

В.Б. Британ<sup>1</sup>, Р.М. Пелешак<sup>1</sup>, А.О. Вельченко<sup>2</sup>, І.П. Кремер<sup>3</sup>, Ю.О. Угрин<sup>1</sup>

## Електростатично-деформаційний механізм пасивації воднем електрично-активних центрів у напівпровідниках CdTe, Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te

<sup>1</sup>Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,  
вул. Івана Франка 24, м. Дрогобич, 82100, e-mail: vbrytan@yandex.ru

<sup>2</sup>Східно-Європейський національний університет імені Володимира Даля, проспект Молодіжний 20а, Луганськ, 91034

<sup>3</sup>Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери 12, м. Львів, 79000

У межах електростатично-деформаційної моделі запропоновано модель пасивації воднем електрично-активних центрів у напівпровідниках CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te). Встановлено, що коли концентрація атомарного водню  $N_H$  не перевищує концентрацію акцепторів  $N_A$  ( $N_H \leq N_A$ ) спостерігається підсилення ефекту пасивації електрично-активних центрів, а у випадку  $N_H > N_A$  ступінь пасивації прямує до нуля.

**Ключові слова:** атомарний водень, енергія взаємодії, електричні центри, роздільна здатність.

*Стаття постуила до редакції 09.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

### Вступ

В останні роки інтенсивно досліджується явище пасивації електрично-активних центрів у напівпровідниках  $A^2B^6$  атомарним воднем [1,2], оскільки водень впливає як на електричні, так і на оптичні властивості напівпровідникового матеріалу, який використовується для створення сенсорів радіоактивного випромінювання. Тому розкриття механізмів пасивації електрично-активних центрів у напівпровідниках  $A^2B^6$  є важливим для керування їх оптичними та фотоелектричними властивостями.

Зокрема, напівпровідники CdTe, ZnTe та тверді розчини на їх основі (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te) представляють значний інтерес з технологічної точки зору, завдяки використанню їх в оптоелектроніці (матеріал як фоторефрактивний, так і для створення електрооптичних модуляторів, детекторів  $g$ -променів і  $x$ -променів, робочі елементи для оптичних реєструючих середовищ на  $n$ - $p$ - $i$ - $m$  наноструктурах [3]).

Наявність в таких монокристалах електрично-активних центрів (вакансії, міжвузлові атоми, акцепторні та донорні домішки), зумовлених термодинамічними особливостями їх вирощування, приводить до порушення симетрії хімічних зв'язків. Тобто, до формування в забороненій зоні напівпровідника домішкових енергетичних рівнів, положення та структура яких приводить до

зменшення реєструючого детекторного заряду.

Не менш важливе є значення темнового струму, яке визначається концентрацією електрично-активних центрів (ЕАЦ), оскільки темновий струм є основним джерелом електронного шуму і відповідає за зниження роздільної енергетичної здатності. У темновий струм дає вклад як об'ємний, так і поверхневий струм витікання. Одним із методів зниження рівня дефектності і покращення оптичних, електричних властивостей зразків CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te) зменшення об'ємного струму витікання та покращення ефекту запису зображень на оптично-реєструючих напівпровідникових наноструктурах виду  $n$ - $p$ - $i$ - $m$  є воднева пасивація (ЕАЦ) у напівпровідникових матеріалах CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te), які є робочими елементами в оптично реєструючих напівпровідникових приладах. Така пасивація технологічно здійснювалась в результаті імплантації водню або обробки кристалу у газовому розряді атмосфери водню [4].

Для вибору оптимальних технологічних умов пасивації електричних центрів атомарним воднем у CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te) необхідно знати їх механізми. Тому ця робота присвячена дослідженню механізмів пасивації ЕАЦ атомарним воднем у межах електростатично-деформаційної моделі.

## I. Технологія вирощування напівпровідників CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te) методом сублімації

На даний час існує багато методів вирощування монокристалів A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>, які знайшли своє використання. Значним досягненням у розвитку технології є вирощування монокристалів методом Бріджмена вертикальною чи горизонтальною модифікаціями [5,6]. Висока температура вирощування ((1092 ÷ 1300) °C) як в аналогах, так і в прототипі, приводить до утворення значного числа структурних неоднорідностей – дислокацій, двійників, малокутових границь блоків, тріщин та раковин, мозаїчної структури та ін. Контакт рідкої фази із стінками ростового контейнера приводить до збільшення рівня фонових домішок. Крім цього, неоднорідний характер плавлення Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te, сегрегація на границі розплав-тверда фаза (особливо у випадках використання легуючих домішок) приводить до значної (≈ 40 %) непридатності матеріалу із-за неоднорідності за хімічним складом. Тісний контакт вирощуваного при високих температурах (≈ 1300 °C) кристалу зі стінками контейнера, а також наявність в робочому об'ємі трьох фаз речовини є причинами недостатньої структурної недосконалості.

