

# Структурно сложные двухдырочные и двухэлектронные медленные ловушки с бикинетическими свойствами в кристаллах $p$ -ZnTe, $n$ -ZnS

© М.А. Ризаханов, Е.М. Зобов<sup>¶</sup>, М.М. Хамидов\*

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия

\* Дагестанский государственный университет, 367000 Махачкала, Россия

(Получена 11 марта 2003 г. Принята к печати 12 мая 2003 г.)

Термо- и фотоактивационными методами установлено существование в кристаллах  $p$ -ZnTe и  $n$ -ZnS соответственно двухдырочных и двухэлектронных ловушек с множеством энергетических состояний, которые в каждом из этих соединений сгруппированы в две серии уровней  $E_V + (0.46-0.66)$  эВ и  $E_V + (0.06-0.26)$  эВ в  $p$ -ZnTe и  $E_C - (0.6-0.65)$  эВ,  $E_C - (0.14-0.18)$  эВ в  $n$ -ZnS. Как дырочные, так и электронные ловушки относятся к классу медленных ловушек с бикинетическими свойствами: они в состоянии с одним носителем заряда проявляют нормальные, а в состоянии с двумя носителями заряда — аномальные кинетические свойства.

Предложены многопараметровые модели, допускающие связь ловушек в  $p$ -ZnTe и  $n$ -ZnS с распределенными по межатомному расстоянию вакансионно-примесными парами, локализованными в области макронеоднородностей с отгалкивающими основные носители заряда коллективными электрическими полями. В рамках моделей непротиворечиво объяснены основные особенности поведения электронных и дырочных ловушек.

Методами термостимулированных токов (ТСТ) и индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ) в кристаллах  $p$ -ZnTe,  $n$ -ZnS исследованы двухдырочные и двухэлектронные ловушки с весьма близкими фотоэлектрическими свойствами. К выводу об их образовании приводит термодинамика собственных дефектов в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  [1]. Основные свойства дырочных и электронных ловушек объяснены в предположении об их связи с вакансионно-примесными парами (ВПП), в состав которых входят соответственно катионная ( $V_K$ ) и анионная ( $V_A$ ) вакансии. Предлагаемые модельные представления о дырочных и электронных ловушках, взятые в полном объеме, включают также идею о роли макронеоднородностей точечных дефектов и макронеоднородностей кристаллов  $p$ -ZnTe и  $n$ -ZnS в формировании характеристических параметров ловушек. Показано, что как дырочные, так и электронные центры относятся к классу медленных ловушек. Они в состоянии с одним носителем заряда проявляют нормальные, а в состоянии с двумя носителями заряда — аномальные кинетические свойства.

## 1. Термостимулированные токи

### 1.1. Термостимулированные методы оценки и контроля характеристических параметров ловушек

Величина ТСТ, вызванного термоионизацией медленной ловушки (отношение скорости захвата основного носителя заряда на ловушку к скорости его рекомби-

нации  $R \ll 1$ ) [2],

$$I(T) = I_0 \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \exp\left[-\frac{\vartheta \cdot N_{ef} \cdot S_t}{\beta} \left(\frac{kT^2}{E_t}\right) \times \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \left(1 + \frac{4kT}{E_t}\right)\right], \quad (1)$$

где

$$I_0 = \gamma \cdot \vartheta \cdot N_{ef} \cdot S_t \cdot n_{t0}, \quad (2)$$

$E_t$  — энергия ионизации ловушки,  $S_t$  — сечение захвата основного носителя заряда,  $n_{t0}$  — начальное число носителей заряда на ловушке,  $\vartheta$  — тепловая скорость носителей заряда,  $N_{ef}$  — эффективная плотность состояний в зоне основных носителей заряда,  $\beta$  — скорость нагрева образца при записи спектра ТСТ,  $\gamma$  — фактор, зависящий от геометрии образца, величины внешнего электрического поля, заряда, времени жизни, подвижности основных носителей заряда.

