

УДК 621.315.592

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ И НЕАКТИВНЫЕ МЕДЛЕННЫЕ ЦЕНТРЫ ПРИЛИПАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ZnSe

М. А. Ризаханов, М. М. Хамидов

Дагестанский государственный медицинский институт, Махачкала, Россия  
(Получена 16 апреля 1990 г. Принята к печати 17 мая 1991 г.)

Методами термостимулированных токов и индуцированной примесной фотопроводимости в кристаллах ZnSe исследованы медленные центры прилипания электронов, для которых отношение скорости прилипания к скорости рекомбинации  $R \ll 1$ .

Наряду с центрами прилипания электронов с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ, которые фотоэлектрически активны и могут быть причислены к типичным локальным центрам в полупроводниках, обнаружены электронные ловушки, проявляющие ряд нетривиальных особенностей. Им свойственна система одновременно наблюдаемых уровней  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ, для которых плотность распределения и сечение захвата электрона растут по мере увеличения их энергии ионизации по отношению к зоне проводимости. В измерениях индуцированной примесной фотопроводимости в широких температурном и спектральном диапазонах эти центры не обнаружены.

Несмотря на предпринятые усилия (см., например, обзор [1]) по исследованию центров прилипания электронов (ЦПЭ) в полупроводниках, вопросы о физико-химической природе, структуре медленных ( $\beta$ ) центров, для которых отношение скорости прилипания к скорости рекомбинации  $R \ll 1$ , основных их особенностях [полиэнергетический характер состояний, слабая воспроизводимость спектра фотоответа, малые сечения захвата электронов  $s_i$  и др.] все еще остаются открытыми. Настоящая работа предпринята с целью ответа на эти вопросы применительно к соединениям  $n\text{-A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , модельным для исследования ЦПЭ.<sup>1</sup>

Основные измерения выполнены методами термостимулированных токов (ТСТ) и индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ) на одном из перспективных, но сравнительно мало исследованных материалов полупроводниковой оптоэлектроники, а именно ZnSe. Образцы имели кристаллическую структуру. Они были выращены из расплава и не подвергались после выращивания дополнительной обработке.

### 1. Термостимулированные токи

Измерения спектров ТСТ и их анализ на основе известной процедуры термоочистки от влияния мелких ЦПЭ [7] и метода оценки энергии ионизации центров прилипания ( $E_i$ ) из температурной зависимости тока  $I$  по наклону

<sup>1</sup> Что касается быстрых ( $\alpha$ ) ЦПЭ, для которых  $R \gg 1$ , то они исследованы методом индуцированной примесной фотопроводимости в легированных примесями Cu, Ag соединениях  $n\text{-A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  (см., например, [2-6]). Как установлено, появление этих центров связано с межузельными атомами, являющимися донорами,  $\text{Cu}_i^0$ ,  $\text{Ag}_i^0$  и их ассоциатами типа донорно-донорные, донорно-акцепторные пары. Выделение и исследование  $\alpha$ -центров методами типа метода термостимулированных токов в соединениях такого рода, как  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  со сложными спектрами ловушек, затруднительны.

