

к зарядке состояний на МЗГ. Как первый, так и второй механизмы проводимости известны и могут реализовываться в полупроводниковых соединениях типа  $A^{IV}B^{VI}$ .

Следует отметить, что с увеличением концентрации окислителя в образцах характер температурного поведения темновой проводимости изменяется (см. рисунок, кривая 2) и в области высоких температур переходит к хорошо известной активационной зависимости, наблюдаемой в [<sup>2</sup>]. Это, безусловно, является следствием роста барьеров на МЗГ, что приводит к гашению надбарьерного эмиссионного тока или делает его несущественным по отношению к сквозному туннельному току основных носителей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения / Под ред. Г. Харбеке. М., 1989.
- [2] Неуструев Л. Н., Осипов В. В. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 2. С. 359—362.
- [3] Неуструев Л. Н., Осипов В. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 1. С. 59—72.
- [4] Seager C. H., Pike G. E. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. N 6. P. 471—474.
- [5] Зотов В. В. // Материалы научной конференции молодых ученых университета. Одесса, 1968. С. 236—238.

Научно-исследовательский институт физики  
Одесского государственного университета  
им. И. И. Мечникова

Получено 19.02.1991  
Принято к печати 22.10.1991

ФТП, том 26, вып. 3, 1992

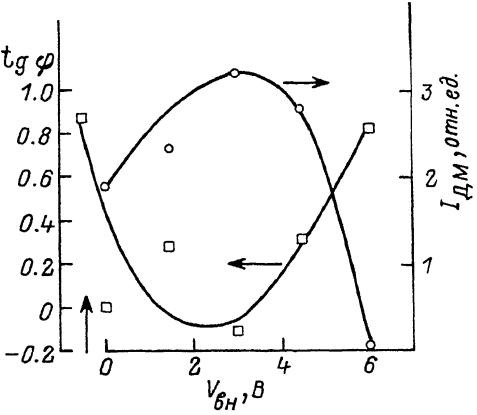
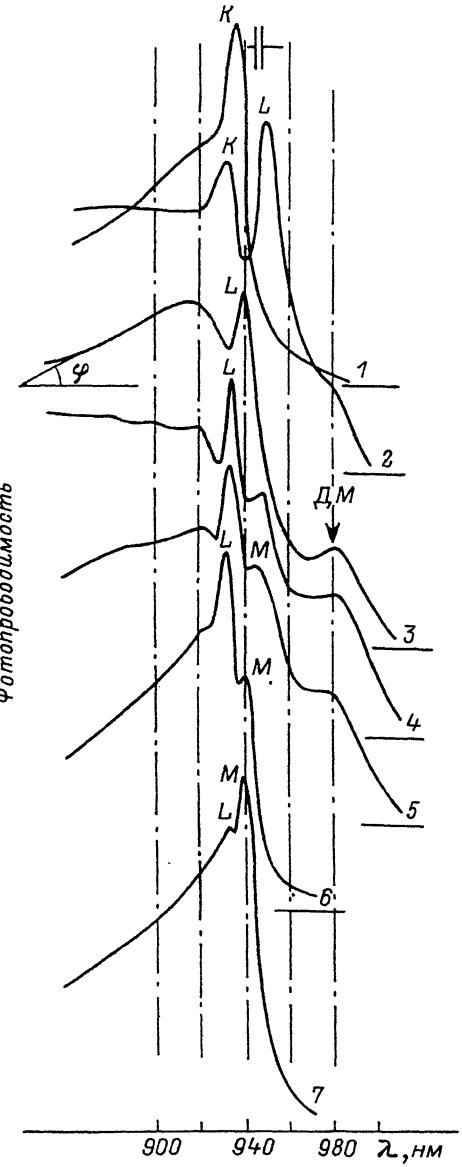
## О ВОЗМОЖНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ИЗ СПЕКТРОВ ФОТОПРОВОДИМОСТИ

Арутюнян В. М., Варданян С. Х., Димаксян М. Л., Маргарян А. Л.,  
Меликсетян В. А., Саруханян Р. Э.

