

УДК 621.315.592

©1994 г.

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ CdS С ЗАДАНЫМИ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ОТКЛОНЕНИЯМИ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ

О.Ф.Вывенко, И.А.Давыдов, А.П.Одринский, В.А.Теплицкий

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Беларуси, 210023, Витебск, Беларусь  
(Получена 31 мая 1993 г. Принята к печати 30 сентября 1993 г.)

Методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (ФЭРС) изучены свойства глубоких уровней (ГУ) в высокочистых монокристаллах CdS, отличающихся друг от друга по величине отклонений от стехиометрического состава, что достигалось контролируемым изменением режимов технологического процесса выращивания из паровой фазы. Определены параметры наиболее интенсивно проявляющихся в спектрах ловушек как для электронов, так и для дырок, выявлены технологические условия получения кристаллов, состав которых наиболее близок к стехиометрическому для данного способа выращивания, а также подтверждена возможность использования феноменологической модели ФЭРС для описания фотоэлектрических процессов в высокоомном сульфиде кадмия.

В настоящее время для изучения дефектов и примесей, образующих глубокие уровни (ГУ) в запрещенной зоне полупроводника, развит ряд методов кинетической спектроскопии [1-4], базирующихся на измерении кинетики релаксации емкости  $p-n$ -перехода (барьера Шоттки) или тока через переход после кратковременного возбуждения электрическим или световым импульсом. В высокоомных полупроводниковых материалах, где создание переходов, а также воздействие на заселенность ГУ электрическим полем затруднены, наиболее эффективно используется фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия [5,6] (ФЭРС или в английской аббревиатуре PICTS — Photo-Induced Current Transient Spectroscopy). ФЭРС является весьма удобным экспрессным методом, позволяющим получить информацию о параметрах ГУ в процессе однократного сканирования по температуре, что выгодно отличает его от термостимулированной проводимости (ТСП). ФЭРС успешно применялась для исследования ГУ в полуизолирующих кристаллах GaAs [7-10] и InP [11,12], а также для анализа непрерывной плотности электронных состояний в запрещенной зоне  $\alpha$ -Si:H [13] и SIMOX [14]. Однако метод практически не использовался при

изучении свойств материалов  $A^{II}B^{VI}$ , перспективных для создания новых типов оптоэлектронных приборов, что требует знания механизмов генерации, захвата и рекомбинации неравновесных носителей заряда. Немногочисленные спектральные зависимости, полученные на высокоомных кристаллах  $CdS$  [15], имели весьма низкое разрешение, что не только затрудняло определение параметров ГУ, но и не позволило ответить на вопрос, является ли причиной этого наложение друг на друга сигналов от многочисленных ГУ в конкретных образцах  $CdS$ , используемых авторами [15], или реально протекающие в сульфиде кадмия фотоэлектрические процессы существенно отличаются от простой феноменологической модели ФЭРС, разработанной для полуизолирующих кристаллов  $GaAs$ .

В настоящей работе ФЭРС была применена для изучения свойств ГУ высокочистых монокристаллов  $CdS$ , отличающихся друг от друга по величине отклонений от стехиометрического состава, что достигалось контролируемым изменением режимов технологического процесса выращивания из паровой фазы. Полученные экспериментальные результаты позволили определить параметры наиболее интенсивно проявляющихся в спектрах ловушек как для электронов, так и для дырок, выявили технологические условия получения кристаллов, состав которых наиболее близок к стехиометрическому для данного способа выращивания, а также подтвердили возможность использования феноменологической модели ФЭРС для описания фотоэлектрических процессов в высокоомном сульфиде кадмия.

### Методика эксперимента

Высокоомные высокочистые монокристаллы  $CdS$  были выращены из паровой фазы на затравку без контакта со стенками ампулы [16]. С целью контроля и/или управления стехиометрическим составом в процессе роста соотношение парциальных давлений паров собственных компонент  $Cd$  и  $S$  на фронте кристаллизации задавалось путем поддержания при заданной температуре (25–400°C) резервуара с избыточной компонентой ( $S$ ) [17]. Такие условия обеспечивали выращивание кристаллов при различных значениях отношения парциальных давлений паров кадмия и серы  $F = P(S)/P(Cd)$  на фронте кристаллизации в пределах 0.05–7.0. Исследованная серия кристаллов была выращена в условиях фиксации всех технологических параметров, за исключением  $F$ . На рис. 1 приведено удельное сопротивление образцов в зависимости от технологического параметра  $F$  [17], где номерами  $N1-N4$  обозначены серии кристаллов, на которых проводились исследования в настоящей работе.