На начальном этапе термоионизации ловушки вклад в зависимость  $I(T)$  второй экспоненты выражения (1) мал. Рост ТСТ на этом этапе носит экспоненциальный характер. Используя этот результат, в практику исследования ловушек внедрены методы оценки энергии  $E_t$  по наклону прямой [3,4],

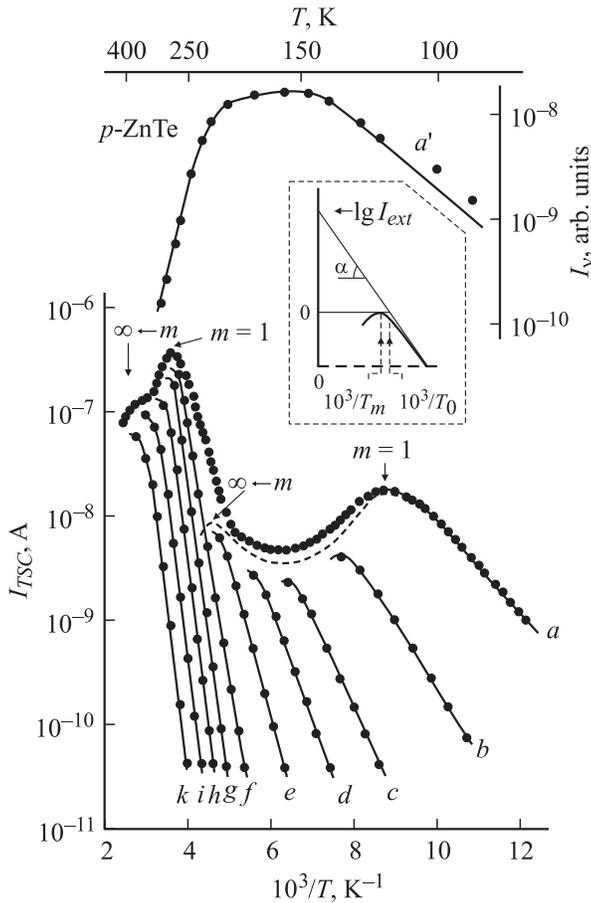
$$\lg I(T) = \lg I_0 - \frac{E_t}{kT}, \quad (3)$$

и сечения по формуле [5,6]

$$S_t = \frac{\beta \cdot I_{ext}}{\vartheta \cdot N_{ef} \Delta T}. \quad (4)$$

Формула (4) следует из выражений (2) и (3) при замене величины  $I$  на ее экстраполированное значение  $I_{ext}$  в

<sup>¶</sup> E-mail: zob\_em@mail.ru



**Рис. 1.** *a* — интегральный спектр ТСТ в кристалле *p*-ZnTe. *b*–*k*: сплошные линии — низкотемпературные фрагменты теоретических полос ТСТ (1); точки — экспериментальные значения ТСТ, выделенные методом „термоочистки“. Пунктирная линия — огибающая элементарных полос *b*–*e*. Скорость записи спектров ТСТ  $\beta = 0.2 \text{ Кс}^{-1}$ . *a'* — температурная зависимость интенсивности ИПФ. На вставке — произвольно взятый спектр ТСТ в координатах  $\lg I$ ,  $10^3/T$  (сплошная жирная кривая); треугольник с вершинами в точках  $[0,0]$ ,  $[\lg I_{ext}, 0]$ ,  $[0, 10^3/T_0]$ .

точке пересечения прямой (3) с осью ординат  $T^{-1} = 0$ , концентрации  $n_{i0}$  — на отношение  $\theta/\gamma\beta$ , площади дискретной полосы ТСТ  $\theta$  — на ее полуширину  $\Delta T$ . Равенство  $\theta = \Delta T$  справедливо для модельной (чисто треугольной) полосы ТСТ с амплитудным значением  $I_{max} = 1$  (отн. ед.) и шириной основания  $\Delta T_0 = 2\Delta T$ . Замена площади  $\theta$  на  $\Delta T$  при оценке  $S_i$  по формуле (4) приводит к ошибке, меньшей 10%, и она отражается лишь на множителе перед числом, определяющим порядок сечения  $S_i$ . Полуширина  $\Delta T$  в случае сложных спектров ТСТ может быть оценена как удвоенное значение ширины низкотемпературной части элементарной полосы, выделенной методом „термоочистки“ [7].

Непосредственная оценка  $I_{ext}$  включает процедуры нормирования спектра ТСТ, экстраполяции прямой  $\lg I = f(T^{-1})$  до оси ординат  $T^{-1} = 0$ . Простое выражение оценки  $I_{ext}$  следует из прямоугольного треугольника (рис. 1, вставка) в координатной системе  $[\lg I, 10^3/T]$ .

Основание треугольника лежит на оси абсцисс  $\lg I = 0$  и проходит через максимум полосы ТСТ. Оно имеет длину  $10^3/T_0$ , равную абсциссе точки пересечения оси абсцисс с прямой (3), экстраполированная часть которой играет роль гипотенузы треугольника. Длина вертикального катета  $\lg I_{ext} = 10^3/T_0 \text{ tg } \alpha$ . Тангенс угла наклона прямой (3) к оси абсцисс определяет  $E_t$ . Из выражения  $\lg I_{ext}$  следует еще один практически важный (ранее не известный) результат:  $\text{tg } \alpha$  через величину  $I_{ext} = 10^{10^3/T_0} \text{ tg } \alpha$  определяет и сечение медленных ловушек  $S_i$  (см. формулу 4).