В связи с более широким применением различного типа границ раздела ( $p-p$ -переход, гетеропереход, контакт полупроводника с металлом, диэлектриком, электролитом) идентификация и исследование роли поверхностных состояний в процессах, происходящих на этих границах, становятся все более актуальными [<sup>1, 2</sup>]. Как было показано в [<sup>2-5</sup>], достаточно информативным в этом плане является исследование межфазной границы полупроводник—электролит, причем особо ценной в этом случае является возможность плавного изменения поверхностного потенциала (ПП).

В настоящей работе предложена методика, позволяющая проводить аналогичные исследования при низких температурах. Как и в [<sup>6, 7</sup>], на хорошо отполированную поверхность образца наносится капля электролита, которая закрывается стеклянной пластиной. Однако в отличие от [<sup>6, 7</sup>] в пластину вмонтирован металлический электрод, а полупроводник имеет тыловой омический контакт, к нему подключается внешний источник  $V_{\text{вн}}$ , с помощью которого осуществляется варьирование ПП. После установления стационарного состояния ячейка погружается в криостат и охлаждается до требуемой температуры. Для изменения значения ПП следует разморозить ячейку, изменить значение  $V_{\text{вн}}$  и вновь охладить.

Отметим, что для ряда полупроводниковых материалов (например, CdTe, ZnO) контакт с электролитом приводит к возникновению на спектральных характеристиках особенностей, чувствительных к значению ПП [<sup>2-5</sup>]. В качестве материала для исследований нами был выбран монокристалл InSe, характеризую-



Спектры фотопроводимости InSe при 78 К в сухом виде (1) и в контакте с 0.1 N KCl электролитом при внешних смещениях.

$V_{BH}$ , В: 2 – 0; 3 – 1.5; 4 – 3; 5 – 4.5; 6 – 6; 7 – 15. На вставке приведены зависимости интенсивности ДМ и тангенс угла наклона коротковолнового спада от  $V_{BH}$ . Стрелка на горизонтальной шкале соответствует результатам, полученным без контакта с электролитом.

щийся сильной анизотропией свойств, а также интенсивными максимумами в области экситонного поглощения при низких температурах [8].

На рисунке показаны спектры фотопроводимости ( $T = 78$  К), полученные как без контакта InSe с электролитом, так и с использованием вышеописанной методики при варьировании  $V_{BH}$  от 0 до +15 В (кривые 2–7). Как следует из рисунка, фотопроводимость, связанная с образованием и последующей диссоциацией экситонов, наблюдается как в отсутствие, так и при контакте образца с электролитом. Однако в последнем случае наблюдается тонкая структура, очень чувствительная к значению ПП. С ростом  $V_{BH}$  наблюдаемые линии сдвигаются в коротковолновую сторо-

ну. При достижении области межзонного поглощения самая коротковолновая линия  $K$  сливается с этой областью и доминирующей становится следующая линия  $L$ , которая, как и  $K$ , постепенно сливается с областью межзонного поглощения, уступая место линии  $M$ . При возбуждении объемного экситона изменение ПП приводит лишь к большей или меньшей вероятности диссоциации экситонов на свободные носители [9] и нет причин, приводящих к возникновению более одного максимума и их сдвигу. Следовательно, для объяснения наблюдавшихся закономерностей необходимо привлечь механизм закрепления экситонов на поверхности. В [4] было проведено детальное исследование спектров экситонного отражения от границы раздела ZnO—электролит. Показано, что с увеличением высоты и длины падения ПП находящаяся в области объемного энергетического спектра собственная двумерная поверхность подзона (СДПП) поднимается в глубь запрещенной зоны, что приводит к плавному сдвигу линии, обусловленной связанным с этой СДПП экситоном. Поскольку возможно образование более одной СДПП и с каж-

дой из них может быть связан свой экситон, происходит формирование тонкой структуры, изменяющей свое местоположение в зависимости от ПП.