Блок-схема установки для измерений по методу ФЭРС приведена на рис. 2, а. Источником возбуждающего излучения (1) служил аргоновый лазер ЛГН-502, непрерывное излучение которого ( $\lambda = 0.488$  мкм) прерывалось техническим модулятором (2) с частотой 5–10 Гц при отношении длительностей светового интервала к темновому 1:8. На освещаемой (лицевой) поверхности кристаллов [грань (0001), кадмиевая] после механической полировки и химического травления (состав полирующего травителя: 11 г  $CrO_3$ ; 6 мл  $HCl$ ; 5 мл  $H_2O$ ) в плавлении индия формировались два омических контакта. На отдельных кри-

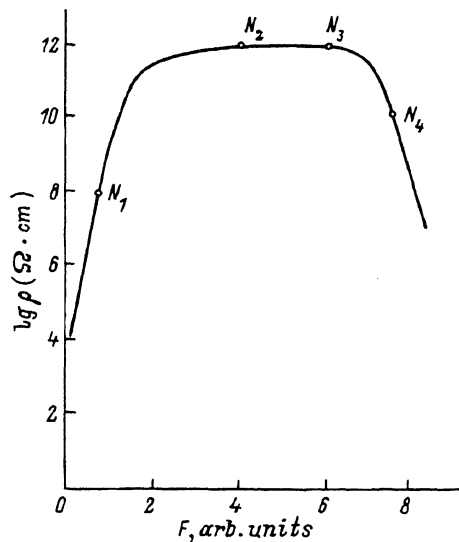


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления монокристаллов CdS от соотношения парциальных давлений паров компонент  $F = P(S)/P(Cd)$  в процессе роста.

сталлах для определения типа носителей, захватываемых на ловушки, дополнительно формировались контакты на темновой (обратной) стороне кристалла, а на освещаемую площадку между контактами на лицевой поверхности испарением в вакууме наносился полупрозрачный слой индия. Исследуемый образец закреплялся на массивном медном держателе вакуумного азотного криостата (3), резистивный нагреватель которого обеспечивал скорость нагрева 3 К/мин.

Сигнал фотоотклика образца на импульсное световое возбуждение выделялся на сопротивлении нагрузки  $R_N$  и, после усиления широкополосным усилителем (4) УПИ-2, поступал на вход 12-разрядного АЦП (7) и далее в микро-ЭВМ (8) ДВК-3. На другие каналы АЦП поступали сигналы от датчика, контролирующего температуру образца, и импульсы синхронизации. Непосредственно в процессе термоскани-

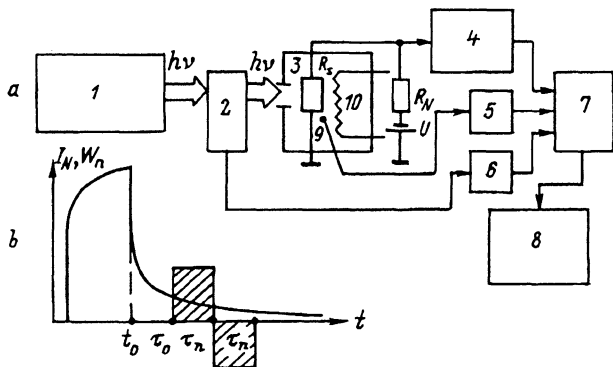


Рис. 2.

*a* — блок-схема установки для измерений по методу ФЭРС. 1 — источник света, 2 — модулятор света, 3 — прокачаный азотный криостат, 4 — широкополосный усилитель, 5 — усилитель сигнала с датчика температуры (9) образца, 6 — усилитель импульсов синхронизации измерений, 7 — АЦП, 8 — микро-ЭВМ ДВК-3, 10 — резистивный нагреватель.  $P_n = \int_{t_0}^{\infty} I_N(t)W_n(t)dt$ . *b* — кинетика фототока  $I$  и вид весовой функции  $W_n$  для ее математической обработки с целью получения спектра ФЭРС —  $P_n(T)$ .

