

РОЛЬ ОБЪЕМНЫХ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В ФОРМИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ФОТОЭДС В НИЗКООМНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnSe

Давыдов И. А., Страхов Л. П., Целищев С. Л.

Методом спектроскопии поверхностной фотоэдс (ПФЭ) и фотопроводимости (ФП) исследованы низкоомные монокристаллы ZnSe, выращенные из расплава при повышенном давлении паров Zn. В области примесного поглощения полупроводника (1.3—2.0 эВ) обнаружен новый тип инверсии ПФЭ, который, несмотря на сильную поверхностную чувствительность, не связан с прямым фотостимулированным перезарядом поверхностных электронных состояний (ПЭС). Данный эффект формируется в результате фотовозбуждения объемных глубоких уровней (ГУ) и захвата части неравновесных носителей из зоны проводимости на ПЭС. Используя экспериментально определенные параметры области пространственного заряда (ОПЗ) и ГУ исследуемых кристаллов, провели численные расчеты амплитуды и люксвольтовых зависимостей стационарной примесной ПФЭ, которые подтвердили существование такого механизма инверсии ПФЭ. Показано, что резкое возрастание положительной примесной ПФЭ в спектральной области 2.0—2.6 эВ связано с двойными оптическими и/или фототермическими переходами, приводящими к появлению свободных дырок в валентной зоне, с их последующей аккумуляцией в ОПЗ и/или захватом на ПЭС.

Для исследования электронной структуры приповерхностного слоя полупроводников широко используется метод спектроскопии поверхностной фотоэдс (ПФЭ) [1-4], где ПФЭ определяется как изменение поверхностного электростатического потенциала под действием света. В настоящее время известны следующие механизмы образования ПФЭ при оптическом возбуждении дефектов и примесей (рассматривается полупроводник *n*-типа с барьером Шоттки у поверхности).

1. Положительная ПФЭ, соответствующая уменьшению приповерхностного потенциального барьера, возникает в результате [8]: а) фотоопустошения поверхностных электронных состояний (ПЭС) (переход электрона с ПЭС в зону проводимости); б) фотовозбуждения основных носителей в зону проводимости с объемных глубоких уровней (ГУ); в) генерации неосновных носителей (переход электронов из валентной зоны на примесные уровни) и захвата их на ПЭС или аккумуляции в области пространственного заряда (ОПЗ).

2. Эффект инверсии ПФЭ, т. е. увеличение приповерхностного барьера при освещении, может быть связан со следующими процессами: а) фотостимулированным переходом электронов из валентной зоны на ПЭС [8]; б) сложным оптическим возбуждением объемных ГУ, приводящим к возникновению отрицательной фотопроводимости (ФП) [6].

Разделение вкладов от различных механизмов ПФЭ, образующих ее суммарную величину, является сложной экспериментальной задачей. Для ее решения часто используют дополнительные измерения ФП, оптического поглощения, а также учитывают влияние обработки поверхности на ПФЭ.

В настоящей работе методом спектроскопии ПФЭ исследованы низкоомные *n*-типа монокристаллы ZnSe. В области их примесного поглощения обнаружен новый тип инверсионной ПФЭ, отличительной чертой механизма формирования которой является одновременное участие в процессе фотостимулированного

изменения приповерхностного потенциального барьера как объемных ГУ, так и ПЭС. На основе простой модели ОПЗ полупроводника проведены расчеты величин и знака ПФЭ, которые позволили не только уточнить механизм фотостимулированного перераспределения заряда между ПЭС и ГУ, но и определить основные параметры возбуждаемых светом объемных глубоких центров.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы ZnSe *n*-типа с концентрацией основных носителей $n=3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ были выращены методом Бриджмена при избыточном давлении паров Zn. Омические контакты изготавливались вплавлением In на свежепротравленную в водном растворе ($\text{HCl} + \text{CrO}_3$) поверхность монокристаллов с последующим отжигом их в газообразном водороде в течение 15—30 мин при температуре 280—310 °С. Омичность контактов проверялась путем измерения вольт-амперных характеристик. Спектральные зависимости ПФЭ исследовались при постоянном освещении двухконденсаторным методом [7]. ФП измерялась на постоянном токе с помощью мостовой схемы. Источником возбуждения в обоих случаях служила ксеноновая лампа ДКСШ-500 с монохроматором УМ-2 и набором полосовых светофильтров. Все спектральные зависимости измерялись в вакууме 10^{-3} тор при комнатной температуре и постоянной интенсивности света на выходе монохроматора, которая контролировалась с помощью калиброванного термоэлемента РТН и нановольтамперметра Р-341.

