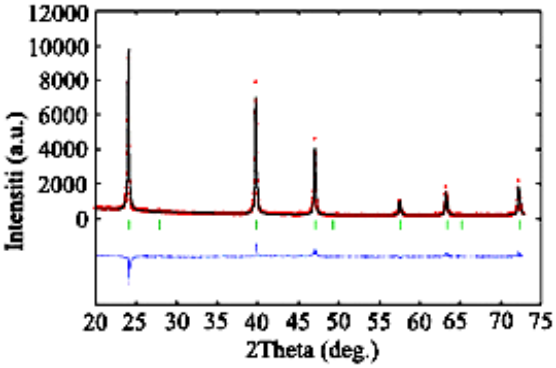

Рис. 1. Експериментальна (·), розрахункова (суцільна лінія) дифрактограми та різницевий (внизу) профіль рентгенівських максимумів у діапазоні $20^0 – 90^0$.

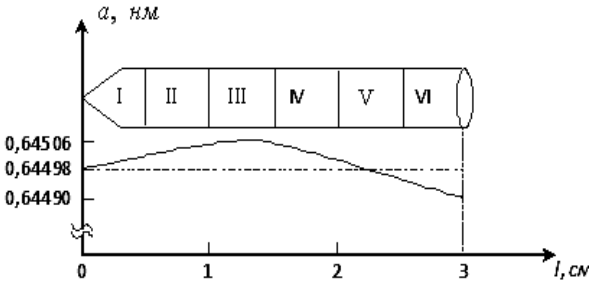

Рис. 2. Схематичний поділ кристалу по довжині злитка.

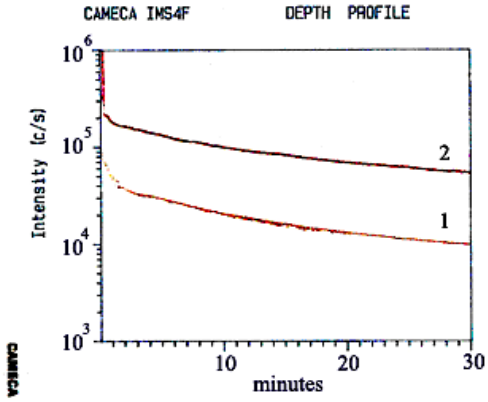

Рис. 3. Профіль розподілу водню для зразків $Cd_xZn_{1-x}Te$, оброблених у газовому розряді. 1 – зразок виколотий; 2 – зразок, був підданий хімічній-поліровці.

та теоретичного дослідження структурної досконалості зразка $Cd_{01}Zn_{0,9}Te$, вирощеного методом сублімації.

З рентгенівських дифрактограм було визначено параметри кристалічних граток ($a = 0,64498(5)$ *нм*), які підтверджують факт

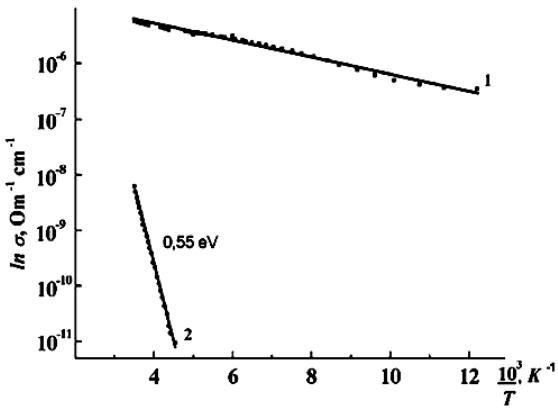

Рис. 4. Температурні залежності темнової електропровідності $Cd_xZn_{1-x}Te$: 1 – вихідного зразка; 2 – зразка, обробленого у атмосфері водню при температурі $400\ ^0C$ на протязі 60 год.

