Федотов В.Г., Міхеев О.І.

ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНО АКТИВНИХ ДЕФЕКТІВ НА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ СТРУМИ В КРИСТАЛАХ ДИФОСФІДУ ЦИНКУ

У статті проведено дослідження щодо впливу електрично активних дефектів на термостимульовані струми в кристалах дифосфіду цинку. Відомо, що зростання електропровідності у напівпровідникових матеріалах відбувається двома шляхами: за рахунок підвищення їх температури, а також через зріст кількості домішок та дефектів у кристалах цих матеріалів. З цієї точки зору до перспективних напівпровідникових матеріалів можна віднести кристали дифосфіду цинку та кадмію. У нашому випадку у якості об'єкту дослідження були обрані кристали α - ZnP_2 . У тетрагональних кристалах дифосфіду цинку, які були вирошені методом сублімації у двох температурній печі, виявлені електрично активні дефекти, що обумовлюють появу релаксаційних струмів короткого замикання у процесі нагріву. Спонтанна поляризація, що генерує термостимульовані струми короткого замикання, викликана порушеннями динамічної рівноваги в електронній та гратковій підсистемах кристалу α - ZnP_2 .

Наведено, що динамічна рівновага між електронною та гратковою підсистемами визначає характер змін властивостей напівпровідникових кристалів. У свою чергу, зміна ж швидкості у процесах нагрівання безсумнівно приводить до порушення динамічної рівноваги між цими підсистемами та, отже, і до появи термостимульованих струмів. У ході дослідження виявлена здатність цих кристалів утворювати спонтанну поляризацію, яка приводить до появи термостимульованих струмів короткого замикання у напрямку (001). Це явище обумовлено не фазовими температурними переходами, як уявлялося раніше, а, найімовірніше, у результаті домішкових викривлень кристалічної ґратки при її нагріві, які призводять до порушення динамічної рівноваги у електронній та гратковій підсистемах кристалу за рахунок появи електрично активних дефектів.

Ключові слова: *пониженні симетричні кристали, електрично активні дефекти, термостимульовані струми.*

Постановка проблеми. Питання освоєння технологій сучасних електронних напівпровідникових засобів мають дуже велике значення. Одним з ефективних напрямів у цієї сфері є дослідження нових властивостей деяких природних кристалів. До таких перспективних кристалів відносяться тетрагональні кристали дифосфідів цинку та кадмію (ZnP_2 та CdP_2) – речовин з пониженою симетрією стосовно просторового розташування кристалічних зв'язків. В них можна виділити дві слабо зв'язані між собою підсистеми атомів: підсистему атомів Р та більш рухому підсистему атомів Zn і Cd. У таких кристалах можна очікувати суттєві зміни у відомих фізичних процесах, полегшення фазово-структурних та поліморфних перетворень, появи нових ефектів, що можуть бути використані у електронній промисловості. Зокрема в цих кристалах при взаємодії електрично активних дефектів можуть утворюватися сторонні сили, що сприяють появі термостимульованих струмів провідності (ТССП).

Формулювання цілі статті. Відомо [1,2], що при вирощуванні монокристалів ZnP_2 з парової фази при неконтрольованому парціальному тиску компонентів одержуються зразки з певною концентрацією власних дефектів, які утворюють різні рівні у забороненій зоні цих напівпровідників.

У нашому випадку монокристали дифосфіду цинку вирощувались методом сублімації в двох температурній печі із полікристалічної речовини. При цьому метою досліджень було встановлення природи виникнення термостимульованих струмів у кристалах ZnP_2 тетрагональної модифікації, які надалі можуть бути струмами провідності (ТССП) та струмами короткого замикання (ТССКЗ).

Матеріали основної частини. На рис. 1 (криві 1, 2) показані спектри ТССП для двох зразків дифосфіду цинку (ZnP_2), які належать одній партії, що одержана саме методом сублімації. Криві зняті при однакових експериментальних умовах. З врахуванням логарифмічному масштабу по осі ординат видно, що концентрації заповнених пасток цих зразків суттєво розрізняються. З'ясування природи максимумів ТССП здійснювалось шляхом їх термічної очистки, а також методом їх порівняння зі спектрами термостимульованих струмів короткого замикання (ТССКЗ) у цих зразках.