2. Результаты исследования спектральных зависимостей ПФЭ и ФП

На рис. 1 приведены спектральные зависимости ПФЭ (1) и ФП (2) монокристаллов ZnSe, поверхность которых химически травилась в растворе $\text{HCl} + \text{CrO}_3$. Знак ПФЭ в области собственного поглощения полупроводника ($h\nu > E_g = 2.7 \text{ эВ}$ — ширины запрещенной зоны ZnSe при 300 К) и ее зависимость от интенсивности возбуждающего света указывают на то, что поверхность данных монокристаллов заряжена отрицательно, величина приповерхностного барьера близка к $V_s \approx 0.5 \text{ эВ}$. Поскольку исследуемые кристаллы имеют *n*-тип проводимости, у поверхности существует слой, обедненный основными носителями заряда.

При энергиях квантов $h\nu = 1.3\text{—}2.0 \text{ эВ}$ наблюдается инверсионная ПФЭ. Данный эффект образуется за счет увеличения приповерхностного барьера, а не в результате изменения барьера при контакте, либо локального барьера в объеме полупроводника, так как исследуемые кристаллы были однородными, а контакты к ним — омическими.

В описываемом случае инверсия ПФЭ не может быть связана с фотостимулированными переходами электронов из валентной зоны на ПЭС. В исследуемых кристаллах равновесный уровень Ферми E_F в объеме лежит очень близко к дну зоны проводимости E_c ($\sim 0.02 \text{ эВ}$). Соответственно у поверхности $E_c - E_F \approx 0.5 \text{ эВ}$. Если, как указывалось выше, инверсионная ПФЭ возбуждается квантами света $h\nu = 1.3\text{—}2.0 \text{ эВ}$, то ПЭС должны находиться существенно ($0.9\text{—}0.2 \text{ эВ}$) ниже уровня Ферми у поверхности полупроводника. В неосвещенном состоянии такие ПЭС заполнены и фотостимулированные переходы электронов из валентной зоны на них не должны происходить.

Существование дырок на ПЭС, лежащих существенно ниже E_F , при отсутствии светового возбуждения возможно лишь в случае, когда поверхность квазиизолирована от объема. Тогда фотозаселение ПЭС электронами приводит к новому квазиравновесному состоянию, и возврат к первоначальному (темновому) значению приповерхностного потенциала после выключения освещения а, следовательно, и релаксация ПФЭ должны происходить за очень длительный про-

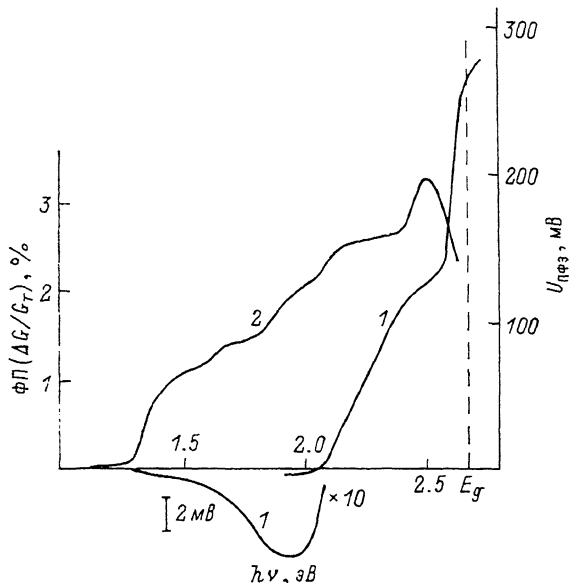


Рис. 1. Спектральные зависимости ПФЭ (1) и ФП (2) в низкоомных монокристаллах ZnSe с химически травленной поверхностью.

межутков времени (единицы и десятки часов [3, 5]). Для исследуемых кристаллов ZnSe поверхностный потенциал после выключения света достигает своего темнового (равновесного) значения за сравнительно короткое время (десятки секунд), откуда следует, что ПЭС в неосвещенном состоянии находятся в равновесии с объемом.

Во всей исследуемой спектральной области монокристаллы ZnSe характеризуются положительной ФП (рис. 1). Следовательно, увеличение приповерхностного барьера при освещении полупроводника квантами с энергиями 1.3—2.0 эВ не связано с фотостимулированным уменьшением концентрации свободных носителей заряда в объеме полупроводника (т. е. с отрицательной ФП).

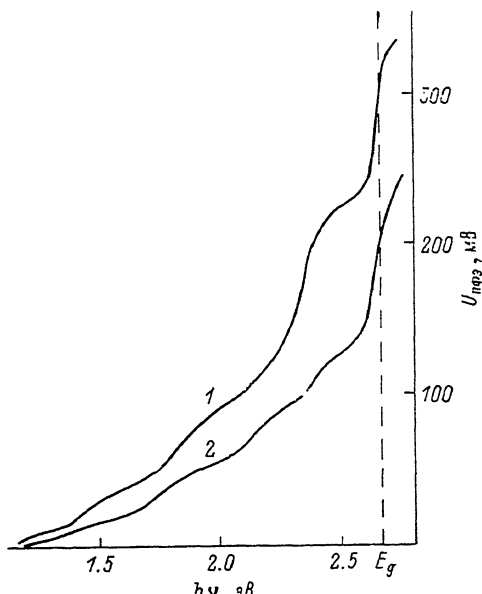
В спектроскопии ПФЭ для выяснения механизмов образования ПФЭ наряду с дополнительными измерениями ФП обычно исследуют зависимость от состояния поверхности величины, кинетики и формы спектра ПФЭ. С этой целью в настоящей работе проводилось три различных вида обработки поверхности ZnSe.