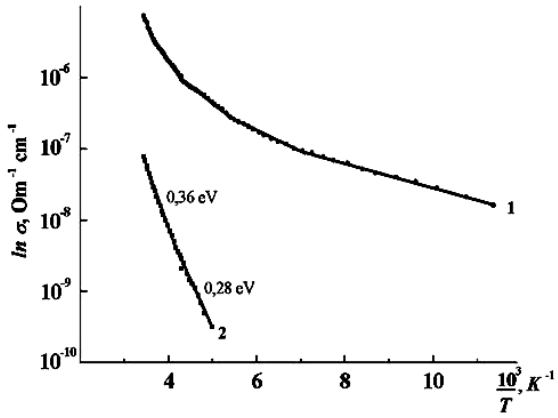

Рис. 5. Температурні залежності електропровідності зразка $Cd_xZn_{1-x}Te$: 1 – вихідного зразка; 2 – зразка, обробленого в газовому розряді водню на протязі 1 год.

утворення твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$, вирощених методом сублімації [13].

Контроль складу $Cd_xZn_{1-x}Te$ по довжині і діаметру зливків (рис. 2.) проводився методом порошкової рентгенівської дифракції, описаним вище.

Період гратки кристалу в різних частинах зразка практично не відрізняються. Різниця в 5 знаці пов'язана з точністю експерименту, а не з різницею в періодах гратки, а це свідчить про високу однорідність кристалічного зливку за складом.

Кристали $Cd_xZn_{1-x}Te$, вирощені методом сублімації, піддавались різній водневій обробці. Після цього було проведено дослідження температурної залежності електропровідності зразків $Cd_xZn_{1-x}Te$ *p*-типу провідності, оброблених у водні при різних умовах. Зокрема, зразки $Cd_xZn_{1-x}Te$ прогрівались в атмосфері водню при температурах в межах 300 – 400 ^{0}C, а також водень вводився із газового розряду. На рис. 3. подано профіль розподілу водню для зразків $Cd_xZn_{1-x}Te$, оброблених у газовому розряді. Крива 1 для зразка, який був виколотий, а 2 – зразок був підданий хімічній-поліровці.

На рис. 4. приведено температурні залежності

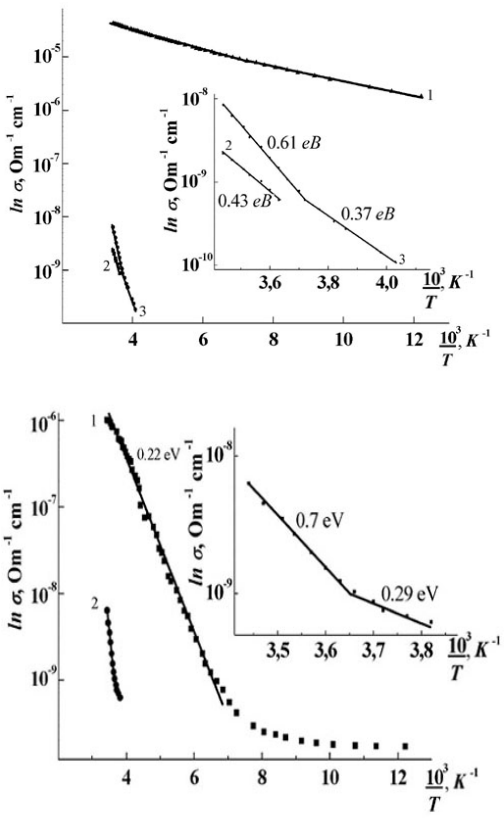

Рис. 6. Температурні залежності електропровідності зразка $Cd_xZn_{1-x}Te$: 1 (*а, б*) – вихідні зразки; 2 (*а, б*) – перед витримкою в газовому розряді водню піддавався прогріванню у вакуумі при температурі 600 ^0C на протязі 15 год. 3 (*а*) – зразка, обробленого другий раз в газовому розряді водню 1,5 год.

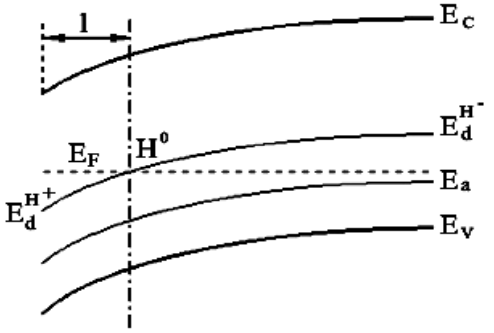

Рис. 7. Зонна модель.