Переход от спектра ТСТ (1) к точке его максимума, где  $T = T_m$  и  $dI/dT = 0$ , приводит к равенству [8]

$$\lg \frac{S_i}{S_0} \cong \frac{E_t}{kT_m} \lg e. \quad (5)$$

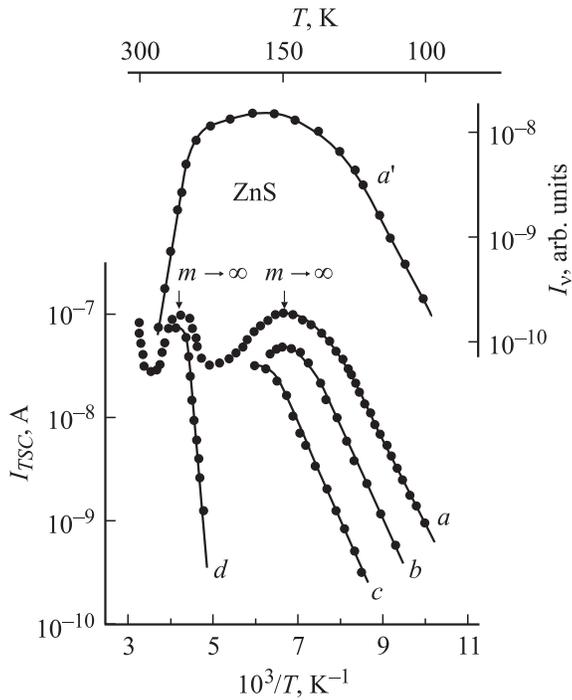
Оно в безразмерных координатах  $\left[ \lg \frac{S_i}{S_0}, \frac{E_t}{kT_m} \right]$  представляет собой универсальную диаграмму характеристических параметров медленных ловушек ( $E_t$ ,  $S_i$ ) и соответствующих термостимулированных полос ( $\beta$ ,  $T_m$ ) в полупроводниках и диэлектриках. Параметр  $S_0 = \beta/\partial N_{ef} T_m$ .

Точность оценки параметров  $E_t$  и  $S_i$  может быть проконтролирована по их соответствию диаграмме (5), а также по степени совпадения геометрии экспериментальных полос и полос (1), рассчитанных с использованием этих параметров.

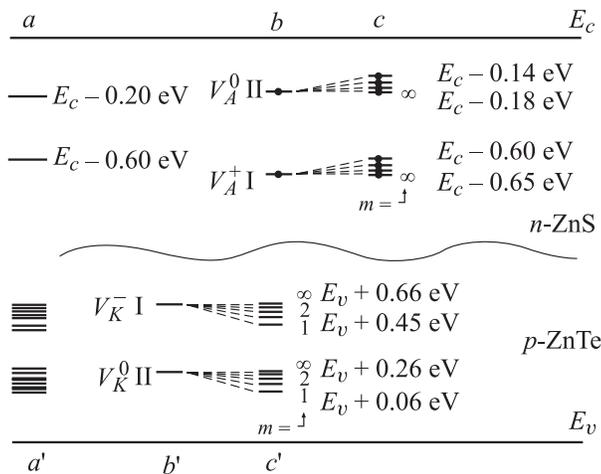
## 1.2. ТСТ и характеристические параметры ловушек

Интегральные спектры ТСТ в температурном диапазоне 90–300 К как в *p*-ZnTe (рис. 1, кривая *a*), так и в *n*-ZnS (рис. 2, кривая *a*) состоят из двух широких полос. Разложение их методом „термоочистки“ [7] на элементарные полосы (рис. 1, кривые *b*–*k*; рис. 2, кривые *b*–*d*) и оценка энергии  $E_t$  ловушек по методу (3) обнаруживают в каждом из соединений энергетические состояния, квазинепрерывно сгруппированные в двух близких по ширине, но достаточно далеко расположенных друг от друга интервалах (рис. 3, схемы *c*, *c'*). Состояния  $E_V + (0.45–0.66)$  эВ (дырочные уровни I) в *p*-ZnTe ответственны за высокотемпературную интегральную полосу ТСТ, а состояния  $E_V + (0.06–0.26)$  эВ (дырочные уровни II) — за низкотемпературную интегральную полосу ТСТ (рис. 1, кривая *a*). Аналогичный расклад существует и между интегральными полосами ТСТ (рис. 2, кривая *a*) и состояниями  $E_C - (0.6–0.65)$  эВ (электронные уровни I) и  $E_C - (0.14–0.18)$  эВ (электронные уровни II) в *n*-ZnS.