Во-первых, химическое травление в водном растворе $\text{HCl} + \text{CrO}_3$. Такая процедура широко применяется в полупроводниках $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ для улучшения качества поверхности и удаления сильно нарушенного поверхностного слоя материала, образующегося при механической полировке.

Во-вторых, кристаллы ZnSe помещались в вакуумную камеру и их поверхность подвергалась бомбардировке ионами аргона (1 кэВ, 50 мкА, 5 мин). Такая обработка поверхности полупроводников обычно приводит к значительным изменениям в спектрах ПФЭ. Это связано с сильным нарушением стехиометрического состава приповерхностной области при аргоном травлении. В частности, у кристаллов CdS и CdSe наблюдается обогащение поверхности атомами S и Se, в результате чего появляются новые типы ПЭС [8, 9].

В-третьих, проводилось фотохимическое травление поверхности монокристаллов ZnSe в водном растворе $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ при освещении «белым» светом лампы накаливания (140 Вт) в течение 60 с. При таком процессе в противоположность бомбардировке ионами аргона улучшается морфология поверхности,

Рис. 2. Спектральные зависимости ПФЭ в низкоомных кристаллах ZnSe с фотохимически травленной (2) и обработанной ионами аргона (1) поверхностями.



уменьшаются скорость поверхностной рекомбинации и плотность ПЭС, изменяется их заселенность [10, 11]. В результате возможно уменьшение величины приповерхностного барьера, а также изменение спектральной зависимости ПФЭ.

Обнаруженный в настоящей работе эффект инверсии ПФЭ в ZnSe является поверхностно-чувствительным. После бомбардировки поверхности ионами аргона либо после фотохимического травления в растворе $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (рис. 2) отрицательная ПФЭ в спектре исчезает. Однако эффект инверсии восстанавливается,

если вновь провести химическое травление ($\text{HCl} + \text{CrO}_3$) поверхности. То, что эффект инверсии исчезает как при увеличении ($V_s \approx 0.6$ эВ, обработка ионами аргона), так и при уменьшении приповерхностного барьера ($V_s \approx 0.3$ эВ, фотохимическое травление) по сравнению с его величиной $V_s \approx 0.5$ эВ после химического травления поверхности монокристаллов ZnSe, подтверждает, что инверсионная ПФЭ не является результатом суммарного изменения величин барьеров у «свободной» и «приконтактной» поверхностей.

В области примесного поглощения ZnSe особенности спектров ПФЭ, измененных после обработки образцов ионами аргона или фотохимического травления, т. е. спектры, где нет инверсионной ПФЭ, качественно коррелируют с особенностями спектральной зависимости ФП (рис. 1, 2). Такая корреляция позволяет связать механизм возникновения данных примесных сигналов ФП и ПФЭ с процессами фотовозбуждения ГУ в объеме полупроводника. Энергетические пороги особенностей примесной ПФЭ совпадают во всех спектрах независимо от знака ПФЭ и типа обработки поверхности. Следовательно, инверсионная ПФЭ также определяется процессами фотовозбуждения не ПЭС, а ГУ в ОПЗ полупроводника.

Сильная зависимость инверсионной ПФЭ от состояния поверхности монокристалла ZnSe позволяет предположить, что в ее формирование вносит вклад перезаряд ПЭС, но не посредством фотовозбуждения, а в результате захвата неравновесных носителей заряда из разрешенных зон полупроводника.

Таким образом, при освещении монокристаллов ZnSe светом из области поглощения объемных дефектов (1.3—2.0 эВ) происходит перераспределение заряда между ПЭС и ГУ в ОПЗ полупроводника, приводящее к увеличению приповерхностного потенциального барьера, т. е. возникновению инверсионной ПФЭ.

Отметим, что в литературе эффект инверсии связывают в основном с прямым фотостимулированным перезарядом ПЭС [5, 12—14], используя его для определения параметров поверхностных центров. Приведенные выше результаты позволяют утверждать, что существуют механизмы генерации отрицательной ПФЭ, обусловленные фотовозбуждением ГУ в ОПЗ полупроводника, причем эффект обладает ярко выраженной поверхностной чувствительностью. Следовательно, инверсия ПФЭ далеко не всегда способна давать непосредственную ин-

