

HYDROGEN PASSIVATION OF IMPURITIES A DEFECTS IN $Cd_xZn_{1-x}Te$ GROWTH UP BY SUBLIMATION METHOD

V.B. Brytan*, D.I. Tsiutsira, O.M. Pigur

Ivan Franko State Pedagogical University, 24 Franko str., Drohobych, 82100, Ukraine

During the last decade $Cd_xZn_{1-x}Te$ (CZT) solid solutions became an important material in manufacturing of detectors of radioactive radiation. These solutions can gradually change the physical properties with change of their structure. In comparison with CdTe they are more radiation-resistant.

However there is a problem of obtaining of such a homogeneous materials with resistivity of $10^8 Om \cdot cm$ and above at room temperature. Because of the complexity of constitutional diagram. It is practically impossible to grow $Cd_xZn_{1-x}Te$ in the evacuated quartz ampoules by Bridgman method. We have elaborated a sublimation method for obtaining $Cd_xZn_{1-x}Te$ crystals. This method allows growing these homogeneous in composition compounds by passing liquid phase.

$Cd_xZn_{1-x}Te$ as well as CdTe is characterized by the deficiency among which such defects as are Cd(Zn). Te vacancies a complex formation $[V_{Cd,Zn}^{--}, D]^-$, $[V_{Cd,Zn}^{--}, 2D]^0$ – type with a concentration reaches of $10^{16} cm^{-3}$. That is why high resistance of $Cd_xZn_{1-x}Te$ crystals is reached by means of the doping with elements from group VII a III of Mendeleev table during the growing process. It occurs due to the compensation of the acceptor centers which are represented by the vacancies and formations on their basis. However, this does not solve a problem, as the lifetime of the charge carriers and their mobility decreases in compensated crystals.

There exists another method of influence on electric activity of defects a impurities in a crystal. It is the method of passivation them by introduction of atomic hydrogen in a crystal. Passivation of both donor a acceptor centers is mostly investigated in GaAs and Si [1,2]. The possibility of defect passivation also in CdTe is shown in [3,4].

Not introducing new defects, by passivation of already existent in a crystal defects, it is possible to increase such important parameters as mobility a life time of the charge carriers [5]. That is why, we have investigated the effect of defect passivation in $Cd_xZn_{1-x}Te$ crystals.

We obtained CZT crystals with *p*-type conductivity by means of sublimation method. Low-resistance samples with hole concentration of $\sim 10^{10} cm^{-3}$ a electric resistivity about $10^4 Om \cdot cm$ as well as high-resistance samples with hole concentration of $\sim 10^{16} cm^{-3}$ a with electric resistivity of about $10^8 Om \cdot cm$ were taken to detect the effect of passivation. The hole mobility in such samples makes $60 - 70 cm^2 B^{-1} c^{-1}$.

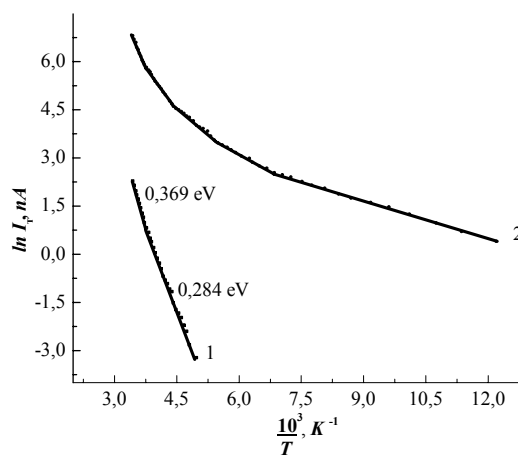


Fig. 1. Temperature dependence of conductivity $Zn_{0,4}Cd_{0,6}Te$
1 – initial crystal; 2 – gas discharge.

The diffusion of hydrogen into CZT samples was held in a crossed electric fields in the gas discharge installation. The sample was placed in the removal on 5 cm distance from the flow of gas discharge. The pressure of hydrogen in the installation was 0,25 mm. hg. and above. The diffusion time was chosen from 20 to 60 minutes.

Fig. 1 shows temperature dependences of conductivity σ (curve 2) before a after the hydrogen diffusion (curve 1) into the sample with the composition equal $x=0,6$ at room temperature. The diffusion depth depend on the time of the process.