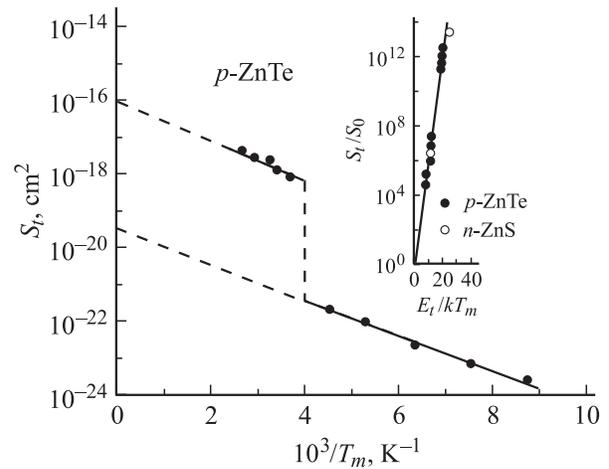
Сечения  $S_i$  измерены по формуле (4). Они в *p*-ZnTe проявляют тенденцию к росту по мере увеличения энергии  $E_t$  как при переходе от одного уровня к другому внутри каждого пакета уровней, так и при переходе от уровней II к уровням I (рис. 4). Ширина интервалов, в которых размещены уровни I и II в *n*-ZnS, весьма мала (рис. 3). По этой причине строго судить о характере



**Рис. 2.** *a* — интегральный спектр ТСТ в кристалле *n* — ZnS. *b–d*: сплошные линии — низкотемпературные фрагменты теоретических полос ТСТ (1); точки — экспериментальные значения ТСТ, выделенные методом „термоочистки“. Скорость записи спектров ТСТ  $\beta = 0.2 \text{ Кс}^{-1}$ . *a'* — температурная зависимость интенсивности ИПФ.



**Рис. 3.** *a* — схема электронных уровней вакансии  $V_A$ , теоретически предсказанных в *n*-ZnS [1]. *b, c* — схемы электронных уровней изолированной вакансии  $V_A$  (схема *b*) и ВПП из вакансии  $V_A$  и мелкого ионизованного акцептора ( $r_m \geq 30 \text{ \AA}$ ) в кристалле *n*-ZnS (экспериментальные результаты настоящей работы). *a'* — схема дырочных уровней в *p*-ZnTe, составленная по литературным данным [9–16]. *b', c'* — схемы дырочных уровней изолированной вакансии  $V_K$  (схема *b'*) и ВПП из вакансии  $V_K$  и мелкого ионизованного донора в катионном узле в *p*-ZnTe (экспериментальные результаты настоящей работы). Числа  $m = 1, 2, \dots, \infty$  — номера координационных сфер, на которых размещены атомы ВПП.



**Рис. 4.** Зависимость сечений  $S_t$  ловушек в *p*-ZnTe от обратной температуры максимума соответствующих дискретных полос ТСТ, выделенных методом „термоочистки“ (рис. 1). На вставке: прямая — универсальная  $[S_t/S_0, E_t/kT_m]$  — диаграмма характеристических параметров ловушек ( $E_t, S_t$ ) и спектров ТСТ ( $T_m, \beta$ ). Точки на прямой отвечают экспериментальным параметрам ловушек и соответствующих полос ТСТ в *p*-ZnTe и *n*-ZnS.