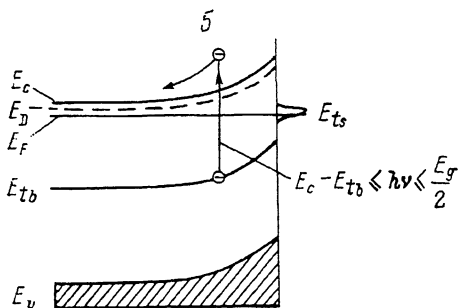
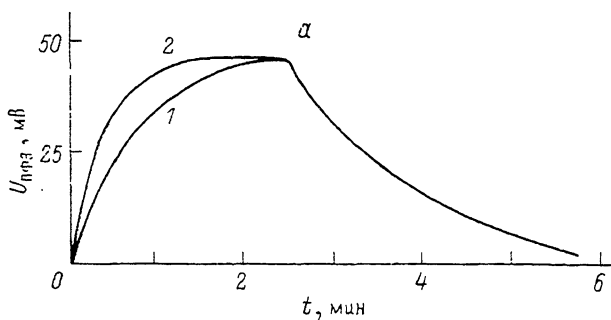


Рис. 3. Экспериментальные кинетики нарастания и спада ПФЭ в области примесного (1) и собственного (2) поглощения ZnSe (λ), эВ: 1 — 2.3, 2 — 2.8.

Модель ОПЗ низкоомного монокристалла ZnSe (б).

формацию о параметрах ПЭС. Необходимо проводить детальный анализ образования данного эффекта, учитывая все возможные механизмы в каждом конкретном случае.

3. Примесная положительная ПФЭ как результат двойных оптических переходов

В спектральных зависимостях ПФЭ для химически травленной поверхности ZnSe (рис. 1) в области 2.0—2.1 эВ наблюдаются изменение знака ПФЭ и резкое возрастание положительной фотоэдс, несмотря на то что значительного изменения ФП не происходит. Причиной этого явления могут быть фотогенерация дырок в валентной зоне и захват их на ПЭС и/или аккумуляция в ОПЗ, поскольку величина приповерхностного барьера очень чувствительна к концентрации неосновных носителей [3]. Для исследуемых монокристаллов ZnSe, у которых уровень Ферми при комнатной температуре лежит ниже дна зоны проводимости на 0.02 эВ, возможность возбуждения электронов из валентной зоны на примесные уровни существует лишь для двойных оптических и/или фото-термических переходов [15].

Участие таких переходов в образовании положительной примесной ПФЭ при $h\nu = 2.1\text{—}2.5$ эВ в исследуемых монокристаллах ZnSe подтверждают следующие эксперименты. Путем уменьшения интенсивности освещения достигалась одинаковая величина стационарной ПФЭ в различных точках спектра от 2.1 ($h\nu < E_g$) до 2.8 эВ ($h\nu > E_g$). Во всех этих точках записывалась кинетика релаксации потенциала поверхности к своему темновому значению. Она оказалась идентичной как в примесной, так и в собственной областях спектра (рис. 3, а). Следовательно, после выключения фотовозбуждения из области примесного поглощения полупроводника релаксация приповерхностно-

стного барьера к своему темновому значению происходит путем рекомбинации электронно-дырочных пар, как и в случае зона-зонной генерации при $h\nu > E_g$. Очевидно, что возникновение электронно-дырочных пар при освещении квантами с энергией $h\nu < E_g$ есть результат двойных оптических и (или) фототермических переходов.

4. Модель ОПЗ кристалла и результаты численного расчета ПФЭ

Для подтверждения изложенных выше представлений о механизме фотоэлектрических процессов в ОПЗ монокристаллов ZnSe в настоящей работе был выполнен расчет величин и знака стационарной ПФЭ с использованием теории Гаррета и Брэттена [16] и рекомбинационной статистики Шокли—Рида [17].

Основные предположения простой модели ОПЗ для проведения расчета соответствовали следующим экспериментальным условиям.

1. Широкозонный низкоомный полупроводник n -типа с обширной областью обеднения носителями заряда у поверхности (рис. 3, б) находится в термодинамическом равновесии перед началом освещения.

2. Концентрация свободных дырок в валентной зоне пренебрежимо мала как в темноте, так и при фотовозбуждении, вызывающем ПФЭ (т. е. $h\nu < E_g/2$).

3. Свет стимулирует электронные переходы с объемного ГУ донорного типа E_{ib} в зону проводимости. Часть свободных электронов может быть захвачена на дискретный поверхностный уровень E_{it} . Величина ПФЭ определяется результатом перераспределения заряда между ПЭС и ГУ в ОПЗ.

4. Длительность освещения достаточна для достижения стационарного состояния ПФЭ.

Пространственный заряд в ОПЗ образуется за счет полностью ионизованных мелких донорных уровней, глубокого примесного уровня E_{ib} , лежащего ниже уровня Ферми в объеме полупроводника, и свободных электронов. Уравнение Пуассона записывается следующим образом:

$$\frac{d^2V^*}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon\epsilon_0} (N_m + p_i^* + n^*), \quad (1)$$

где ϵ (ϵ_0) — диэлектрическая проницаемость полупроводника (вакуума); N_m — концентрация мелких донорных уровней; p_i^* — концентрация дырок на уровне E_{ib} ; n^* — концентрация свободных электронов в зоне проводимости; q — заряд электрона; V^* — электростатический потенциал, меняющийся только вдоль координаты x перпендикулярно поверхности; индекс «*» («о») соответствует освещенному (темновому) стационарному состоянию.