Рисунок 1 – Спектри ТССП (криві 1, 2) та спектри ТССКЗ (криві 3, 4) для двох зразків кристалів α - ZnP_2 з однієї партії

У результаті вимірювання термостимульованих струмів провідності в режимах послідовного термічного очищення максимумів (рис. 2) встановлені квазидискретні енергетичні рівні пасток з $W = (0,35 \pm 0,01)$ еВ та $0,47 \pm 0,01$ еВ, які відповідають за максимуми струму у області 200...280 К.

Третій рівень з енергією 0,58 еВ отриманий екстраполяцією кривої ТССП у інтервалі температур 280...300 К. Коректне визначити третій рівень вдалося тільки за результатами ТССКЗ (див. рис.1, криві 3, 4), які були зняті при різних швидкостях нагрівання. Спосіб зміни швидкості нагрівання дозволив визначити енергію активації електрично активних дефектів по нахилу залежності величини максимуму піку термостимульованого струму від температури цього максимуму. Якщо обмежитись

лише двома швидкостями нагріву, то енергію активації електрично активних дефектів можна розрахувати за формулою [2]

$$W = \frac{kT_{m1} \cdot T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \cdot \ln \frac{\beta_1 T_{m2}^2}{\beta_2 T_{m1}^2}, \quad (1)$$

де k – постійна Больцмана;

T_{m1} – температура першого максимуму, К;

T_{m2} – температура другого максимуму, К;

β_1 – коефіцієнт швидкості нагріву при досягненні температури T_{m1} ;

β_2 – коефіцієнт швидкості нагріву при досягненні температури T_{m2} .

Рисунок – 2 Термічна очистка кривої ТССП в монокристалах α - ZnP_2

Розрахунки за формулою (1) дають значення енергії активації 0,6 еВ. Енергія активації електрично активних дефектів здійснює вплив не лише на температурне положення піку термостимульованого струму, а також на температурну «ширину» цього піку. Таким чином, можна поставити обернену задачу – визначити енергію активації дефектів кристалу по температурній залежності ширини відповідного піку термостимульованого збудження за способом парціальної напівширини піку [2]. Суть цього способу полягає у тому, що по кривій ТССКЗ поряд з температурою максимуму визначаються низькотемпературна (ΔT^-) та високотемпературна (ΔT^+) напівширини піку, тобто інтервал температур, у межах якого термостимульовані струми більша або дорівнюють половині свого максимального значення.

При кінетиці релаксаційного процесу слабкого перезахвату у зоні високотемпературної напівширини піку енергія активації буде дорівнювати

$$W = \frac{kT_m^2}{\Delta T^+}, \quad (2)$$

а при кінетиці релакційного процесу сильного перезахвату у тій же зоні енергія активації вже буде рівна:

$$W = \frac{2kT_m^2}{\Delta T + \dots} \quad (3)$$

Формули (2 і 3) свідчать про те, що високотемпературна напівширина ТССКЗ може змінюватись у два рази при зміні кінетики релаксаційного процесу.

Якщо врахувати вплив кінетики релаксаційного процесу на величину енергії активації, то найкраща згода одержується тільки при сильном перезахваті – коли практично всі звільнені носії заряду знову захоплюються пастками. Так як максимуми ТССКЗ при температурі 297К мають характерну асиметрію низькотемпературної та високотемпературної напівширини піку, то це свідчить, що процес пройшов при сильном перезахваті.

За формулою (3) енергія активації електрично активного рівня дорівнює $0,62 \pm 0,01$ еВ. Цей рівень, мабуть, може бути пов'язаний зі власними дефектами та їх комплексами. Раніше за вимірюванням температурної залежності дірок був встановлений акцепторний рівень $E_v + (0,4 \pm 0,05)$ еВ [3]. У роботі [4] з аналогічної залежності одержаний акцепторний рівень $E_v + (0,5 \pm 0,05)$ еВ. При дальніших дослідженнях були встановлені і більш глибокі рівні енергії активації з величинами $E_v + 0,62$ та $E_v + 0,85$ еВ, які пов'язуються із виникненням неконтрольованих дефектів та їх комплексів, що складаються з акцептора – двохкратно іонізованої вакансії катіона та донора у вузлах фосфору..