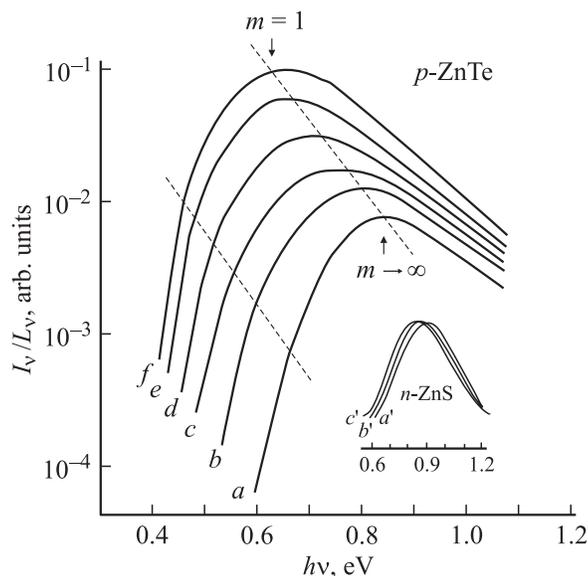
зависимости  $S_t$  от энергии  $E_t$  внутри системы уровней I и II в *n*-ZnS не представляется возможным. Переход же от уровней II к уровням I и в *n*-ZnS сопровождается скачкообразным ростом  $S_t$ . Сечения наиболее глубоких состояний  $E_C - 0.65 \text{ эВ}$  и  $E_C - 0.18 \text{ эВ}$  в системе электронных уровней I и II, которые в соответствии с предлагаемой моделью (разд. 3) связаны с изолированными<sup>1</sup> вакансиями  $V_A^+$  и  $V_A^0$ , соответственно равны  $S_t \cong 10^{-15} \text{ см}^2$  и  $S_t \cong 10^{-22} \text{ см}^2$ .

Параметры  $E_t$  и  $S_t$  ловушек укладываются (рис. 4, вставка) на универсальную диаграмму (5). Об их точности свидетельствует также согласие геометрии экспериментальных полос (на рис. 1 и 2 они представлены точками) и рассчитанных (рис. 1, низкотемпературная часть кривой *a*, кривые *b–k*; рис. 2, низкотемпературная часть кривой *a*, кривые *b–d*) с использованием значений  $E_t$  и  $S_t$  полос (1).

## 2. Спектры ИПФ. Спектральный сдвиг полос ИПФ

Спектр ИПФ в *p*-ZnTe, измеренный при 295 К в режиме последовательного возбуждения зона-зонным и примесным светом, имеет максимум над точкой  $h\nu_{\text{max}} \cong 0.84 \text{ эВ}$  (рис. 5, кривая *a*). Аналогичные измерения в *n*-ZnS обнаруживают полосу с  $h\nu_{\text{max}} = 0.85 \text{ эВ}$  (рис. 5, вставка, кривая *a'*). В режиме комбинированного возбуждения полосы ИПФ в обоих соединениях испытывают спектральный *j*-сдвиг в область меньших

<sup>1</sup> Если специально не оговорено, то здесь и далее состояния I и II вакансий  $V_K$  и  $V_A$  обозначены с учетом их заряда, приобретаемого при локализации на них основных носителей заряда.



**Рис. 5.** *a-f* — спектры ИПФ, измеренные в *p-ZnTe* в зависимости от уровня фонового возбуждения зона-зонным светом. Вставка: *a'-c'* — спектры ИПФ в *n-ZnS*, измеренные по аналогичной методике. Рост интенсивности фонового возбуждения зона-зонным светом отвечает алфавитному порядку обозначений спектров.

энергий (рис. 5, кривые *a-f*; вставка, кривые *a'-c'*). Величина *j*-сдвига зависит от интенсивности фоновой подсветки зона-зонным светом. Максимальная величина эффекта в каждом из соединений равна ширине соответствующего пакета уровней I: в *p-ZnTe*  $\Delta \cong 0.2$  эВ, в *n-ZnS*  $\Delta \cong 0.05$  эВ (рис. 3).

Оптические энергии ионизации фотоэлектрически активных ловушек ( $E_0$ ) оценены по квантам света  $h\nu$ , на которые приходятся низкоэнергетические точки полос ИПФ с интенсивностью  $I = 0.1I_{\max}$  (рис. 4). Как доказательство общей природы высокотемпературных интегральных полос ТСТ и спектров ИПФ, значения  $E_0$  в каждом из соединений укладываются в интервале, в котором размещены термические энергии  $E_t$  уровней I. Эффект Франка-Кондона для уровней I мал, несмотря на их большую глубину ( $\Delta E = E_0 - E_t \leq 0.03$  эВ).

В разд. 4 представлены данные о том, что не только спектры ИПФ и высокотемпературные полосы ТСТ, но и весь комплекс исследованных неравновесных явлений в каждом из соединений имеют общую природу.