Так как длительность освещения достаточна для достижения стационарного состояния, для изолированного полупроводника из условия диффузионно-дрейфового равновесия получим

$$n^* = n_b^* \exp(v^*), \quad (2)$$

где $v = \frac{qV^*}{kT}$ — безразмерный электростатический потенциал, n_b^* — неравновесная концентрация свободных электронов в объеме, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Согласно генерационно-рекомбинационной статистике Шокли и Рида, на расстоянии x от поверхности уравнение баланса для ГУ E_{ib} можно записать в виде

$$I\sigma_n^n n_i^* + K_n n_i^* n_1 - K_n n^* p_i^* = 0, \quad (3)$$

где I — количество падающих квантов с энергией $h\nu$ в единицу времени и на единичную площадь; σ_n^n — сечение фотоионизации электронов с объемного уровня; K_n — сечение захвата электрона уровнем E_{ib} , умноженное на тепловую

скорость электрона; n_i — концентрация электронов, захваченных на E_{ib} ; $n_1 = N_c \exp [-(E_c - E_{ib})/kT]$ — термоэмиссионная постоянная; N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости; E_c — энергетический уровень дна зоны проводимости.

Отрицательный заряд поверхностного уровня E_{is} равен

$$Q'_{ss} = -qn_{ss}, \quad (4)$$

где n_{ss} — концентрация электронов на данном ПЭС (Q'_{ss} не обязательно равен полному поверхностному заряду Q_{ss} , но предполагается, что только E_{is} может захватывать электроны из зоны проводимости и приводить к изменению Q_{ss}).

Уравнение баланса для оптически неактивного поверхностного уровня E_{is} запишем в виде

$$K_{ns} n_{ss}^* n_{1s} - K_{ns} n_s^* p_{ss}^* = 0, \quad (5)$$

$$K_{ns} n_s^0 n_{1s} - K_{ns} n_s^0 p_{ss}^0 = 0, \quad (5a)$$

где K_{ns} — сечение захвата электрона уровнем E_{is} , умноженное на тепловую скорость электрона; n_s^* , n_s^0 — концентрация свободных электронов вблизи поверхности при освещении и в темноте соответственно; n_{ss}^* (p_{ss}^*), n_{ss}^0 (p_{ss}^0) — концентрации электронов (дырок), захваченных на уровень E_{is} при освещении и в темноте. Термоэмиссионная постоянная $n_{1s} = N_c \exp [-(E_c - E_{is}^0)/kT] \exp (v_s^0)$, где E_c — энергетическое положение дна зоны проводимости вне ОПЗ; E_{is}^0 — энергетическое положение поверхностного уровня в темноте. Предполагается, что изменения приповерхностного барьера под действием света (ПФЭ) невелики: $\Delta v = v_s^* - v_s^0 \ll v_s^0$.

Используя аналитическую процедуру, описанную в работах [18–20], закон Гаусса—Остроградского, а также закон сохранения заряда $\Delta Q_{sc} = Q_{ss}^* - Q_{ss}^0 = \Delta Q_{ss}$, из приведенных выше выражений (1)–(5) можно получить трансцендентное уравнение относительно Δv :

$$\frac{\Delta n_{ss}}{n_b^0 L^0} = \frac{N_{ss}^*}{n_b^0 L^0} (1 - f_s^0) \frac{(1 + M) \exp(\Delta v) - 1}{(1 + M) \exp(\Delta v) + \exp[(E_{is}^0 - E_f)/kT]} = \pm \sqrt{1 + M} F_s^* - (\pm F_s^0), \quad (6)$$

$$F_s^* = \sqrt{2} \left[\exp(v_s^*) - v_s^* - 1 + \frac{p_{ib}^* - N_{ib}}{n_b^*} v_s^* + \frac{N_{ib}}{n_b^*} \ln \left(\frac{p_{ib}^*}{p_{is}^*} \right) \right]^{1/2}, \quad (6a)$$

$$F_s^0 = \sqrt{2} \left[\exp(v_s^0) - v_s^0 - 1 + \frac{p_{ib}^0 - N_{ib}}{n_b^0} v_s^0 + \frac{N_{ib}}{n_b^0} \ln \left(\frac{p_{ib}^0}{p_{is}^0} \right) \right]^{1/2}, \quad (6b)$$

$$(L^0)^2 = \frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{q^2 n_b^0}, \quad f_s^0 = (1 + n_{1s}/n_s^0)^{-1}, \quad (6v)$$

где $M = \Delta n/n_b^0$ — изменение концентрации свободных электронов в объеме при освещении ($\Delta n = n_b^* - n_b^0$); N_{ib} и N_{ss} — концентрации объемных ГУ и ПЭС соответственно ($N_{ss} = n_{ss}^0 + p_{ss}^0 = n_{ss}^* + p_{ss}^*$, $N_{ib} = n_{ib}^* + p_{ib}^* = n_{ib}^0 + p_{ib}^0$); знак «+» («—») в правой части уравнения (6) соответствует отрицательному (положительному) значению приповерхностного барьера v_s^* .