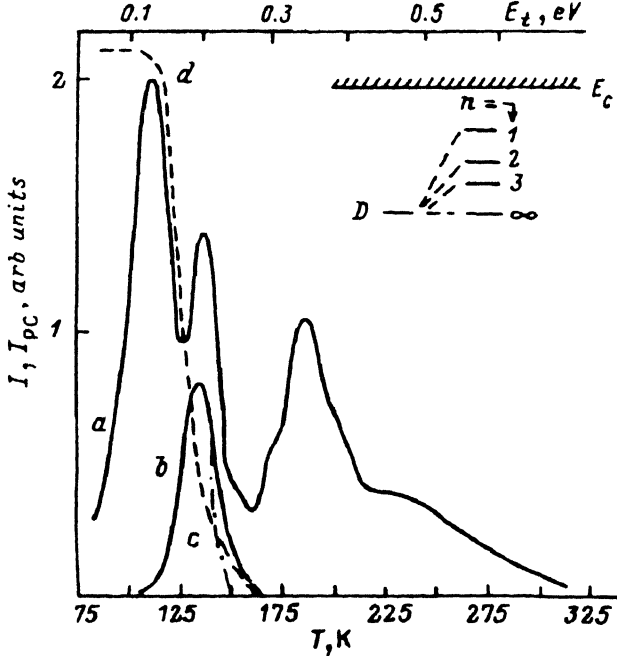


Рис. 1. Спектры ТСТ в кристаллах ZnSe. *a*, *b* — эксперимент при скорости нагрева  $\approx 0.2 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$  в кристаллах типа I (*a*) и типа II (*b*); *c* — расчет для случая ЦПЭ с уровнем  $E_C = 0.22 \text{ эВ}$ ; *d* — температурная зависимость ИПФ  $I_{PC}$  при  $h\nu = 0.5 \text{ эВ}$ . На вставке — схема уровней донора *D* в донорно-акцепторной паре; указаны номера координационных сфер решетки, на которых размещены атомы.

прямых  $I = f(T^{-1})$  на начальном участке «разгорания» ТСТ [8] свидетельствуют о существовании двух типов образцов, несмотря на общую технологию кристаллов.

Некоторым из образцов (тип I) свойственны сложные спектры ТСТ с большим числом максимумов (рис. 1, кривая *a*). Соответствующие электронные уровни расположены относительно зоны проводимости в интервале энергий  $E_C - (0.1 \div 0.56) \text{ эВ}$  (см. таблицу) с плотностью, возрастающей в глубину запрещенной зоны, и характеризуются весьма низкой воспроизводимостью распределения концентраций по энергиям  $E_i$ .

Значения параметров  $E_i$ ,  $E_{iD}$ ,  $s_i$  ЦПЭ в кристаллах ZnSe типа I

$T_m, \text{ K}$	$E_i, \text{ эВ}$ ( $\pm 0.02$ )	$s_i, \text{ см}^2$ ( $\times 5^{\pm 1}$ )	$n$	$E_{iD}, \text{ эВ}$ ( $\pm 0.01$ )
105	0.11	$8.0 \cdot 10^{-22}$	1	0.08
112	0.14	$4.5 \cdot 10^{-21}$	—	—
135	0.22	$4.0 \cdot 10^{-19}$	—	—
147	0.24	$2.5 \cdot 10^{-19}$	2	0.23
165	0.3	$9.0 \cdot 10^{-19}$	3	0.3
174	0.33	$1.5 \cdot 10^{-18}$	4	0.34
200	0.36	$2.0 \cdot 10^{-18}$	5	0.37
208	0.38	$1.5 \cdot 10^{-18}$	6	0.39
217	0.4	$2.0 \cdot 10^{-18}$	7	0.41
230+280	0.42+0.56	$(0.5+5) \cdot 10^{-17}$	8— $\infty$	0.42—0.56

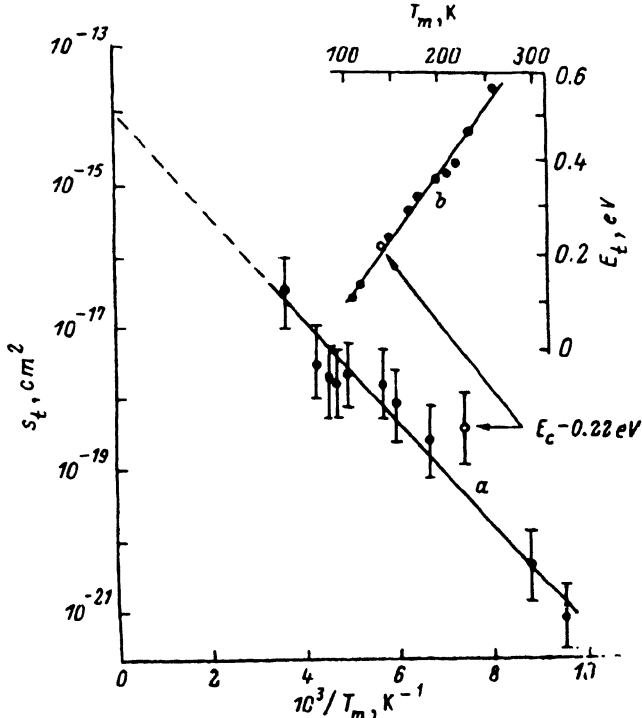


Рис. 2. Зависимость сечений захвата электрона  $s_t$  на ЦПФ в ZnSe от обратной температуры максимума в спектре ТСТ  $T_m^{-1}$  (а); зависимости энергии ионизации ЦПЭ в ZnSe от температуры  $T_m$  (б).