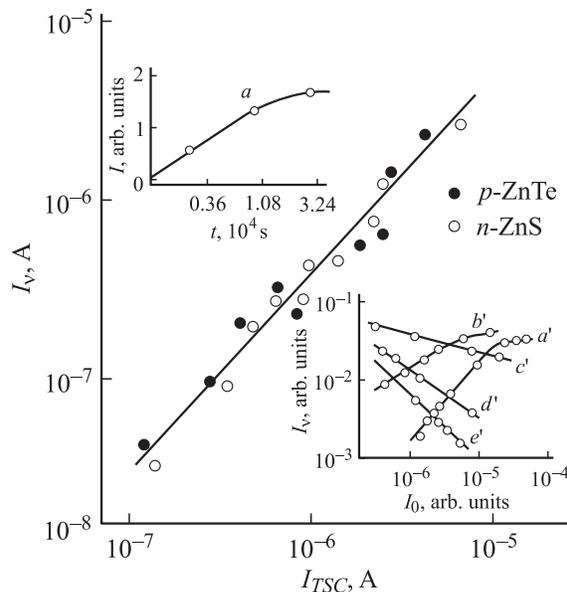
### 3. Вакансионно-примесные модели ловушек

Согласно авторам предпринятых ранее исследований (см., например, [9–16]), дырочные ловушки в *p-ZnTe* могут быть связаны с катионными вакансиями, акцепторными примесями элементов I группы и др. Число уровней в каждой из этих работ составляло от одного до четырех. Все они, собранные вместе, образуют богатый спектр, который по ширине и характеру распределения

в нем дырочных уровней соответствует спектру, установленному здесь в отдельно взятом кристалле *p-ZnTe* (ср. схемы *a'*, *c'* на рис. 3). Высокая информационная ценность предпринятых нами исследований — результат одновременного использования методов термо- и фотоэлектрической спектроскопии. Существенно и то, что эти методы реализованы в режиме изменения положения квазиуровней Ферми в широком интервале энергии.

Согласно предлагаемой нами модели, дырочные ловушки  $E_V + (0.45-0.66)$  эВ и  $E_V + (0.06-0.26)$  эВ в *p-ZnTe* связаны с распределенными по всевозможным значениям межатомного расстояния ( $r_m$ ) вакансионно-примесными парами (ВПП). ВПП состоит из атомов мелкого ионизированного донора в катионном узле решетки ( $D_K^+$ ) (например, остаточная примесь Al) и вакансии  $V_K$ . Наиболее глубокие дырочные состояния  $E_V + 0.66$  эВ и  $E_V + 0.26$  эВ в пакетах уровней I и II принадлежат изолированным вакансиям  $V_K^-, V_K^0$ .

Что же касается электронных ловушек в *n-ZnS*, то допускается, что они также связаны с ВПП, но, в отличие от ВПП в *p-ZnTe*, состоят из хаотически распределенных ( $r_m \geq 30$  Å) атомов акцептора  $A_K^-$  (атомы остаточной примеси элементов I и V группы) и вакансии  $V_A$ . В соответствии с предлагаемой моделью исследования *n-ZnS*, отожженного в расплаве Zn, подтверждают участие собственных дефектов в образовании электронных ловушек (рис. 6, вставка, кривая *a*). Наиболее глубокие состояния в системе электронных уровней I и II в *n-ZnS*, которые принадлежат изолированным  $V_A^+$ - и  $V_A^0$ -центрам, по своему энергетическому положению



**Рис. 6.** Значения интенсивности ИПФ и низкотемпературной полосы ТСТ в различных образцах *p-ZnTe* и *n-ZnS*. Вставка: *a* — кривая зависимости интенсивности ИПФ в *n-ZnS* от времени отжига в расплаве Zn при 920 К; зависимости интенсивности ИПФ в *n-ZnS* от уровня фонового возбуждения зона-зонным светом (оцениваемого по величине собственной фотопроводимости) при температуре  $T$ , К: *a'* — 293, *b'* — 233, *c'* — 203, *d'* — 138, *e'* — 100.

близки к теоретически предсказанным [1] уровням этих центров (ср. схемы *a, b* на рис. 3).

Предлагаемые модели включают не только представления о микроструктуре и физико-химической природе ловушек в *p-ZnTe* и *n-ZnS*. Одновременно допускается, что ловушки *p-ZnTe* и *n-ZnS*, как и в *CdS*, *CdSe* [17], *ZnSe* [18],  $\gamma$ -*La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>* [9], локализованные в области макроскопических неоднородностей с отталкивающими основными носителями заряда коллективными электрическими полями, благодаря которым сечения  $S_i$  приобретают эффективный характер.