В более простом случае, когда можно пренебречь захватом свободных носителей на ПЭС (т. е. $Q_{ss} = \text{const}$, ПФЭ имеет положительный знак), уравнение для определения v_s^* имеет вид

$$(v_s^* - v_s^0) \left(1 + f_b^0 \frac{N_{ib}}{n_b^0} \right) = \frac{N_{ib}}{n_b^0} \ln \left(\frac{p_{ib}^* p_{is}^0}{p_{is}^* p_{ib}^0} \right) - M + (1 + M) \exp(v_s^*) - \exp(v_s^0), \quad (7)$$

где $f_b^0 = (1 + n_1/n_b^0)^{-1}$ — функция распределения Ферми для электронов в объеме.

В настоящей работе проведено численное решение уравнений (6) и (7) методом Хука—Дживса при использовании параметров исследуемых монокристаллов

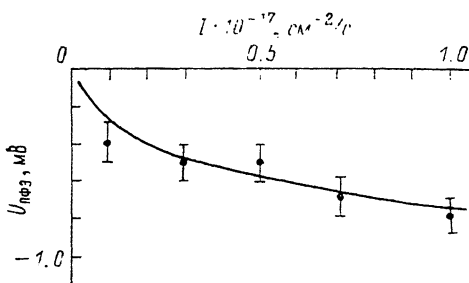


Рис. 4. Зависимость инверсионной ПФЭ от интенсивности возбуждающего света с энергией $h\nu = 1.34$ эВ.

Сплошной линией показана теоретическая кривая $N_{ss} = 10^{12}$ см $^{-2}$.

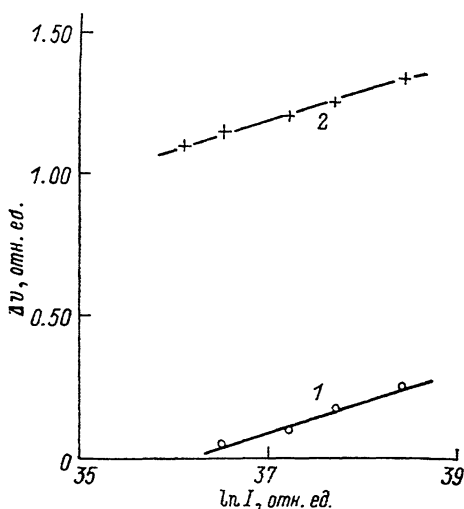


Рис. 5. Зависимость ПФЭ от интенсивности возбуждающего света $h\nu = 1.20$ эВ для поверхностей монокристаллов ZnSe, обработанных ионами аргона (2) и фотохимически (1).

Сплошной линией показаны результаты расчета в предположении отсутствия захвата на поверхности.

ZnSe. Полученные результаты свидетельствуют о том, что описанный выше механизм фотоэлектрических процессов в ОПЗ действительно может привести к возникновению инверсии ПФЭ. Сходство экспериментальных и рассчитанных зависимостей инверсионной ПФЭ от интенсивности падающего света для исследуемых монокристаллов ZnSe также подтвердило эту возможность. Кроме того, было проведено сравнение аналогичных зависимостей для примесной положительной ПФЭ (т. е. для поверхностей ZnSe, обработанных ионами аргона и фотохимически).

Расчеты были выполнены для двух ГУ E_{ib1} и E_{ib2} , которым в спектрах ПФЭ соответствуют особенности с оптическим порогом $E_{on} = 1.1$ и 1.3 эВ (рис. 2). Для них справедливо условие $E_c - E_{ib} \leq h\nu < E_g/2$, и при освещении не образуются свободные дырки. При построении теоретических зависимостей ПФЭ от интенсивности возбуждающего света I (в диапазоне значений $I = 10^{15} - 10^{17}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$, реально используемых в эксперименте) необходимо учитывать такие же зависимости ФП. Экспериментальные кривые $\Delta n/n_0^0(I)$ для исследуемых монокристаллов ZnSe хорошо описываются уравнениями [21]

$$\Delta n_1 = N_{ib1} \frac{I \sigma_{n1}^0 / K_{n1}}{n_0^0}, \quad \Delta n_2 = N_{ib2} \frac{I \sigma_{n2}^0 / K_{n2}}{I \sigma_{n2}^0 / K_{n2} + n_0^0} \quad (8)$$

при следующих параметрах: $N_{ib1} \sigma_{n1}^0 / K_{n1} = 10^{12}$ с/см 4 ; $N_{ib2} = 8 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$; $\sigma_{n2}^0 / K_{n2} = 2$ с/см; $n_0^0 = 3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$.