Вирощування монокристалів із газової фази у порівнянні із методом вирощування із розплаву ряд переваг:

дає змогу вирощувати CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te) матеріали при температурі нижчій за температуру солдуса заданого складу;

важкі домішки не летять при газовій фазі і це приводить до ефекту очищення вирощеного злитку;

складові частини тигельних матеріалів не включаються при температурах звичних для газової фази.

Тому монокристалічні зливки CdTe (Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te) p-типу, діаметром до 18 мм і довжиною до 30 - 40 мм, з концентраціями акцепторів  $N_A = (10^{16} \div 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$  були вирощені методом сублімації як у вакуумованих кварцових ампулах так і в атмосфері водню, а також із шихти синтезованої у водню. Зразки отримувалися шляхом сколювання вирощених монокристалів телуриду кадмію та їх твердих розчинів по площинах типу (110), із яких струнною різкою вирізали їх у формі прямокутного паралелепіпеда. Бокові зрізи шліфувалися абразивною емульсією з розміром зерна 5 мкм, після чого зразки полірували хіміко-механічним способом у 5 %-му розчині бром у метанолі з наступною промивкою в метанолі з високим ступенем чистоти.

Крім цього, дифузія водню в зразки проводилась в газовому розряді водню при кімнатній температурі. Зразок знаходився у боковому відростку ампули з наповненою воднем при тиску 0.025 мм.рт.ст. і виведеними електродами [4]. До электродів прикладалося високочастотна (3 кГц) напруга, за

рахунок якої відбувався газовий розряд.

## II. Електростатично-деформаційна модель пасивації

Існуючі моделі пасивації (метод хімічних реакцій та електростатичний) не охоплюють випадки, коли легуючі донорні або акцепторні домішки та атоми водню в кристалічній матриці створюють неоднорідну деформацію кристалічної ґратки. Крім електростатичної взаємодії між іонізованими атомами водню  $H^+$  або нейтральним  $H^0$  та акцепторами існує ще взаємодія через деформаційне поле. Особливо це має місце коли іонний (ковалентний) радіус легуючої домішки заміщення відрізняється від іонного радіуса атома матриці. Деформаційна складова механізму пасивації змінить умови відпалу напівпровідникового кристала.

Енергія взаємодії  $V(\mathbf{r})$  між акцептором і атомарним воднем визначається двома складовими: електростатичною  $V_{el-st}(\mathbf{r})$  (в межах екранованого електростатичного потенціалу) та пружною  $V_{def}(\mathbf{r})$  (в межах деформаційного потенціалу [7]):

$$V(\mathbf{r}) = V_{el-st}(\mathbf{r}) + V_{def}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

де

$$V_{el-st}(\mathbf{r}) = -e^2 \exp \left[ -\frac{r}{\sqrt{\frac{k_b T e e_0}{e^2 (N_A + N_H)}}} \right] / 4\pi e e_0 r \quad (2)$$

$$V_{def}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{24p} C_{44} \left( 1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) x D V_A D V_H \frac{1}{r^3} \left( 3 - 5 \sum_{x=1}^3 n_x^2 \right), \quad (3)$$

$\mathbf{r}_x = \frac{\mathbf{r}}{r}$ ,  $x = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{44}}$  – параметр пружної

анізотропії кубічного кристала,  $e$  – заряд електрона,  $T$  – температура кристала,  $k_b$  – стала Больцмана,  $C_{ij}$  ( $i, j = 1-4$ ) – пружні сталі,  $e = -$  відносна діелектрична проникність матеріалу CdTe,  $D V_A$ ,  $D V_H$

– зміна об'єму кристалічної ґратки за наявності домішок акцепторів та атомарного водню відповідно. Останній вираз у формулі (3) визначає орієнтаційну залежності енергії взаємодії. Для кристалографічних напрямів [100], [110], [111] він приймає значення відповідно  $-2$ ,  $1/2$ ,  $4/3$ , тобто при  $x < 0$  однакові дефекти, розміщені вздовж осі [100] притягуються деформаційною взаємодією, а вздовж осі [110] або [111] – відштовхуються. Тому пружна взаємодія приводить до переважаючої орієнтації пар віддалених однакових точкових дефектів у кристалографічних напрямках виду [100]. Рівноважна відстань між акцептором і атомарним воднем визначалась з умови мінімуму енергії  $V(\mathbf{r})$  (1).