А тепер обговоримо можливу природу сторонніх сил у кристалах α - ZnP_2 , які приводять до виникнення релаксаційних струмів. Ці струми фіксувались на зразках у напрямку [001] тетрагонального фосфіду цинку. Максимум струму ($I = 10^{-9}$ А) спостерігався при температурі 297К, при цьому час спаду складав декілька годин у залежності від швидкості нагрівання. Треба відзначити, що релаксаційні струми можуть виникати не тільки у кристалах без центра симетрії, а і у центросиметричних зрізках.

На даний час у науковій літературі запропоновано декілька моделей сторонніх сил у твердих діелектриках та напівпровідниках [5]:

- модель макроскопічно неоднорідного середовища (так звана, концентраційна ЕРС);
- дифузія домішкових іонів та їх хімічна взаємодія з компонентами середовища;
- зміщення центру тяжіння електронного пакету у наслідок анігіляції дефектів у середовищах без центру симетрії;
- анігіляція пар «вакансія – міжвузольний атом» у зрізках без центру симетрії.

Всі перелічені моделі не пов'язані зі змінами у кристалах спонтанної поляризації, тому термостимульовані струми, які можуть виникати при нагріві таких об'єктів, не обумовлені піроелектричними явищами.

А тепер перейдемо до розгляду струмів, що виникають при нагріванні, яке обумовлено піроелектричними явищами. Перш за все, треба зауважити, що піроелектричні властивості не характерні для класу симетрії D_4 головної ґратки кристалів α - ZnP_2 . Однак, як показали рентгенографічні дослідження [6], була виявлена послідовність фазових переходів, що пов'язані з процесами перетворення несумірній структури з хвильовим вектором модуляції:

$$q = \delta \cdot c,$$

де $\delta = 0,047$ при $T = 293\text{K}$;

с – постійна ґратки.

Також були визначені мікроструктурні фази з більшим порядком сумірності, у створенні яких, можливо, прийняли участь не самі кристалічні ґратки, а їх дефекти. Відмітимо, що максимуми на залежності $I(T)$ відповідають інтервалу зміни доменних стінок, а різкий спад температури є наслідком руйнування цих стінок. На підставі моделі Френкеля – Канторової зруйновані ґраткові мікрооб'єми з присутністю дефектів можуть предстали собою протяжні просторові утворення, що обов'язково містять надлишкові іони або дірки. Саме тому їх рух у кристалі при нагріванні може забезпечити перенос заряду [7], при цьому швидкість нагріву визначає величину термостимульованого струму. Так, було встановлено, що, зменшуючи швидкість нагріву у 3 рази, максимум на залежності $I(T)$ зміщується у область низьких температур, тобто величина струму зменшувалась у двічі (див. рис. 1, криві 3,4).

Можна припустити, що зміщення максимуму на залежності $I(T)$ при малих швидкостях нагрівання обумовлено порушенням динамічної рівноваги у електронній та ґратковій підсистемах кристалу α - ZnP_2 .

Відомо [4], що релаксація носіїв струму з глибоких рівнів прилипання може протікати достаньо довго. У цієї же роботі показано, що динамічна рівновага між електронною та ґратковою підсистемами визначає характер змін властивостей напівпровідникових кристалів. У свою чергу, зміна ж швидкості у процесах нагрівання безсумнівно приводить до порушення динамічної рівноваги між цими підсистемами та, отже, і до появи термостимульованих струмів. Підтвердженням цього є дилатометричні дослідження, які проведені у роботі [8] у достатньо широком діапазоні температур 290...720K на кристалах α - ZnP_2 .