Поверхностный захват, а следовательно, и величина ПФЭ сильно зависят от концентрации ПЭС и их положения относительно уровня Ферми. При условии совпадения энергетического положения ПЭС и уровня Ферми на поверхности поверхностный захват будет наиболее эффективным [21]. Учитывая это обстоятельство, а также то, что при $V_g^0 \approx 0.5$ эВ (после химического травления) поверхностный заряд $Q_{ss} \approx 10^{12}$ (в зарядах электрона), все расчеты инверсионной ПФЭ проводились при следующих параметрах ПЭС: $N_{ss} = 10^{12}$ см $^{-2}$, $E_{ts} = E_F$.

В области энергий квантов $h\nu=1.1\div 1.3$ эВ инверсионная ПФЭ в монокристаллах ZnSe не зарегистрирована, хотя в данном спектральном диапазоне начинается фотовозбуждение объемного центра E_{tb1} , что проявляется в спектрах ФП и ПФЭ для поверхностей, обработанных ионами аргона или фотохимически (рис. 2). Значение ПФЭ для $h\nu=1.2$ эВ, рассчитанное из трансцендентного уравнения (6), имеет отрицательную величину $U_{ПФЭ}=-10^{-5}$ В, что находится за пределами чувствительности экспериментальной установки ($\sim 2\cdot 10^{-4}$ В). Теоретическая и экспериментальная зависимости ПФЭ от интенсивности возбуждающего света для второго ГУ (E_{tb2}) представлены на рис. 4. Наблюдается их удовлетворительное соответствие.

Люкс-вольтовые характеристики ПФЭ при фотовозбуждении центра E_{tb1} ($E_{он}=1.1$ эВ) удовлетворительно описываются прямой $\Delta v=A \ln I+B$ (рис. 5) как в случае обработки поверхности ионами аргона, так и при фотохимическом травлении. Для истощенного основными носителями заряда приповерхностного слоя такую зависимость действительно удается получить из уравнения (7):

$$\Delta v_s = \frac{N_{tb}}{n_b^0 + N_{tb}} \left[\ln \left(\frac{I \sigma_n^0}{n_b^0 K_n} \right) - v_s^0 \right] \quad (9)$$

при следующих предположениях:

а) уровень E_{tb} не пересекает уровень Ферми в ОПЗ и

$$\frac{E_{tb} - E_F}{kT} + 4 \leq v_s^0 \leq \ln \left(\frac{n_b^0}{N_{tb}} M \right) - 4;$$

б) $\frac{n_1}{n_b^0} \ll \frac{I \sigma_n^0}{K_n n_b^0} \leq 10^2$, т. е. темп фотовозбуждения электронов в зону проводимости должен доминировать над темпом термического заброса. Из наклона полученных прямых находится концентрация ГУ, а отсечка графика при $\ln I=0$ позволяет определить отношение σ_n^0/K_n при известной величине приповерхностного барьера.

Найденная таким образом концентрация исследуемого центра $N_{tb1} = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Тогда отношение сечения фотоионизации к сечению захвата ГУ должно быть равным $\sigma_{n1}^0/K_{n1} = 5 \cdot 10^{-4}$ см/с, чтобы удовлетворить произведению $N_{tb1} \sigma_{n1}^0/K_{n1} = 10^{12}$, определенному из измерений люкс-амперной зависимости ФП (8). Отношение σ_{n1}^0/K_{n1} совпадает для кристаллов ZnSe, поверхность которых была подвергнута бомбардировке ионами аргона либо фотохимическому травлению, если предположить, что в формуле (9) величины приповерхностного барьера равны 0.55 и 0.3 эВ соответственно. Эти значения хорошо согласуются с определенными экспериментально по насыщению люкс-вольтовых характеристик ПФЭ.

Подтверждением описанных выше результатов являются проведенные на нескольких шоттки-структурах In—ZnSe—Au измерения методом нестационарной емкостной спектроскопии, в ходе которых удалось зарегистрировать ГУ I_5 с термической энергией ионизации $E_{ts} = 1.07 \pm 0.05$ эВ, оптическим порогом возбуждения $E_{он} = 1.1$ эВ и концентрацией $N_{ts} = 10^{15}$ см⁻³. Очевидно, данный центр проявляется как уровень E_{tb1} при измерениях ПФЭ и ФП.

В спектральной области $h\nu=1.3\div 1.4$ эВ ПФЭ формируется в результате фотоопустошения как уровня E_{tb1} , так и E_{tb2} , поэтому анализ зависимостей ПФЭ от интенсивности падающего света на данном участке спектра проводился в предположении независимости их фотовозбуждения. Тогда в правую и левую части уравнения (7) добавятся слагаемые, характеризующие второй центр:

$$\begin{aligned} \Delta v_s \left(1 + f_{b1} \frac{N_{tb1}}{n_b^0} + f_{b2} \frac{N_{tb2}}{n_b^0} \right) &= \frac{N_{tb1}}{n_b^0} \ln \left(\frac{P_{tb1}^* P_{ts1}^0}{P_{ts1}^* P_{tb1}^0} \right) + \\ &+ \frac{N_{tb2}}{n_b^0} \ln \left(\frac{P_{tb2}^* P_{ts2}^0}{P_{ts2}^* P_{tb2}^0} \right) + M - (1 - M) \exp(v_s^0) + \exp(v_s^0). \end{aligned} \quad (10)$$