рования через каждые 0.5 К производилось накопление и усреднение кинетики релаксации фототока (20–30 реализаций) и вычисление значений сигнала ФЭРС —  $P_n$ , где  $n = 1-8$ , представляющего собой свертку медленного участка кинетики релаксации фототока с набором весовых функций  $W_n$ . На рис. 2, *b* приведена кинетика фототока  $I_N(t)$  и вид весовой функции  $W_n(t)$ .

На магнитный диск для хранения и дальнейшей обработки записывалось 8 спектров ФЭРС. Максимальное количество точек на кинетике фототока, запоминаемых микро-ЭВМ, составляло 1500. Минимальное расстояние между двумя точками (время преобразования АЦП) — 90 мкс. Наименьшая длина импульса  $\tau_1 = 0.27$  мс (рис. 2, *b*), что соответствует темпу термоэмиссии  $e_{nt} = 4069 \text{ с}^{-1}$ , а наибольшая  $\tau_8 = 27$  мс ( $e_{nt} = 40.69 \text{ с}^{-1}$ ). Таким образом, параметры ГУ определялись путем построения прямых Аррениуса в диапазоне 2 порядков величины  $e_{nt}$ .

### Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены спектры ФЭРС описанных выше монокристаллов CdS для  $\tau_3 = 0.76$  мс. Образцы  $N_1$  (удельное сопротивление  $\rho = 10^8$  Ом·см) характеризуются присутствием одной интенсивной линии  $A_1$  в спектре, проявляющейся в диапазоне температур 80–120 К. При более высоких температурах величина сигнала ФЭРС быстро спадает до уровня шумов.

Увеличение давления паров серы в процессе роста первоначально приводит к значительному возрастанию удельного сопротивления

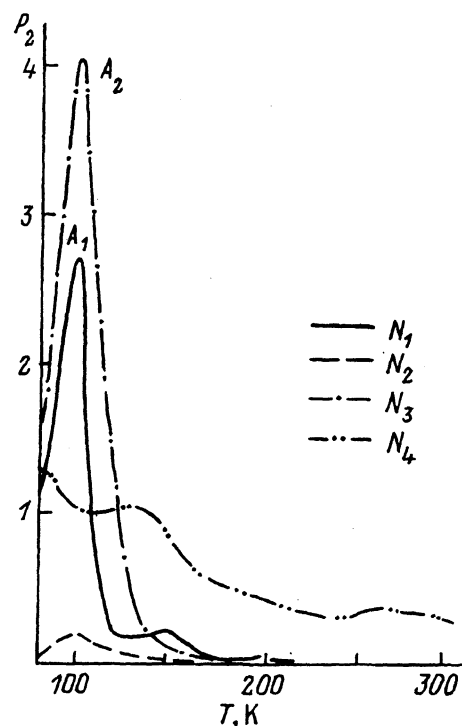


Рис. 3. Спектры ФЭРС серий ( $N_1-N_4$ ) монокристаллов CdS, измеренные при  $\tau_3 = 0.76$  мс.

кристалла ( $N_2$ ,  $\rho = 10^{12}$  Ом·см). Одновременное существенное уменьшение (более чем на порядок) амплитуды сигнала в спектре ФЭРС позволяет предположить, что увеличение  $\rho$  связано не с интенсивным процессом самокомпенсации, что приводило бы к генерации большого количества ГУ, регистрируемых методом ФЭРС, а с приближением состава выращенного кристалла к стехиометрическому. Дальнейшее увеличение параметра  $F$  (образцы  $N_3$ ) практически не приводит к росту удельного сопротивления, в то время, как сильно повышается плотность ловушек, регистрируемых в диапазоне температур 80–120 К. При очень больших  $F$  (кристалл  $N_4$ ) удельное сопротивление вновь падает ( $\rho = 10^{10}$  Ом·см), а спектр ФЭРС приобретает «размытую, бесструктурную» форму с большой величиной амплитуды сигналов практически во всем рассматриваемом диапазоне температур 80–300 К.

Таким образом, для большинства исследуемых кристаллов, за исключением области аномального падения при  $F > 7$ , в спектрах ФЭРС доминирует одна четкая линия, максимум которой плавно смещается при изменении величины  $\tau_n$ , что дает возможность определить параметры дефекта [ $E_t$  — энергетическое положение,  $K_{n(p)}$  — сечение захвата электрона (дырки)] путем построения прямой Аррениуса. Эти результаты существенно отличаются от приведенных в [15] ФЭРС спектров для высокоомных монокристаллов CdS  $n$ -типа, в которых структура спектра была выражена слабо, широко и весьма интенсивные линии от значительного числа (8–9) ГУ накладывались друг на друга, что затрудняло процесс определения их параметров.