Conductivity of the sample after the diffusion remained of the same type, that is, the *p*-type conductivity a the resistivity made $10^8 Om \cdot cm$ at $300^0 K$.

* vbrytan@yandex.ru

There are two inclines with activation energy $0,36eV$ a $0,28eV$ on the temperature dependence σ . Small acceptor impurities were practically completely passivated. There is a deeper passivation at higher temperatures of the diffusion process. Higher than indicated energy levels are not observed at the process temperatures of $400^{\circ}C$ (fig. 2). We can only observe the level with activation energy of $0,54eV$ in the given temperature range.

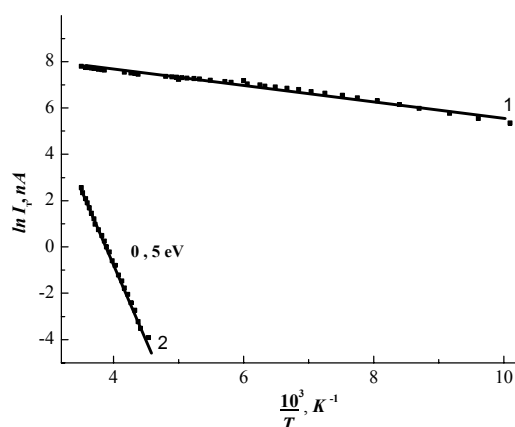


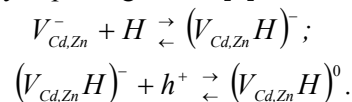
Fig. 1. Temperature dependence of conductivity $Zn_{0,4}Cd_{0,6}Te$

1 – initial crystal; 2 – the gas category at $400^{\circ}C$.

There is an opposite effect in high-resistance samples. Their resistivity decreases by some orders after introduction of hydrogen. The change of resistance depends on the process temperature, hydrogen pressure a time. There are some earlier unobserved very small energy levels on the temperature dependences of conductivity σ . The change of the type of conductivity, namely from p -type to n -type, have been observed in some samples.

The model of passivation is discussed in work [6]. According to this model passivation, the process of passivation of both donor a acceptor energy consist in complex-formation with the activation energy much lower than Fermi level. Hydrogen can be in molecular bound a atomic states in a semiconductor to the passivation will depend on atomic hydrogen concentration a its interaction with neutral a ionized impurities a defects.

Cd a Zn vacancy is one of the basic defects in CZT. For example, an atomic hydrogen approaching to a charged vacancy a interacting with it can form a charged complex or a neutral complex by capturing a hole [6]. That is,



Experimental data show that acceptor impurities a defects mainly passivated. Due to this low-resistance samples of p -type become high-resistance.

High-resistance samples are compensated, the hydrogen passivation of acceptor centers leads to appearance of donors in such samples. As a result, we can observe the change of the type of conductivity a the decrease of resistance during the deep passivation.

References

1. N.S. Rytova, About passivation электрически the active centers in semiconductors neutral hydrogen. Semiconductors 1994;5:5-19.
2. Omeljanovskij E.M., etc. Influences of atomic hydrogen on properties of AsGa. Semiconductors 1987;5(21):842-847.
3. Hage-Ali M. and Siffert P. Status of semi-insulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1992;A 322):313-323.
4. Hamann J., Blaß D., Burchard A., Casimir C., Deicher M., Fils T., Magerle R., Octheimer V., Schmitz C., Wolf H., Wichert Th. Hydrogen-related photoluminescence in CdTe. Journal of Crystal Growth 1998;184/185:1147-1150.
5. Omeljanovskij E.M., etc. Passivation fine of impurity the centers in AsGa with the help of hydrogen. Semiconductors 1987;10(21):1762-1764.
6. Rytova H.C. About passivation электрически the active centers in semiconductors neutral hydrogen. Semiconductors 1991;2(25):316-322.
7. Mukashyov B.N., Tokmoldin S.Z., Tamendarov M.F., Abdullin N.A., Chyhrai E.V. Passivation of impurity and radioactivity defects hydrogen in silicon of p -type. Semiconductors 1988;6(22):1020-1024.

ПАССИВАЦИИ ВОДОРОДОМ ПРИМЕСЕЙ И ДЕФЕКТОВ В $Cd_xZn_{1-x}Te$ ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИИ

Британ В.Б.*, Цюцюра Д.И., Пигур О.М.