В спектрах ТСТ образцов типа II наблюдается лишь одна полоса с максимумом при температуре  $T_m \approx 135$  К (рис. 1, кривая *b*), соответствующая дискретному уровню  $E_c - 0.22$  эВ и присутствующая также в спектрах ТСТ кристаллов типа I.

Сечения захвата электронов  $s_t$  определены методом [9, 10], который, как и упомянутый выше метод оценки энергии  $E_t$  [8], основан на извлечении информации из начального участка роста ТСТ. Оказалось, что сечения захвата  $s_t$  малы (см. таблицу), но проявляют тенденцию к экспоненциальному росту с увеличением температуры максимума полосы  $T_m$  в спектре ТСТ (см. прямую на рис. 2, а), линейно связанной с энергией  $E_t$  (см. прямую на рис. 2, б).

Малые значения сечений захвата  $s_t$  позволяют отнести соответствующие ЦПЭ к классу медленных. К этому выводу приводят и непосредственные оценки фактора захвата электронов  $R = (N_{ti} - n_{ti}) s_{ti} / s_r \sum_{j>i} n_{tj}$ , где  $N_{ti}$  — полная кон-

центрация *i*-х ЦПЭ, опустошающихся за счет ионизации при заданной температуре,  $n_{ti}$  — число электронов на этих центрах,  $s_r$  — сечение рекомбинации. Действительно, в температурной области термоионизации мелких ЦПЭ, когда большинство из них все еще заполнено, а процессы рекомбинации контролируются, как это показывают дополнительные измерения, медленными центрами рекомбинации с сечением  $s_r$ , весьма близким к сечениям мелких ЦПЭ, выполнение условия  $R \ll 1$  достигается за счет неравенства  $(N_{ti} - n_{ti}) \ll \sum_{j>i} n_{tj}$ . Несмотря на нарушение этого неравенства в результате опустошения ЦПЭ, условие  $R \ll 1$  сохраняет свою силу и в области высоких

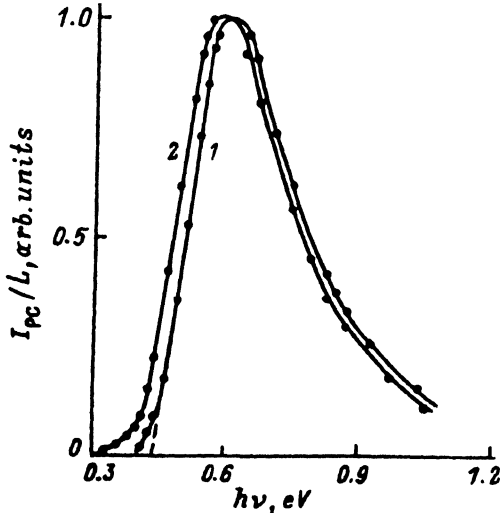


Рис. 3. Спектры ИПФ в ZnSe, одинаковые для кристаллов типов I и II. Температура изменения  $T$ , К: 1 — 90, 2 — 135.

температур вследствие переключения канала рекомбинации с медленных на быстрые центры с сечением  $s_r \gg s_i$ .

Контроль параметров  $E_i$ ,  $s_i$ ,  $R$  по их соответствию универсальной диаграмме [10] или по методу [11] подгонки экспериментальных и рассчитанных спектров ТСТ (сравнение такого рода спектров для полосы с  $T_m$  135 К дано на рис. 1) свидетельствует об их достоверности.