темнової електропровідності зразка *p*-типу з високою концентрацією акцепторів ($A > D$). Зразок був витриманий у водні при температурі 400 ^0C на протязі 60 год. Як видно із рис. 4. (крива 2), після обробки зразка у водні електропровідність при 300 ^0C зменшилась більше, ніж на чотири порядки.

На рис. 5. наведено температурні залежності σ для зразка обробленого в газовому розряді водню на протязі 1 год.

На рис. 6. представлено температурні залежності σ зразка, який перед витримкою в газовому розряді водню піддавався прогріванню у вакуумі при температурі 600 ^0C на протязі 15 год. Як видно із рисунка (крива 2а, 2б), у зразках, які спочатку були оброблені у вакуумі, а потім у газовому розряді водню, відбувається досить значна пасивація електрично-активних центрів, оскільки електричний опір зріс на чотири порядки.

Зокрема, питомий опір досліджуваного зразка до прогрівання у вакуумі дорівнював 10^4 $\Omega \cdot cm$, а після прогрівання він став більшим $\sim 10^8$ $\Omega \cdot cm$. При обробці зразків у водні без прогрівання у вакуумі такого рівня пасивації не досягалось. Переважно у високоомних компенсованих зразках опором більшим 10^8 $\Omega \cdot cm$ при обробці їх у водні не спостерігається істотного зростання опору, а навпаки – в більшості із них навіть зменшується.

Як видно із рис. 5,6 пасивація спостерігається як у зразках з високою концентрацією акцепторів, так і в зразках, які прогріті у вакуумі. Зразки спеціально не леговані, а тому можна вважати, що основними центрами, які пасивуються в даному випадку, є структурні дефекти з енергією іонізації приблизно рівній $0,06$ eB та не контрольовані домішки. Під час прогрівання зразків у вакуумі основними дефектами, які при цьому утворюються, є вакансії в підгратці металу. В $Cd_xZn_{1-x}Te$ це вакансії Cd і Zn, концентрація яких залежить від температури і часу прогрівання. Прогрівання $Cd_xZn_{1-x}Te$ у водню сприяє також “очищенню” кристалів від міжвузлових електрично-активних центрів.

Для пояснення отриманих електричних властивостей скористаємось зонною схемою, яка представлена на рис. 7., де l – ширина області порушеного приповерхневого шару. Для пасивації необхідно, щоб рівень Фермі був розміщений нижче енергії рівня водню і вище енергії рівня акцептора. Така енергетична схема є сприятливою для іонізації водню і утворення позитивно іонізованих атомів водню H^+. Іони водню, взаємодіючи з іонізованими акцепторами за реакцією:

$$A^- + H^+ \leftrightarrow AH,$$

утворюють електрично-нейтральний комплекс.

У нашому випадку, акцепторами є вакансії Cd або Zn, а тому реакцією утворення комплексу є:

$$V^-_{Cd/Zn} + H^+ \rightleftarrows VH.$$

А у випадку двозарядного стану вакансії Cd або Zn реакцією утворення комплексу є

$$V^{2-}_{Cd/Zn} + 2H^+ \rightleftarrows H_2V_{Cd/Zn}$$

Отже, наведена модель пасивації енергетично активних домішково-дефектних центрів у напівпровіднику *p*-типу $Cd_xZn_{1-x}Te$ задовільно узгоджується із експериментальними даними, отриманими із електричних вимірювань. Однак слід відмітити, що розмір області пасивації домішково-дефектних центрів у монокристалі залежить від способу введення водню в кристал. При вирощуванні кристалів у водню можна вважати, що водень в

цьому процесі вводиться в об'єм кристалу, що підтверджується продовженням зміни електричних властивостей вирощених зразків.

В кристалах, оброблених в газовому розряді водню, водень вводиться у кристал із поверхні зразка (рис. 7), що обмежує глибину дифузії водню і пасивація, домішково-дефектних центрів в основному відбувається у приповерхневому шарі, глибиною в декілька мікрометрів.

Висновоки

Експериментально встановлено, що в оброблених у плазмі зразках p-типу $Cd_{0,1}Zn_{0,9}Te$ електричний опір зріс на чотири порядки. Це пояснюється тим, що домішки водню у кристалах p-типу $Cd_{0,1}Zn_{0,9}Te$ виступають як іонізовані донори, які пасивують електрично-активні центри.