Дрогобычский государственный педагогический университет
имени Ивана Франко, 82100, ул. Ивана Франка 34, г. Дрогобыч, Украина

Твёрдые растворы $Cd_xZn_{1-x}Te$ (CZT) последнее десятилетие приобрели важность материалов в изготовлении датчиков радиоактивного излучения. Их физические свойства зависят от состава, в связи, с чем представляется возможность выбора, в частности, составов с определённой шириной запрещённой зоны. Они более радиационно-стойкие по сравнению с CdTe.

Однако существует проблема получения этих материалов однородных по составу и с удельным сопротивлением $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и более при комнатной температуре. Из-за сложности диаграммы состояния вырастить $Cd_xZn_{1-x}Te$ в эвакумированных кварцевых ампулах методом Бриджмена практически невозможно. Нами разработано получения $Cd_xZn_{1-x}Te$ методом сублимации, который представляет, минуя жидкую фазу, выращивать эти соединения однородных по составу.

Как и CdTe, $Cd_xZn_{1-x}Te$ характеризуется дефектностью, среди которых вакансии кадмия (цинка), теллура и сложных образований типа $[V_{Cd,Zn}^{--}, D]^-$, $[V_{Cd,Zn}^{--}, 2D]^0$, концентрация которых достигает 10^{16} см^{-3} . Поэтому высокое сопротивление кристаллов $Cd_xZn_{1-x}Te$ достигается легированием в процессе выращивания элементами третьей или седьмой группы таблицы Менделеева (In, Ga, Al, Cl, Br, I). Это происходит за счёт компенсации акцепторных центров, которыми есть вакансии и образования на их основе. А это не решает задачи, поскольку в компенсированных кристаллах CZT уменьшается время жизни носителей заряда и их подвижность.

Существует другой метод воздействия на электрическую активность дефектов и примесей – это метод их пассивации введением в кристалл атомарного водорода. Пассивация как донорных, так и акцепторных центров наиболее изучено в кристаллах GaAs и Si [1,2]. В работах [3,4] показана возможность пассивации дефектов и в CdTe.

Не вводя новых дефектов, путём пассивации существующих дефектов в кристалле удаётся

повысить такие важные параметры как подвижность и время жизни носителей заряда [5].

Поэтому эффект пассивации дефектов был изучен нами в кристаллах $Cd_xZn_{1-x}Te$.

Кристаллы CZT были получены нами методом сублимации и имели *p*-тип проводимости. Для обнаружения эффекта пассивации были взяты низкоомные образцы с концентрацией дырок $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и удельным сопротивлением порядка $10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а также высокоомные – с концентрацией дырок $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и удельным сопротивлением порядка $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Подвижность дырок в этих образцах составляет $\sim 60 - 70 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

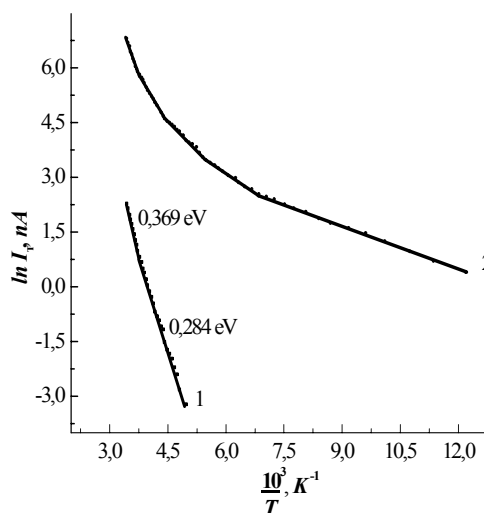


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости $Zn_{0,4}Cd_{0,6}Te$

1 – выходной; 2 – после газового разряда.

Диффузия водорода в образцы CZT производилась в скрещённых электрических полях в установке газового разряда. Образец помещался в отводе на расстоянии 5 см от потока газового разряда. Давление водорода в установке составляло 0,25 мм. ст. см. и более. Время диффузии выбиралось от 20 до 60 минут.

На рис. 1 представлены зависимости σ до (кривая 2) и после диффузии водорода (кривая 1) в образец состава с $x = 0,6$ при комнатной

* vbrytan@yandex.ru

температуре. Глубина диффузии зависела от времени процесса.

После диффузии образец остался *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300°K .

На температурной зависимости σ имеет место два наклона с энергией активации $0,36 \text{ eV}$ и $0,28 \text{ eV}$. Мелкие акцепторные примеси практически полностью пассивированы.