## 2. Индуцированная примесная фотопроводимость

Как отмечалось в разделе 1, в кристаллах ZnSe типа II наблюдается одна полоса в спектре ТСТ  $T_m \approx 135$  К, за которую ответственны ЦПЭ с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ. Моноэнергетический характер спектра электронных ловушек в этих кристаллах подтверждают и измерения ИПФ в широком интервале температур  $T = 80 \div 350$  К, при энергиях фотонов  $h\nu = 0.05 \div 1.8$  эВ и интенсивности излучения  $L \leq 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  в области примесного поглощения. Действительно, как видно из рис. 3, на спектрах ИПФ кристаллов типа II наблюдается, как и в случае спектров ТСТ (рис. 1, кривая  $b$ ), одна полоса. Максимум этой полосы при температуре  $T = 90$  К расположен на энергии  $h\nu_m \approx 0.59$  эВ и характеризуется типичными для примесных полос геометрией и температурным сдвигом (ср. спектры 1, 2 на рис. 3). Происхождение полосы с  $h\nu_m \approx 0.59$  эВ в спектре ИПФ от той же ловушки с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ, которая ответственна за полосу с  $T_m \approx 135$  К в спектре ТСТ, доказывается температурными измерениями интенсивности ИПФ, которые (как и исследование ТСТ) приводят к термической энергии ионизации  $E_i \approx 0.22$  эВ. Кроме того, наблюдается совпадение температурных областей проявления полосы ТСТ и затухания фотопроводимости (ср. на рис. 1 соответствующие кривые  $b$ ,  $d$ ). Если считать, что оптическая энергия  $E_0$  соответствует «красной» границе ИПФ, отношение энергий оптической и термической ионизации этого ЦПЭ есть  $E_0/K_i \approx 1.7$ .

Исследования ИПФ на кристаллах типа I, которым по данным измерения ТСТ, кроме ЦПЭ с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ, свойствен также богатый набор ловушек с уровнями в интервале  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ, привели к неожиданному результату. Оказалось, что и в этих кристаллах при измерениях ИПФ обнаруживаются

лишь ЦПЭ с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ. Так что в спектрах ИПФ кристаллов типа I, как и в случае кристаллов типа II, присутствует соответствующая ловушкам с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ полоса ИПФ с  $h\nu_m \approx 0.59$  эВ (рис. 3).

Наблюдение методом ИПФ в кристаллах типа I только ЦПЭ с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ — свидетельство фотоэлектрической неактивности других ЦПЭ, уровни которых распределены в интервале  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ. Дополнительные измерения ТСТ показывают, что ЦПЭ с уровнями  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ могут наблюдаться и в отсутствие ловушки с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ — в кристаллах ZnSe, полученных с помощью другой технологии.

### 3. Обсуждение результатов

Сведения о ЦПЭ с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ, полученные в данной работе, недостаточны для того, чтобы сделать вывод об их природе. Вместе с тем анализ особенностей остальных фотоэлектрически неактивных ЦПЭ с энергетическими состояниями в интервале  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ приводит к определенному заключению об их физико-химическом происхождении.

Если оставаться в рамках сложившихся представлений о ЦПЭ как о точечных дефектах в объеме идеальной (не нарушенной другими дефектами) решетки, то такие их особенности, как полиэнергетический характер спектра состояний, малые сечения захвата электрона  $s_i$ , могут быть в принципе объяснены в предположении о том, что ЦПЭ с уровнями  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ есть распределенные по межатомному расстоянию  $r$  и исходно отрицательно заряженные ассоциаты  $(A^0 - A^-)^-$ , состоящие из компенсированного  $(A^-)$  и ловушечного  $(A^0)$  акцепторов. Однако при этом с точки зрения как механизма захвата, так и зарядового состояния, остается неясной причина столь сильного (до пяти порядков) роста величины  $s_i$  в процессе трансформации ЦПЭ из  $(A^0 - A^-)^-$  в  $A^0$ -состояние, который к тому же сопровождается ростом глубины уровней захвата.

Так, согласно экспериментальным данным [12], простой переход электронной ловушки из изолированного в дипольное состояние (при взаимодействии с акцептором) обеспечивает иные, чем это наблюдается для ЦПЭ с уровнями  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ, кинетические особенности.

В то же время основные особенности ЦПЭ с уровнями  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ непротиворечиво могут быть объяснены на основе альтернативной концепции, допускающей макронеоднородность исследованных кристаллов и связь этих ЦПЭ с донорно-акцепторными парами (ДАП), которые распределены по  $r$  и размещены в области макронеоднородностей, окруженных отталкивающими электронами коллективными потенциальными барьерами.