### III. Числові результати розрахунку енергії взаємодії акцептора і атомарного водню в межах електростатично-деформаційної моделі

У напівпровідникових кристалах CdTe ( $Cd_xZn_{1-x}Te$ ):H, вирощених у атмосфері водню або витримані у газовому розряді атмосфери водню виникають електрично-нейтральні комплекси, однією з компонент яких виступає акцепторна вакансія  $V_{Cd}^-$  або  $V_{Cd}^{2-}$ , а в якості донора виступає гідроген. Зокрема, як показують розрахунки проведені в [8,9] методом *ab initio* в матеріалі *p*-типу водень знаходиться в позитивно зарядженому стані, нейтралізуючи дірки, а в матеріалі *n*-типу водень захоплює електрони, компенсує дію донорів. Тобто, гідроген утворює комплекси, які складаються з вакансії кадмію та гідрогену і з іншими акцепторними домішками, пасивуючи їх. Зниження рівня дефектності і покращення оптичних і електричних властивостей зразків CdTe ( $Cd_xZn_{1-x}Te$ ) в результаті відпалу в атмосфері водню або імплантації водню підтверджено експериментально в роботах [10-12].

Глибина залягання енергетичних рівнів комплексів може бути оцінена із співвідношення

$$E_{(V_{Cd}H^+)} = E_{V_{Cd}} - |V(R_0)| \quad (4)$$

Другий доданок формули (1)  $|V(R_0)|$  описує зміщення енергетичних рівнів вакансій  $V_{Cd}^{2-}$  чи  $V_{Cd}^-$ , зумовлене наявністю зарядженого акцептора на рівноважній відстані  $R_0$  від іонізованого водню з врахуванням їх деформаційної взаємодії, що підтверджується експериментальними даними дослідження спектрів фотолюмінесценції [13]. На рис. 1.а, б приведені числові розрахунки координатної залежності енергії взаємодії комплексу

$(V_{Cd}^- - H^+)^0$  (позитивно заряджений гідроген та негативно заряджена вакансія  $V_{Cd}^-$ )  $V(\vec{r})$  (4) при різних значеннях концентрації водню ( $N_H = 10^{16} \text{ см}^{-3} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) та фіксованому значенні концентрації акцепторів ( $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) при  $T = 300 \text{ K}$ .

Рівноважна відстань  $R_0$  між цими точковими дефектами, яка є функцією від концентрації водню ( $N_H$ ), концентрації акцепторів ( $N_A$ ) та параметра анізотропії  $\chi$  визначалась з умови мінімуму енергії, тобто  $\left. \frac{dV(\vec{r})}{dr} \right|_{r=R_0} = 0$ . Як видно з

рис. 1.а, б при малих відстанях між акцептором  $V_{Cd}^-$  та іоном водню  $H^+$  ( $0 < r \ll R_0$ ) переважає деформаційна складова сили відштовхування між цими дефектами, оскільки при  $r \rightarrow 0$  ця складова значно швидше зростає ніж електростатична складова сили притягання. На відносно більших відстанях між вказаними точковими дефектами ( $R_0 - d < r < L$ ,  $d \geq 0$ ) суттєвіший внесок в результуючу силу дає електростатична складова сили притягання. На відстані  $R_0$  ( $N_H, N_A, \chi$ ) сумарна сила дорівнює нулю ( $F_{\text{повн.}} = 0$ ) і ця відстань є положенням рівноваги точкових дефектів. Аналіз графіків приведених на рис. 1.а, б показує, що із збільшенням концентрації водню в діапазоні  $10^{16} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  енергія зв'язку  $|V(R_0)|$  зменшується від  $353 \text{ meV}$  (рис. 1.а крива 3) до нуля (рис. 1.б. крива 3). Це означає, що при концентрації водню ( $N_H = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) складова сили деформаційного відштовхування точкових дефектів стає більшою ніж електростатична складова