## 4. Обсуждение экспериментальных результатов

### 4.1. Фотоэлектрические свойства

Две серии ловушечных уровней в каждом из исследованных соединений (рис. 3) — результат двухдырочной и двухэлектронной природы вакансий  $V_K$  и  $V_A$ . Низкотемпературные полосы ТСТ (рис. 1, 2, кривые *a*) — результат термической ионизации уровней II, которые в *p-ZnTe* пребывают в  $(V_K^0 - D_K^+)^+$ -состоянии, а в *n-ZnS* находятся в  $(V_A^0 - A_K^-)^-$ -состоянии. После однократной ионизации активизируются уровни I ВПП  $(V_K^- - D_K^+)^0$  в *p-ZnTe* и ВПП  $(V_A^+ - A_K^-)^0$  в *n-ZnS*. Их термическая ионизация обуславливает высокотемпературные полосы ТСТ. Спектры ТСТ складываются из элементарных полос, каждая из которых связана с ВПП определенной конфигурации. Вывод об интегральном характере спектров ТСТ подтверждает их анализ методом „термоочистки“ (рис. 1, кривые *b-k*, рис. 2, кривые *b-d*).

*j*-сдвиг полос ИПФ, наблюдаемый по мере накачки *p-ZnTe*, *n-ZnS* зона-зонным светом, вызван постепенным заселением основными носителями заряда уровней I, начиная с наиболее глубоких.

Уровни II как в *p-ZnTe*, так и в *n-ZnS* не проявляются в измерениях ИПФ, но они могут косвенно влиять на фотоэлектрическую активность уровней I по причине одной важной особенности многозарядных центров. Захват второго носителя заряда на ВПП приводит к тому, что уровни I не могут проявляться из-за сильного взаимодействия между двумя носителями заряда и их неразличимости [20].

При увеличении температуры как *p-ZnTe*, так и *n-ZnS* с неравномерно заполненными при низкой температуре уровнями I и II наблюдается рост интенсивности ИПФ (рис. 1 и 2, кривые *a'*) с энергией активации, равной глубине наиболее мелкого уровня в системе соответствующих состояний II (рис. 3). Этот результат — следствие увеличения числа фотоактивных уровней I в ходе постепенной термоионизации уровней II. В температурной области между максимумами полос ТСТ уровни II пусты, а уровни I заполнены основными носителями заряда. В этом состоянии оба соединения обнаруживают наиболее сильное неравновесное очувствление. В области высоких температур происходит

термоопустошение уровней I и гашение ИПФ. Энергия активации процесса гашения ИПФ в *p-ZnTe* (*n-ZnS*) равна энергии  $E_t$  наиболее удаленного от *v*- (*c*)-зоны уровня  $E_V + 0.66$  эВ ( $E_C - 0.65$  эВ) в системе состояний I.

Интенсивность ИПФ в температурной области эффективного заполнения уровней I возрастает в обоих соединениях с увеличением уровня фонового возбуждения зона-зонным светом, оцениваемого по величине собственного фототока (рис. 6, вставка, кривые *a', b'*). В температурной же области, где имеет место захват носителей заряда на уровни II, налицо обратные зависимости интенсивности ИПФ от величины собственного фототока (кривые *c'-e'*).

На рис. 6 представлены значения проводимости в точках максимумов полос ИПФ и низкотемпературных полос ТСТ в девятнадцати исследованных нами образцах *p-ZnTe* и *n-ZnS*. Видно, что между ними существует возрастающая корреляция, что непосредственно следует из факта связи обоих явлений в каждом из соединений с одними и теми же ловушками.

### 4.2. Энергетический спектр ловушек

Энергия ионизации дырочной (электронной) ловушки, взаимодействующей с донором  $D^+$  (акцептором  $A^-$ ), в первом приближении  $E_{im} = E_{t\infty} - e^2/\epsilon \cdot r_m$ . Здесь  $E_{t\infty}$  — глубина уровня изолированной дырочной (электронной) ловушки,  $e^2/\epsilon \cdot r_m$  — смещение этого уровня за счет близости ионизированного донора (акцептора). В соответствии с экспериментальными результатами рассчитанные значения  $E_{im}$  как в *p-ZnTe* (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 11.6$ ,  $r_m = a(m/2)^{1/2}$ , параметр решетки  $a = 6.01 \text{ \AA}$  [21]), так и в *n-ZnSe* ( $\epsilon = 8.4$  [21],  $r_m \geq 30 \text{ \AA}$ ) укладываются в две серии уровней (рис. 3, схемы *c, c'*). Значения  $E_{t\infty}$  приравнены энергиям ионизации изолированных ( $m \rightarrow \infty$ ) вакансий  $V_K^-, V_K^0$  в *p-ZnTe* и  $V_A^+, V_A^0$  в *n-ZnS* (рис. 3). Разность  $E_{im} - E_t$  для каждого из уровней в *p-ZnTe* увеличивается по мере уменьшения  $r_m$ , и для менее глубоких дырочных состояний ( $m = 1$ ) в системе уровней I и II она составляет примерно 0.1 эВ. Эта разность связана с пренебрежением в расчетах отклонением потенциала дефекта от простого кулоновского, существенного для ВПП из близко расположенных атомов.