Рассмотренный механизм можно с успехом применить и для объяснения наблюдавшихся в случае InSe особенностей. Сдвиг линий в коротковолновую сторону обусловлен тем, что в нашем случае с ростом  $V_{\text{вн}}$  находящаяся у дна зоны проводимости  $E_c$  СДПП приближается к последней и сливается с ней, тогда как в [4] СДПП отщепляется от валентной зоны  $E_v$ .

Отметим, что наблюдающееся изменение интенсивности рассматриваемых линий обусловлено изменением плотности соответствующих поверхностных состояний при варьировании ПП [10].

Интересным, на наш взгляд, является возникновение при контакте с электролитом еще одного, более длинноволнового максимума (ДМ). Так как эта линия удалена от области экситонного поглощения и имеет отличную от экситонной форму, мы полагаем, что она обусловлена расположенным вблизи  $E_v$  поверхностными состояниями, сформировавшимися, по-видимому, в результате контакта полупроводника с электролитом [1]. При отсутствии или малых смещениях (кривые 2—5) в стационарном состоянии соответствующие уровни расположены ниже энергии Ферми  $E_F$  и, следовательно, заполнены электронами. При освещении полупроводника квантами света, достаточными для переходов электронов с этих уровней в зону проводимости, генерированные светом электроны увлекаются перпендикулярным к поверхности полем вглубь и могут принимать участие в фототоке, протекающем вдоль поверхности, ввиду сильной анизотропии подвижностей в InSe.

Как видно из рисунка, с ростом  $V_{\text{вн}}$  интенсивность ДМ вначале возрастает из-за лучшего пространственного удаления фотоэлектрона от оставшейся на поверхности связанный дырки, а затем уменьшается и исчезает. Исчезновение ДМ происходит из-за резкого уменьшения заселенности рассматриваемых поверхностных уровней в тех стационарных состояниях, при которых  $E_F$  расположен ниже этих уровней. С другой стороны, при таких внешних смещениях наблюдается увеличение угла  $\varphi$ , характеризующего коротковолновый спад в области межзонного поглощения, что может быть обусловлено лишь резким увеличением скорости поверхностной рекомбинации. Обычно приповерхностное поле, способствующее лучшему пространственному разделению носителей, приводит к уменьшению роли поверхностной рекомбинации и соответственно к ослаблению коротковолнового спада. Действительно, в области малых  $V_{\text{вн}}$  с их ростом коротковолновый спад ослабевает, однако при смещениях, соответствующих ослаблению интенсивности, ДМ вновь возникает и с дальнейшим ростом  $V_{\text{вн}}$  начинает играть существенную роль.

Такое поведение можно объяснить лишь включением в процесс большого числа новых центров поверхностной рекомбинации. Действительно, поверхностные состояния, ответственные за ДМ, при больших внешних смещениях, находясь выше уровня Ферми, уже не будучи заселенными электронами, могут выступать в качестве эффективных центров поверхностной рекомбинации, что хорошо согласуется с синхронностью уменьшения интенсивности ДМ и роста угла  $\varphi$  (см. вставку на рисунке).

Таким образом, предложенный механизм в принципе объясняет наблюдающиеся закономерности, хотя и для их детального изучения и идентификации сформировавшихся состояний необходимы дальнейшие исследования.

Полученные результаты достаточно наглядно подтверждают высказанные в [1] представления о том, что межфазная граница является более упорядоченной системой, чем свободная поверхность. Действительно, как следует из вышеизложенного, в результате контакта полупроводника с электролитом формируются собственные поверхностные подзоны, очень чувствительные к состоянию поверхности.