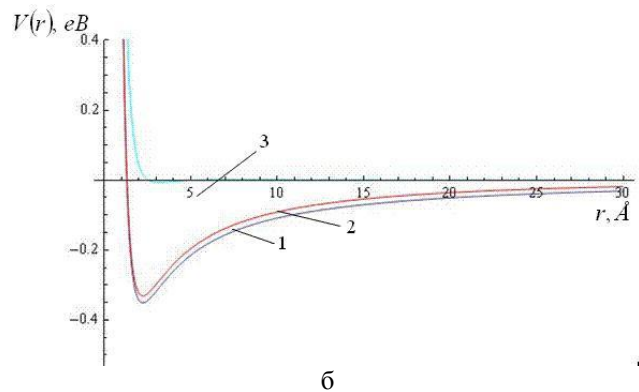
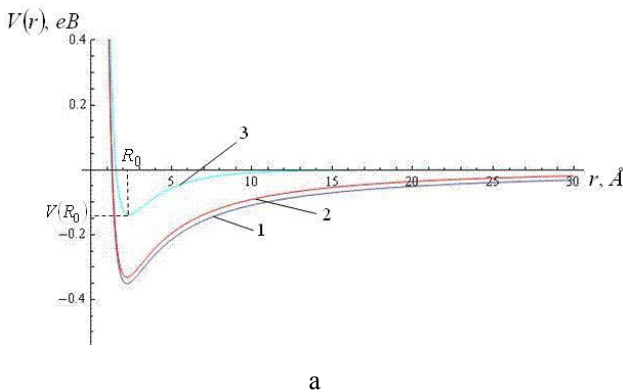


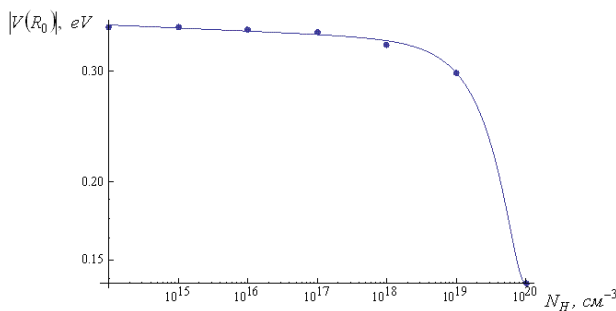
Рис. 1. Числові розрахунки координатної залежності енергії взаємодії комплексу  $(V_{Cd}^- - H^+)^0$

$$N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}, T = 300 \text{ K}$$

- а) 1 -  $N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; 2 -  $N_A = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; 3 -  $N_A = 10^{20} \text{ см}^{-3}$   
 б) 1 -  $N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; 2 -  $N_A = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; 3 -  $N_A = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

притягання, тобто пропадає пасиваційний ефект і ступінь пасивації  $\left( P = \frac{|V(R_0)| - k_B T}{|V(R_0)|} \right)$  прямує до нуля. Як видно з графіків (рис. 1.а,б) рівноважна відстань  $R_0$  між точковими дефектами (водень-акцептор) корелює з результатами роботи [8]. На рис. 2 наведений графік залежності енергії зв'язку комплексу  $(V_{Cd}^- - H^+)^0$  від концентрації іонів водню  $(N_H)$  при  $T = 300 K$  та  $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Аналіз концентраційної залежності енергії зв'язку комплексу  $|V(R_0)| = f(N_H)$  показує, що в діапазоні концентрації атомарного водню  $10^{14} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$  енергія зв'язку комплексу практично не змінюється, а в інтервалі  $10^{16} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$  з ростом  $N_H$  різко спадає. Залежність  $|V(R_0)| = f(N_H)$  (рис. 2) можна



**Рис. 2.** Залежність енергії зв'язку комплексу  $(V_{Cd}^- - H^+)^0$  від концентрації іонів водню  $N_H$  при  $T = 300 K$  та  $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

апроксимувати наступним поліномом

$$|V(R_0)| = (0.41233 - 3.93405 \cdot 10^{-21} N_H + 1.99785 \cdot 10^{-41} N_H^2 - 0.0017525 \cdot \log(N_H))$$

Різкий спад енергії зв'язку  $|V(R_0)|$  в інтервалі  $10^{18} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$  пояснюється переважуючою дією деформаційної складової сили відштовхування.