Значения энергии  $E_{in}$ , рассчитанные на основе представлений о ЦПЭ с уровнями  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ как о ДАП, собраны для сравнения в таблице. Предполагалось, что роль ловушечного полюса играет донор (например, анионная вакансия  $V_A$ ), который в изолированном и взаимодействующем состояниях характеризуется соответственно энергиям  $E_{in} = 0.56$  эВ и  $E_{in} = E_{in} - \Delta_n(r)$ , где фактор  $\Delta_n(r) = e^2/(\epsilon r_n)$  — смещение донорного уровня вверх по энергии за счет близости акцептора  $A^-$ . При расчете использованы известные значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 9.2$ , расстояния между равноименными узлами решетки сфалерита  $r_n = a(n/2 - 5/16)^{1/2}$  параметра решетки  $a = 5.65$  Å. Несмотря на использование при расчете первого (кулоновского) приближения, наблюдается согласие рассчитанных и экспериментальных значений, т. е.  $E_{in}$  и  $E_i$  (см. таблицу). Схема донорных уровней в ДАП рассматриваемого типа показана на рис. 1. При расчете энергии ионизации  $E_{in}$  компактной ДАП ( $n = 1$ ) допускалось, что электрон локализован на орбиталях трех атомов Zn, окружающих одновременно с акцептором пары вакансию  $V_A$  ( $r_1 = 3.2$  Å).

Другая возможная модель, по которой ДАП состоит из мелкого компенсированного донора  $D^+$  (например, атом Al в узле Zn) и изоэлектронной ловушки (атом O в узле Se), при всех других своих достоинствах не объясняет наблюдаемое (см. раздел 1) распределение плотности уровней ЦПЭ по энергии.

В рамках модели неоднородного кристалла сечения захвата электрона  $s_i$  следует рассматривать как эффективные, и в характерных точках  $T_m$  они могут быть заданы как  $s_i = s_{i0} \exp(-\varphi/kT_m)$ . Это обстоятельство объясняет как весьма малые величины сечений захвата  $s_i$ , так и их быстрый рост с увеличением глубины залегания уровней.<sup>2</sup> Тот факт, что наблюдаемая зависимость  $s_i = f(T_m^{-1})$  может быть выражена одной экспонентой, является, на наш взгляд, свидетельством неожиданного варианта локализации ЦПЭ в эквипотенциальных точках макронеоднородностей решетки (скорее всего, вблизи ядер дислокаций).

Экстраполяция зависимости  $\lg s_i = f(T_m^{-1})$  к точке  $t_m^{-1} = 0$  (рис. 2, а) приводит к слишком большой величине предэкспоненциального множителя  $-s_{i0} \approx 10^{-14} \text{ см}^2$ , что, скорее всего, отвечает сечению захвата ЦПЭ, не подвергнутого влиянию коллективных полей макронеоднородностей решетки. Наклон прямой  $\lg s_i = f(T_m^{-1})$  позволяет найти высоту макрорбарьера для захвата электрона; она составляет  $\varphi \approx 0.15 \text{ эВ}$ .

Здесь же отметим, что возможность определения параметров  $E_i$ ,  $s_i$  методами ТСТ [ $8-10$ ] в случае неоднородных кристаллов является свидетельством близости в них величин барьеров для захвата и дрейфа носителей заряда.

Предположение о существенной роли коллективных барьеров в формировании кинетических свойств ЦПЭ, наряду с отмеченными особенностями, приводит и к ряду других интересных следствий.

а) Распределение концентрации ассоциатов по  $r$ , обеспечивающее расщепление «затравочного» уровня ловушечного дефекта, весьма чувствительно к различным факторам технологии роста и обработки кристаллов, и это, взятое в отдельности, объясняет низкую воспроизводимость спектров ТСТ (см. раздел 1). Однако в случае кристаллов, в которых наряду с макронеоднородностью точечных дефектов наблюдается макронеоднородность, приводящая к крупномасштабной вариации потенциала, ситуация усугубляется модуляцией сечения  $s_i$  коллективными полями, что весьма существенно при распределении ЦПЭ по всему объему кристалла. В результате следует ожидать расщепления в зону не только энергии  $E_i$ , но и сечения  $s_i$  и дополнительного размывания спектра ТСТ.

б) Расположение ЦПЭ с уровнями  $E_c - (0.1+0.56)$  в области микрорбарьеров обуславливает их принадлежность к классу медленных. Накачка неоднородного кристалла неравновесными носителями заряда (например, с помощью собственного света) до уровня, при котором существенно уменьшается высота барьеров, может привести к превращению медленных ЦПЭ в быстрые. Эффект фототрансформации кинетического типа ЦПЭ по-новому объясняет классическое явление уменьшения инерционности фотопроводников с ростом уровня неравновесного возбуждения.