В заключение следует отметить, что предлагаемая методика является удобной для детального анализа таких систем, поскольку позволяет исследовать процессы,

происходящие при освещении на межфазной границе раздела полупроводник—электролит при низких температурах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Келдыш Л. В. // Природа. 1985. № 9. С. 17—33.
- [2] Арутюнян В. М. // УФН. 1987. Т. 158. В. 2. С. 255—291.
- [3] Паносян Ж. Р., Арутюнян В. М., Меликsetyan V. A. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 9. С. 1633—1637.
- [4] Паносян Ж. Р., Касаманян З. А., Машин А. Р. // Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 41. В. 6. С. 251—254.
- [5] Hargutunian V. M., Margarian H. L., Melicksetyan V. A., Panossian J. R. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. N 5. P. 847—854.
- [6] Асник В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. В. 6. С. 284—287.
- [7] Асник В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 6. С. 1713—1722.
- [8] Соболев В. В. // Зоны и экситоны халькогенидов галлия, индия и таллия. Кишинев, 1982. С. 171—193.
- [9] Арутюнян В. М., Маргарян А. Л., Меликsetyan V. A. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 1. С. 203—206.
- [10] Варданян А. А., Гаспарян В. М., Касаманян З. А. // Изв. вузов СССР. Физика. 1979. № 6. С. 123.

Ереванский государственный университет

Получено 10.06.1991

Принято к печати 22.10.1991

ФТП, том 26, вып. 3, 1992

## АКЦЕПТОРНЫЕ УРОВНИ ЗАМЕЩАЮЩИХ АТОМОВ ПРИМЕСИ МЕДИ В КРИСТАЛЛАХ $Ge_{1-x}Si_x$

Аждаров Г. Х., Кязимзаде Р. З., Мир-Багиров В. В.

Медь как в германии, так и в кремнии относится к разряду глубоких примесных центров. Установлено, что замещающие атомы меди  $Cu_s$  в германии ведут себя как трехкратные акцепторы в соответствии с моделью тетраэдрических ковалентных связей. Энергетические уровни этих акцепторных состояний расположены в запрещенной зоне кристалла на расстояниях  $E_v + 0.04$ ,  $E_v + 0.33$  и  $E_c - 0.26$  эВ [1]. В работе [2] приводятся косвенные доказательства того, что межузельные атомы меди  $Cu_i$  в германии являются мелкими донорами. Энергетические положения этих донорных состояний не определены, что связано с выпадением  $Cu_i$  в преципитаты в процессе закалки и их малой растворимостью. В кристаллах кремния, легированных медью, обнаруживаются два глубоких уровня: акцепторный  $E_v + 0.49$  эВ и донорный  $E_v + 0.24$  эВ [1,3]. Авторы [2] считают, что эти уровни относятся, скорее, к выпавшей в преципитаты меди, чем к растворенной. Результаты [2] косвенно свидетельствуют о донорном характере  $Cu_i$  и трехкратном акцепторном поведении  $Cu_s$ . Об энергетическом положении этих состояний в литературе сведений нет.

В настоящей работе представлены результаты исследований энергии активации  $\Delta E$  акцепторных состояний  $Cu_s$  в твердых растворах  $Ge_{1-x}Si_x$ , направленных на установление закономерностей изменения  $\Delta E$  с составом кристалла, а также на определение кратности возможных зарядовых состояний  $Cu_s$  и их энергетических положений в кремнии.

Однородные кристаллы  $Ge_{1-x}Si_x$  с содержанием Si до 30 ат% выращивались методом твердой подпитки расплава вторым компонентом (Si) и кристаллизацией из большого объема. Для исследования уровней  $Cu_s$  использовались кристаллы как с дырочной, так и электронной проводимостью с исходной эффективной концентрацией мелких акцепторных  $N_A$  и донорных  $N_D$  центров порядка  $\sim 10^{14} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Легирование кристаллов  $Ge_{1-x}Si_x$  медью производилось диффузионным