Висновки: Таким чином, по спектрах ТССП та ТССКЗ у тетрагональних кристалах α - ZnP_2 з домішковою провідністю встановлені відповідні рівні енергії активації із потужностями у 0,35eВ, 0,47eВ та 0,58eВ. Виявлена здатність цих кристалів утворювати спонтанну поляризацію, яка приводить до появи термостимульованих струмів короткого замикання у напрямку (001). На нашу думку, це явище обумовлено не фазовими температурними переходами, як уявлялося раніше [8], а, найімовірніше, у результаті домішкових викривлень кристалічної ґратки при її нагріві, які призводять до порушення динамічної рівноваги у електронній та ґратковій підсистемах кристалу за рахунок появи електрично активних дефектів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Горбань И.С. и др. Уровни прилипания в кристаллах дифосфида цинка тетрагональной модификации.// ФТПА, 1978. т.12. вып. 2. С. 410–413.
2. Маренкин С.Ф., Трухан В.М. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. г. Минск: издательство «Вараксин». 2010. 224 с.
3. Вайполин А.А. и др. Поляризационные исследования фотопроводимости тетрагональных кристаллов ZnP_2 .// ФТПА; 1980, т.14, вып.1, с. 133...138.
4. Yanuskevicius Z. et al / Electrical Properties of doped α - ZnP_2 singles crystals//Phys/Status Solidi (a). 1980. Vol. 59/2. P.139–142.
5. Горохватский Ю.А., Борзовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: изд. «Наука», 1991г., с.248.
6. Шелег А.У., Зарецкий В.В. Исследование последовательности фазовых переходов соизмеримая – несоизмеримая фаза в α - ZnP_2 рентгенографическими методами//Письма в ЖЭТФ; 1984. вып.4. С. 166–169.
7. Федотов В.Г. Влияние модулированной структуры на электрические, фотоэлектрические и оптические свойства кристаллов дифосфида цинка и

кадмия// Збірник наукових праць. Водний транспорт, випуск №1 (24). 2016. С. 185–189.

8. Якимович В.Н., Трухан В.М. Дилатометрические исследования монокристаллов ZnP_2 и CdP_2 .//ФТТ, 1995, т.30, вып.4; С. 950–953.

Федотов В.Г., Михеев А.И.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ТОКИ В КРИСТАЛЛАХ ДИФОСФИДА ЦИНКА

Известно, что возрастание электропроводности в полупроводниковых материалах происходит двумя путями: за счет повышения их температуры, а также посредством роста количества примесей и дефектов в кристаллах этих материалов. С этой точки зрения к перспективным полупроводниковым материалам можно отнести кристаллы дифосфида цинка и кадмия. В нашем случае в качестве объекта исследования были выбраны кристаллы α - ZnP_2 . В U тетрагональных кристаллах дифосфида цинка, которые были выращены методом сублимации в двух температурной печи, выявлены электрически активные дефекты, обуславливающие появление релаксационных токов короткого замыкания в процессе нагрева. Спонтанная поляризация, генерирующая термостимулированные токи короткого замыкания, вызвана нарушениями динамического равновесия в электронной и решетчатой подсистемах кристалла α - ZnP_2 .

Ключевые слова: пониженные симметричные кристаллы, электрически активные дефекты, термостимулированные токи.

Fedotov V., Mikheev A.

INFLUENCE OF THE ELECTROACTIVE DEFECTS TO THERMOSTIMULATED CURRENTS INTO CRYSTALS ZnP_2

It is known that the increase in electrical conductivity in semiconductor materials occurs in two ways: by increasing their temperature, as well as by increasing the number of impurities and defects in the crystals of these materials. From this point of view, the crystals of zinc diphosphide and cadmium can be attributed to promising semiconductor materials. In our case, crystals of α - ZnP_2 , which were grown by sublimation in two temperature furnaces, were selected as the object of the study, electrically active defects were identified, causing the appearance of short-circuit relaxation currents during the heating process. Spontaneous polarization, which generates short-circuit thermostimulated currents, is caused by disturbances of dynamic equilibrium in the electronic and lattice subsystems of the crystal of zinc diphosphide.

Keywords: lower symmetric crystals, electroactive defects, thermostimulated currents.