В спектрах ФЭРС кристаллов  $N_1$  и  $N_3$  максимум расположен в одном и том же температурном диапазоне 80–120 К. Однако построение графиков Аррениуса для этих кристаллов позволило установить, что данные максимумы соответствуют различным ГУ со следующими параметрами  $A_2$ :  $E_t = 0.066 \pm 0.007$  эВ при сечении захвата  $3 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup> для кристаллов  $N_3$ , выращенных при  $F = 6.0$ , и  $A_1$ :  $E_t = 0.114 \pm 0.007$  эВ при сечении захвата  $3.5 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> для кристаллов  $N_1$  с  $F = 0.64$ . Для определения знака носителей, захватываемых на ловушку, были проведены измерения спектров ФЭРС с использованием сэндвич-конфигурации электродов при различных полярностях приложенного к образцу напряжения [18], когда от освещаемого, полупрозрачного электрода в глубь кристалла инжектируются преимущественно носители одного знака. Установлено, что линия  $A_1$  в спектрах кристаллов  $N_1$  существенно возрастает при приложении положительного потенциала к освещаемому электроду, т.е. доминирующий ГУ захватывает преимущественно дырки. Полностью противоположный результат получен на кристаллах  $N_3$ , где глубокий центр, ответственный за максимум  $A_2$ , является ловушкой для электронов. Измерения знака термоэдс методом термозонда на исследуемых кристаллах показали, что все они обладают проводимостью  $n$ -типа. Следовательно, в температурном диапазоне 80–120 К в кристаллах  $N_1$  регистрируется ловушка неосновных, а в кристаллах  $N_3$  — основных носителей заряда.

На кристаллах  $N_3$ , на которых регистрируется ловушка основных носителей, была исследована зависимость стационарного фототока от температуры (рис. 4). Если интерпретировать данную зависимость в рамках трехуровневой модели, содержащей ловушку основных носителей, а также центры быстрой и медленной рекомбинации [19], то уча-

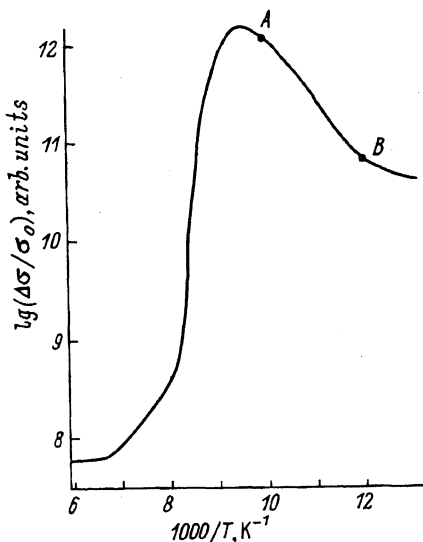


Рис. 4. Зависимость стационарного фототока от температуры кристаллов  $N_3$ .

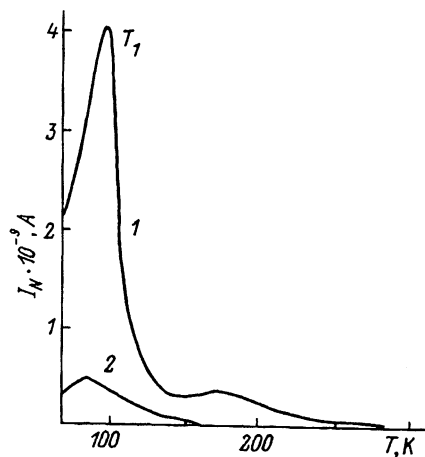


Рис. 5. Спектры ТСП:

- 1 — для кристаллов  $N_1$ ,  
2 — для кристаллов  $N_4$ .

сток термоактивации фототока  $A-B$  определяется превышением вероятности термоэмиссии носителей, захваченных на ловушку, над захватом. Температурный диапазон (80–110 K), в котором зарегистрирован участок термоактивации фототока, хорошо коррелирует с областью спектра ФЭРС, где доминирует ловушка  $A_2$ . По энергии термоактивации фототока  $E_a$  можно оценить энергетическое положение ловушки основных носителей [19] —  $E_t = 2 \cdot E_a \approx 0.075$  эВ, что удовлетворительно согласуется с результатами ФЭРС измерений ( $E_t = 0.066$  эВ).