## Висновки

В результаті проведених досліджень:

1. Запропоновано електростатично-деформаційну модель пасивації воднем електрично-активних центрів у напівпровідниках  $\text{CdTe}$  ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ), правомірність якої підтверджується експериментальними даними з фотолюмінесценції.
2. Встановлено, що коли концентрація атомарного водню  $N_H$  не перевищує концентрацію акцепторів  $N_A$  ( $N_H \leq N_A$ ) спостерігається підсилення ефекту пасивації електрично-активних центрів, що приводить до збільшення питомого електричного опору на три порядки, тобто питомий електричний опір становить після пасивації воднем  $r = 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при  $T = 300 K$  [4], а у випадку  $N_H > N_A$  ступінь пасивації прямує до нуля.
3. Отримані результати можна використати в технології вирощування високоомних монокристалів  $\text{CdTe}$  ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ), як в якості матеріалів для створення електрооптичних модуляторів, оптичних реєструючих середовищ, сенсорів  $X$ - та  $g$ - радіаційного випромінювання, підкладок для нанесення тонких плівок методом епітаксії для детекторних матриць інфрачервоного випромінювання, так і фоторефрактивних матеріалів.
4. На основі запропонованої моделі (рис. 2) та використання експериментальних результатів спектрального зміщення максимумів фотолюмінесценції можна оцінювати концентрацію атомарного водню або концентрацію акцепторів.

- [1] Hage-Ali M. and Siffert P. Nucler Instruments and Methods in Physics Rescarch. A 322, 313 (1992).
- [2] J. Hamann, D. Blaß, A. Burchard, C. Casimir, M. Deicher, T. Fils, R. Magerle, V. Oetheimer, C. Schmitz, H. Wolf, Th. Wichert, Journal of Crystal Growth. N 184/185, 1147 (1998).
- [3] П.Г. Кашерининов, А.А. Томасов, ФТП. 42(11), 1391 (2008).
- [4] В.Б. Британ, Р.М. Пелешак, Д.І. Цюцюра, Д.В. Корбутяк, ФХТТ. 10 (1), 41 (2009).
- [5] P. Rudolph, Progr. Cryst. Growth Charact. Mat. 29, 275 (1994).
- [6] P. Cheuvar, U.El-Hanani, D. Schneider, R. Triboulet, J. Cryst. Growth. 101, 270 (1990).
- [7] М.А. Кривоглаз Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах (Наук. думка, Киев, 1983.).
- [8] Z.S. Rak, S.D. Mahanti, K.C. Mandal, J. Electr. Mater., 38, 1539 (2009).
- [9] X.D. Qu, L.Z. Sun, Y.P. Chen et al., Phys. Lett. A. 373, 373 (2009).
- [10] L. Svob, A. Heurtel, Y. Marfaing, J. Cryst. Growth. 86, 815 (1988).
- [11] M.D. Kim, T.W. Kang, T.W. Kim, App. Surf. Sci. 137, 57 (1999).

- [12] В.Б. Британ, Д.І. Цюцюра, О.М. Пігур, І.В. Ковальчук, Р.В. Денис, С.Г. Крилюк, Електроніка, 513, 108 (2004).

V.B. Brytan<sup>1</sup>, R.M. Peleschak<sup>1</sup>, A.A. Velchenko<sup>2</sup>, I.P Kremer<sup>3</sup>, Yu Ugrun<sup>1</sup>

## **Electrostatically Deformation Mechanism of Hydrogen Passivation of Electrically Active Centers in CdTe and Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te Semiconductors**

<sup>1</sup>*Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University, 24 I. Franko St., Drohobych 82100*

*E-mail: [ybrytan@yandex.ua](mailto:ybrytan@yandex.ua)*

<sup>2</sup>*East-Ukrainian Volodymyr Dal National University, 20a, kv. Molodezhniy, Lugansk, 91034, Ukraine* <sup>3</sup>*National university «Lviv politehnika», street Stepan Banderi st. 12, Lviv, 79000*

The model of hydrogen passivation of electrically active centers in CdTe and Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te is proposed in the frame of electrostatically deformation model. It was determined that passivation effect is increased when the concentration of atomic hydrogen  $N_H$  does not exceed the acceptor concentration  $N_A$  ( $N_H \leq N_A$ ), while degree of passivation tends to zero for the case  $N_H > N_A$ .