При повышении температуры процесса диффузии водорода происходит более глубокая пассивация. При температуре процесса 400°C (рис. 2) выше приведенных уровней не наблюдается, а в данном интервале температур наблюдается только уровень с энергией активации $0,54 \text{ eV}$.

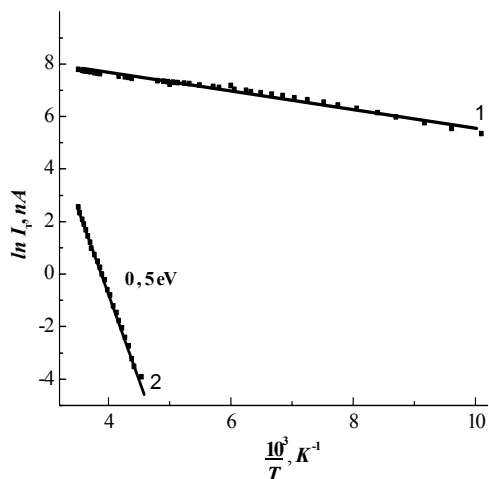


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости $\text{Zn}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Te}$

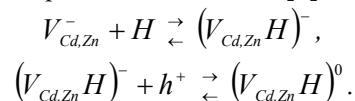
1 – выходной; 2 – газового разряда при 400°C .

Противоположный эффект имеет место у высокоомных образцах. После введения водорода их удельное сопротивление на несколько порядков падает. Уровень изменения сопротивления зависит от температуры процесса, давления водорода и времени. На температурных зависимостях σ появляются ранее не наблюдавшиеся несколько очень мелких уровней. На некоторых образцах наблюдалось изменение знака типа проводимости, в частности с *p*- на *n*-тип.

Модель пассивации обсуждается в работе [6]. Согласно этой модели пассивация как донорных так и акцепторных центров состоит в комплексообразованиях, энергия активация которых лежит в пределах недостижимости уровня Ферми. Поскольку в полупроводниках H может пребывать в молекулярном связанном и атомарном состоянии [7], то пассивация

будет зависеть от концентрации атомарного водорода и его взаимодействия с нейтральными или ионизированными примесями и дефектами.

Одним из основных дефектов в CZT является вакансия Cd и Zn. Атомарный водород, приближаясь, например, к заряженной вакансии, взаимодействуя с ней может образовать заряженный комплекс и, захватывая дырку – нейтральный комплекс [6]. То есть



Как видно с экспериментальных данных пассивируются в основном акцепторные примеси и дефекты за счёт чего низкоомные образцы *p*-типа приобретает высокое сопротивление.

Высокоомные образцы компенсированы, в которых водород пассивируя акцепторные центры приводит к проявлению доноров. В результате этого при глубокой пассивации акцепторов в некоторых образцах наблюдается изменение типа проводимости и падение сопротивления.

Литература

1. Рытова Н.С. О пассивации электрически активных центров в полупроводниках нейтральным водородом. ФТП. – 1994. – вып. 5. – с. 5-19.
2. Омеляновский Э.М. и др. Влияния атомарного водорода на свойства арсенида галлия // ФТП. – 1987. – Т. 21, вып.5. – с.842-847.
3. Hage-Ali M. and Siffert P. Status of semi-insulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. - 1992. - A 322. - P.313-323.
4. Hamann J., Blaß D., Burchard A., Casimir C., Deicher M., Fils T., Magerle R., Oetheimer V., Schmitz C., Wolf H., Wichert Th. Hydrogen-related photoluminescence in CdTe // Journal of Crystal Growth. - 1998. - 184/185. - P.1147-1150.
5. Омеляновский Э.М. и др. Пассивация мелких примесных центров в арсениде галлия с помощью водорода // ФТП. – 1987. – том 21, вып.10. – с.1762-1764.
6. Рытова Н.С. О пассивации электрически активных центров в полупроводниках нейтральным водородом // ФТП. – 1991- Т.25. - вып.2. – С.316-322.
7. Мукашён Б.Н., Токмолдин С.Ж., Тамендаров М.Ф., Абдуллин Х.А., Чихрай Е.В. Пассивация примесей и радиационных дефектов водородом в кремнии *p*-типа. ФТП. – 1988. – Т.22. – в.6. – с. 1020–1024.