Как отмечалось выше, амплитуда сигналов в спектре ФЭРС для кристаллов  $N_2$  была очень малой во всем рассматриваемом диапазоне температур, что свидетельствует об их высокой чистоте и малом содержании нестехиометрических и структурных дефектов. Тем не менее в области  $T = 80-120$  K был зарегистрирован очень слабый максимум, хотя малое отношение сигнал/шум не позволило определить параметры ГУ и идентифицировать его как  $A_1$ , либо  $A_2$ , либо их суперпозицию. Уровню шумов в рассматриваемом случае соответствовала концентрация ГУ  $N_t \lesssim 10^{11}$  см $^{-3}$ .

Бесструктурный спектр ФЭРС с широкими максимумами и большими величинами сигналов во всей исследуемой температурной области, обнаруженный на кристаллах  $N_4$ , может свидетельствовать либо о значительном увеличении плотности ГУ в запрещенной зоне, распределение которых по энергии приобретает характер квазинепрерывного, либо о том, что в кристалле преобладает другой тип процессов захвата и рекомбинации, к которым простая феноменологическая модель ФЭРС [15] становится неприменимой.

В спектрах ТСП, измеренных на кристаллах  $N_4$  (рис. 5, кривая 1), зарегистрирован сигнал от единственного дискретного ГУ  $T_1$ , что позволяет отвергнуть предположение о высокой плотности квазинепрерывных электронных состояний в объеме данного материала. При ис-

пользовании возбуждающего излучения с энергией квантов, превосходящей ширину запрещенной зоны CdS ( $\lambda = 0.488$  нм), когда поглощение происходит в узком приповерхностном слое, а подвижность свободных носителей мала, бесструктурность спектра ФЭРС может быть связана с сильным слиянием поверхности. Наличие высокой плотности поверхностных электронных состояний, имеющих, как правило, квазинепрерывное распределение по энергии, может существенно сказываться на кинетике фотоэлектрических процессов либо посредством захвата носителей заряда (высокая плотность поверхностных ловушек), либо путем увеличения времени жизни носителей (высокая плотность центров медленной рекомбинации на поверхности). По сдвигу максимума на кривой ТСП при варьировании скорости нагрева кристалла было определено энергетическое положение доминирующей в спектре ловушки  $T_1$   $E_{T_1} \approx 0.11$  эВ, что позволяет идентифицировать ее с центром  $A_1$  в кристаллах  $N_1$ . Концентрация ГУ  $T_1$  в кристаллах  $N_4$  по данным ТСП составляет  $N_{A_1} \approx 4 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. В спектрах ТСП, измеренных на кристаллах  $N_1$  (рис. 5, кривая 2), также обнаружен максимум, соответствующий центру  $A_1$  ( $T_1$ ), однако его интенсивность существенно ниже, и концентрация составляет  $N_{T_1} \approx 5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>.

Поскольку в силу одинаковых условий приготовления кристаллы должны обладать близкими наборами примесных атомов, значительные различия в спектрах кристаллов, выращенных при различных значениях технологического параметра  $F$ , вероятно, связаны с изменениями структуры собственных нестехиометрических дефектов CdS либо с перестройкой комплексов на их основе.

Собственный донорный дефект с энергией термической ионизации 0.06 эВ наблюдался в CdS в ряде работ по ТСП [20-23] и обычно связывался авторами с межузельным кадмием  $Cd_i$ . Малое сечение захвата для мелкого донора наблюдалось в работе [24], где  $Cd_i$  входил в состав комплекса дефектов, и малая величина сечения захвата объяснялась наличием потенциального барьера из-за отрицательного заряда соседнего атома.

Из акцепторных центров, известных из литературы и связанных с собственными дефектами монокристаллов CdS, наиболее близкие параметры к обнаруженным в настоящей работе имеет ГУ, приписываемый межузельной сере, с энергией термической активации 0.17 эВ [25].