в) Вклад множителя  $\exp(-\varphi/kT)$  в формирование величин  $s_i$  для уровней многозарядного центра различен. Поэтому следует ожидать, как это имело место в случае кристаллов ZnS [<sup>14</sup>], разницы в сечениях  $s_i$  этих состояний, трудно объяснимой с точки зрения лишь зарядового состояния центров.

Попытка объяснить фотоэлектрическую неактивность ЦПЭ с уровнями  $E_c - (0.1+0.56)$  эВ в широком интервале энергий фотонов в примесной области (см. раздел 2) на основе сдвига Франка—Кондона приводит к заключению о больших расхождениях между энергиями  $E_i$ ,  $E_0$  этих сравнительно неглубоких ЦПЭ. Видимо, их расположение вблизи ядер дислокаций приводит не только к малым

<sup>2</sup> В работе [<sup>13</sup>] представлены прямые экспериментальные доказательства влияния макрорбарьеров на кинетические особенности центров рекомбинации.

сечениям захвата электрона, но и к малым сечениям фотоионизации ( $s_p$ ) вследствие деформаций волновых функций и малых сил осцилляторов.

В максимуме ИПФ при  $h\nu_m \approx 0.59$  эВ (рис. 3) сечение фотоионизации центра с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ составляет  $s_p \approx 10^{-17}$  см<sup>2</sup>. Сравнительные оценки показывают, что для центра с уровнем  $E_c - 0.24$  эВ, принадлежащего к семейству фотоэлектрически неактивных ЦПЭ и в то же время имеющего параметры, близкие к параметрам фотоактивной ловушки с уровнем  $E_c - 0.22$  эВ (см. таблицу), сечение  $s_p$  аномально мало ( $< 10^{-20}$  см<sup>2</sup>).

**Выводы.** Предложена обобщенная модель ЦПЭ в ZnSe, допускающая связь многоуровневых фотоэлектрически неактивных медленных ЦПЭ, уровни которых расположены в интервале  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ, с ассоциатами общей природы, распределенными по межатомному расстоянию в области макронеоднородностей решетки кристалла (скорее всего, вблизи ядер дислокаций).

В рамках модели непротиворечиво объяснены многоуровневый характер, слабая воспроизводимость спектра медленных ЦПЭ, малые значения сечений захвата электрона  $s_p$ , быстрый рост величины сечения захвата с увеличением глубины залегания уровней  $E_i$  и др.

Принципиальный интерес представляет вывод работы о фотоэлектрической неактивности медленных ЦПЭ с уровнями  $E_c - (0.1 \div 0.56)$  эВ в кристаллах ZnSe. Распространение исследований ТСТ и ИПФ на родственные соединения ZnS, CdS, CdSe показывает, что и им свойственно наличие фотоэлектрически неактивных медленных ЦПЭ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. Н. Вертопрахов, Е. Б. Сальман. Термостимулированные токи в неорганических веществах, 330. Новосибирск (1979).
- [2] М. А. Ризаханов. ФТП, 9, 2002 (1975); 16, 699 (1982).
- [3] М. А. Ризаханов, Ф. С. Габибов. ФТТ, 13, 1324 (1979).
- [4] М. А. Ризаханов, Ю. Н. Эмиров, Н. А. Абилова. ФТП, 14, 1665 (1980).
- [5] М. А. Ризаханов, Е. М. Зобов. ФТП, 14, 2407 (1980); 23, 1219 (1989).
- [6] М. А. Ризаханов, М. М. Хамидов. Письма ЖТФ, 11, 561 (1985).
- [7] W. Hoogenstraaten. Phil. Res. Rep., 13, 515 (1958).
- [8] G. F. J. Garlik, A. P. Gibson. Proc. Phys. Soc. A, 60, 574 (1948).
- [9] М. А. Ризаханов. Изв. вузов СССР. Физика, вып. 1, 153 (1971).
- [10] М. А. Ризаханов. ФТТ, 31, вып. 11, 193 (1989).
- [11] А. П. Кульсрешта, В. А. Горюнов. ФТТ, 8, 1944 (1966).
- [12] D. V. Lang. J. Appl. Phys., 45, 3014 (1974).
- [13] М. А. Ризаханов, М. А. Магомедов, Х. А. Магомедов. ФТП, 16, 1584 (1982).
- [14] М. А. Ризаханов, М. М. Хамидов. ФТП, 13, 1518 (1979).

Редактор Л. В. Шаронова