Британ В.Б. – викладач кафедри загальної фізики ДДПУ;
Пелещак Р.М. – доктор фіз.-матем. наук, професор;
Цюцюра Д.І. – кандидат фіз.-матем. наук, професор;
Корбутяк Д.В. – доктор фіз.-матем. наук, пофесор, зав. відділом.

[1] S.J. Pearton, J.W. Corbett, and M. Stavola. Hydrogen passivation of nitrogen acceptors confined in CdZnTe quantum well structures // *Springer Series in Materials Science 16* (Springer, New York, 1992).
[2] J.I. Pankove and N.M. Jonson // *Semicond. Semimetals*, **34**(1991), 61, (1999).
[3] S.J. Pearton, J.W. Corbett, and T.S. Shi. Hydrogen in crystalline semiconductors // *Appl. Phys. A: Solids Surf.,* **43**(153), (1987).
[4] Hage-Ali M. and Siffert P. // *Nucler Instruments and Methods in Physics Rescarch.* **322,** P.313-323 (1992).
[5] J. Hamann, D. Blaβ, A. Burchard, C. Casimir, M. Deicher, T. Fils, R. Magerle, V. Octheimer, C. Schmitz, H. Wolf, Th. Wichert. Hydrogen-related photoluminescence in CdTe // *Journal of Crystal Growth,* N184/185, P.1147-1150 (1998).
[6] L. Svob and Y. Marfaing // Solid State Commun, **58**, 343 (1986).
[7] J. Hamann. Hydrogen-related photoluminescence in CdTe // *Appl. Phys. Lett.* **72**, 554 (1998).
[8] Y.F. Chen, C.S. Tsai, Y.H. Chang, Y.M. Chang, T.K. Chen, and Y.M. Pang. Hydrogen passivation in CdZnTe studied by photoluminescence // *Appl. Phys. Lett.* **58** (493), (1991).
[9] В.Д. Попович, Г.М. Григорович, Р.М. Пелещак, П.М. Ткачук. Физические свойства полуизолирующих монокристаллов CdTe:Cl, выращенных из газовой фазы. // *ФТП,* **36**(6), сс. 674-678 (2002).
[10] В.Б. Британ, О.М. Пигур, В.Д. Попович, Д.И. Цюцюра. Получение и электрические свойства кристаллов $Cd_xZn_{1-x}Te$. // *Неорг. Матер.,* **41**(7), сс. 782-784 (2005).
[11] V.D. Popovych, I.S. Virt, D.I. Tsutsura, Z.F. Tsybrii (Ivasiv), F.F. Sizov, O.A. Parfenjuk, M.I. Ilashchuk. Characterization of the vapour grown CdTe crystals for high energy radiation detectors // *Phys. Stat. Sol.* **3**, pp. 717-721 (2006).
[12] Rodriguez-Carvajal J. / *FULLPROF reference guide.* V **3.5**, Laboratorre Lein Brillouin (CEA-CNRS): France (1997).
[13] В.Б. Британ, Д.І. Цюцюра, О.М. Пігур, І.В. Ковальчук, Р.В. Денис, С.Г. Крилюк. Про домішково-дефектні стани в $Cd_xZn_{1-x}Te$, вирощених у різних умовах // *Електроніка*, **513**, сс. 108-112 (2004).

V.B. Brytan[1], R.M. Peleshchak[1], D.I. Tsiutsira[1], D.V. Korbutyak[2]

The Effect of Treatment in Hydrogen Atmosfere on Electrically Active Centers in $Cd_xZn_{1-x}Te$ Single Crystals

[1]Ivan Franko State Pedagogical University, 82100, Ukraine, Drohobych, 24 Franko str
[2]Instute of Semiconductor Physics NAN Ukraine, 45, Nauky Prosp., Kyiv, 03028, Ukraine
E-mail: vbrytan@yandex.ru

Influence of hydrogen on electric properties of $Cd_xZn_{1-x}Te$ $(x = 0,9)$ single crystals were investigated. It si retimed in the crystals of p-type hydrogen passivates shallow acceptors centers, which results to the resistivity increasing by several order.