Таким образом, исследование методом ФЭРС серии монокристаллов CdS, выращенных из паровой фазы при различных значениях отношения парциальных давлений паров исходных компонент  $F = P(S)/P(Cd)$ , подтвердило сильное влияние данного параметра на фотоэлектрические свойства и структуру собственных нестехиометрических дефектов материала. Минимальное количество центров захвата свободных носителей заряда ( $N_t \lesssim 3 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>) и наиболее быстрые кинетики нарастания и спада фотоотклика ( $\tau < 10^{-4}$  с) наблюдались в кристаллах, выращенных при  $F$ , близких к 4. Полученные экспериментальные результаты позволили определить энергетические и кинетические параметры доминирующих ловушек в исследуемых материалах, определить тип захватываемых на них носителей. Показано, что простая феноменологическая модель дискретных, невзаимодействующих друг с другом ловушек в условиях быстрой линейной рекомбинации, минимизирующей перезахват, положенная в основу ме-

тогда ФЭРС, является приемлемой для описания фотоэлектрических процессов в высокоомном высокочистом сульфиде кадмия, а следовательно, при соответствующем выборе условий проведения эксперимента ФЭРС может служить экспрессным методом изучения ГУ в данных монокристаллах.

### Список литературы

- [1] D.V. Lang. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023 (1974).
- [2] P.M. Petroff, D.V. Lang. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 60 (1977).
- [3] R. Brunwin, B. Hamilton, P. Jordan, A.R. Peaker. *Electron. Lett.*, **15**, 349 (1979).
- [4] B.W. Wessels. *J. Appl. Phys.*, **47**, 1131 (1976).
- [5] Ch. Hurter, M. Boulon, A. Mitonnear, D. Bois. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 821 (1978).
- [6] G.M. Martin, D. Bois. In: *Top. Conf. Charact. Techn. Seafle, Electrochem. Soc.*, **78**, 32 (1978).
- [7] Э.М. Омеляновский, А.Я. Поляков, Н.С. Рытов, В.И. Райхштейн. *ФТП*, **20**, 1428 (1986).
- [8] А.В. Марков, Э.М. Омеляновский, В.Б. Освенский, А.Я. Поляков, И.А. Ковальчук, В.И. Райхштейн, М.В. Тишкин. *ФТП*, **22**, 44 (1988).
- [9] C.C. Tin, C.K. Teh, F.L. Weichman. *J. Appl. Phys.*, **62**, 2329 (1987).
- [10] S.R. Blight, N. Thomas. *J. Appl. Phys.*, **65**, 215 (1989).
- [11] K. Jin, A. Rhee, P.K. Bhattacharya. *J. Appl. Phys.*, **56**, 4247 (1982).
- [12] В.П. Кузнецов, Э.М. Омеляновский, А.Я. Поляков, В.А. Фридман, Г.В. Шепкина. *ФТП*, **19**, 735 (1985).
- [13] Л.А. Балагуров, Э.М. Омеляновский, Т.Н. Пинскер, К.К. Примбетов, Д.П. Уткин-Эдин. *ФТП*, **22**, 155 (1988).
- [14] G. Papaioannou, V. Joannou-Sougleridis, S. Cristoloveanu, C. Jaussaud. *J. Appl. Phys.*, **65**, 3725 (1989).
- [15] O. Yoshie, M. Kamihara. *Japan. J. Appl. Phys.*, **22**, 621 (1983).
- [16] Е.В. Марков, А.А. Давыдов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **11**, 1755 (1975).
- [17] О.В. Богданкевич, Н.Н. Костин, Е.М. Красавина, И.В. Крюкова, Е.В. Марков, Е.В. Матвеевко, В.А. Теплицкий. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **23**, 1618 (1987).
- [18] J.C. Balland, J.P. Zielinger, C. Nogueta, M. Tapiero. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **19**, 57 (1986).
- [19] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев* (1981).
- [20] E.A. Niekish. *Proc. Int. Conf. Semicond. Phys.*, 1064. Prague (1960).
- [21] J. Woods, K.H. Nicholas. *J. Appl. Phys.*, **15**, 1361 (1964).
- [22] И.Б. Ермолович, В.В. Горбунов, И.Д. Конозенко. *ФТП*, **11**, 1812 (1977).
- [23] R.H. Bube. *J. Chem. Phys.*, **23**, 18 (1955).
- [24] Н.С. Богданюк, А.П. Галушка, С.С. Остапенко, М.К. Шейнкман. *ФТП*, **18**, 305 (1984).
- [25] В.А. Kulp, R.H. Kelley. *J. Appl. Phys.*, **31**, 1057 (1960).

Редактор В.В. Чалдышев