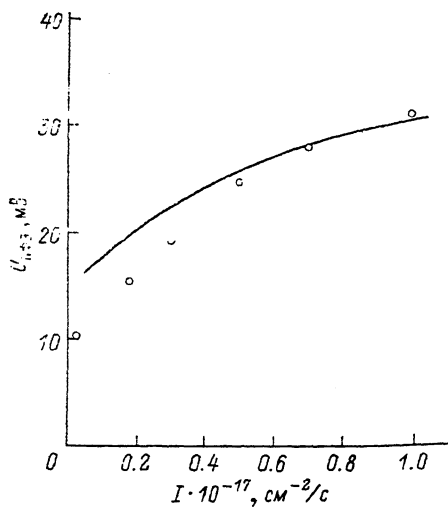


Рис. 6. Зависимость ПФЭ от интенсивности возбуждающего света $h\nu=1.34$ эВ для фотохимически травленной поверхности ZnSe.

Полная линия — расчет.

Здесь M — суммарная ФП, возникающая в результате фотостимулированного опустошения обоих ГУ.

Экспериментальная и расчетная люкс-вольтовые зависимости ПФЭ для случая фотовозбуждения двух центров представлены на рис. 6.

Таким образом, в области примесного поглощения низкоомных монокристаллов ZnSe (1.3—2.0 эВ) обнаружен новый тип инверсии ПФЭ, не связанный с прямыми фотостимулированными переходами электронов из валентной зоны на ПЭС, но тем не менее обладающий сильной повер-

верхностной чувствительностью. Данный эффект формируется в результате фотовозбуждения объемных ГУ и захвата части неравновесных носителей из зоны проводимости на ПЭС. Существование такого механизма инверсии ПФЭ подтверждено численными расчетами амплитуды и люкс-вольтовых зависимостей стационарной примесной ПФЭ, проведенных с использованием экспериментально определенных параметров ОПЗ и ГУ исследуемых монокристаллов. Резкое возрастание положительной примесной ПФЭ в спектральной области 2.0—2.6 эВ связано с двойными оптическими и(или) фототермическими переходами, приводящими к появлению свободных дырок в валентной зоне с их последующей аккумуляцией в ОПЗ и/или захватом на ПЭС.

Авторы благодарны В. А. Новожилову за любезно предоставленные образцы монокристаллов ZnSe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Остроумова Е. В. // ФТП. 1969. Т. 3. В. 7. С. 1095—1097.
- [2] Luth H. // Appl. Phys. 1975. V. 8. P. 1—14.
- [3] Gatos H. C., Lagovski J. // J. Vac. Sci. Techn. 1973. V. 10. N 1. P. 130—135.
- [4] Gatos H. C., Lagovski J., Banisch R. // Photog. Sci. Eng. 1982. V. 26. N 1. P. 42—49.
- [5] Lagovski J., Balestra C. L., Gatos H. C. // Surf. Sci. 1971. V. 27. P. 547—558.
- [6] Maltby J. R., Reed C. E., Scott C. G. // Surf. Sci. 1980. V. 93. N 1. P. 287—298.
- [7] Бодрова Т. К., Давыдов И. А., Протасов Ю. В., Серегин В. Т., Страхов Л. А. // ПТЭ. 1986. № 1. С. 187—189.
- [8] Brillson L. J. // J. Vac. Sci. Techn. 1975. V. 12. N 1. P. 249—252.
- [9] Brillson L. J. // Surf. Sci. 1977. V. 69. P. 62—84.
- [10] Muller N., Tenne R. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 39. N 3. P. 283—285.
- [11] Tenne R., Flaisher H., Triboulet R. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 10. P. 5799—5804.
- [12] El-Dessouki M. S., Attia V. A. // J. Phys. Chem. Sol. 1983. V. 44. N 10. P. 939—943.
- [13] Germanova K., Hardalov Ch. // Appl. Phys. A. 1987. V. 43. P. 117—121.
- [14] Галаев А. А., Романов А. В. // Поверхность. 1988. № 2. С. 99—103.
- [15] Szaro L. // Surf. Sci. 1982. V. 122. P. 149—160.
- [16] Garret G. B., Brattain W. H. // Phys. Rev. 1955. V. 99. N 2. P. 376—387.
- [17] Shockly W., Read W. T. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 835.
- [18] Maltby J. R., Reed C. E., Scott C. G. // Surf. Sci. 1975. V. 51. P. 89—108.
- [19] Germanova K. G., Konstantinov L. L., Strashilov V. L. // Surf. Sci. 1983. V. 128. P. 447—463.
- [20] Szaro L. // Surf. Sci. 1984. V. 137. P. 311—326.
- [21] Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., 1962. 555 с.