### 4.3. Концентрационное распределение ВПП $\rho(r)$

Для распределения  $\rho(r)$  донорно-акцепторных пар из простых атомов характерны два максимума [22]. Один из них отвечает компактным парам ( $m = 1$ ), а второй — ассоциатам из хаотически распределенных пар ( $m \rightarrow \infty$ ). В случае же рассматриваемых ВПП, в состав которых входят двухдырочные  $V_K$  и двухэлектронные  $V_A$ -центры, следует ожидать дуплетной структуры у каждого из максимумов  $\rho(r)$ .

На спектре ТСТ в *p-ZnTe* с полным набором ВПП действительно наблюдаются все четыре ожидаемых максимума. Они обозначены стрелками при цифрах  $m = 1$

и  $m \rightarrow \infty$  (рис. 1, кривая *a*). В отличие от интегральных полос ТСТ, за которые отвечают ВПП из близко расположенных атомов ( $m = 1$ ), интегральные полосы хаотически распределенных ВПП ( $m \rightarrow \infty$ ) выражены слабее. Причем о существовании одного (низкотемпературного) максимума из двух названных в последнюю очередь можно судить лишь по поведению элементарных полос, выделенных методом „термоочистки“ (см. на рис. 1 пунктирную линию, огибающую дискретные полосы *b–e*).

ВПП только в  $(V_K^- - D_K^+)^0$ -состоянии фотоэлектрически активны. Поэтому на спектрах ИПФ в *p-ZnTe* наблюдаются лишь два из четырех ожидаемых максимумов распределения  $\rho(r)$  (рис. 5). Спектры ИПФ, как и спектры ТСТ, отчетливо демонстрируют, что ВПП в *p-ZnTe* распределены в пользу пар из близко расположенных атомов.

Спектры ТСТ и ИПФ в *n-ZnS* связаны с хаотически распределенными ВПП, которые лишь в состоянии  $(V_A^+ - A_K^-)^0$  фотоэлектрически активны. Им соответствуют две полосы на интегральном спектре ТСТ (рис. 2, кривая *a*) и одна полоса ИПФ с характерным для нее *j*-сдвигом (рис. 5, вставка).

Исследования ТСТ в высокотемпературной области ( $T > 300$  К) показывают, что в *n-ZnS* присутствуют не только ВПП, но и более глубокие ловушки. Концентрация последних намного превосходит концентрацию ВПП, и они в условиях после возбуждения обеспечивают постоянство времени жизни электронов и равенство интенсивностей интегральных полос ТСТ (рис. 2, кривая *a*). В *p-ZnTe*, в котором, кроме исследованных, нет других ловушек, высокотемпературные ТСТ превосходят по величине низкотемпературные ТСТ, несмотря на их общую природу (ср. на кривой *a* рис. 1 пики, обозначенные цифрой  $m = 1$ ). Этот факт можно объяснить двумя причинами: время жизни дырок в состоянии с одновременно заполненными уровнями I и II меньше, чем в состоянии, в котором только уровни I заселены дырками; низкотемпературная полоса ТСТ несколько урезана по интенсивности из-за близости температуры ее максимума к температуре предварительного фотовозбуждения *p-ZnTe*.

#### 4.4. Кинетические свойства

Остановимся на фактах, подтверждающих предположение (разд. 3) о роли макробарьеров в формировании кинетических параметров ловушек в *p-ZnTe* и *n-ZnS*.

а. Зависимость  $S_i = f(T_m^{-1})$  в *p-ZnTe* носит экспоненциальный характер  $S_i = S_{i0} \exp(-\varphi/kT_m)$  (рис. 4). Параметры  $\varphi \cong 0.1$  эВ,  $S_{i0} \cong 10^{-16}$  см<sup>2</sup> и  $S_{i0} \cong 3 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup> можно соответственно интерпретировать как высоту рекомбинационного барьера и собственные сечения дырочных уровней I и II.

б. При переходе от уровней II к уровням I наблюдается рост величины  $S_i$  на несколько порядков (в *p-ZnTe* на 4, а в *n-ZnS* вплоть до 7 порядков), что

трудно объяснить лишь на основании предположения о существовании различий в их зарядовых состояниях или в механизмах захвата носителей заряда.

в. Низкотемпературная накачка *p-ZnTe* достаточно интенсивным зона-зонным светом приводит к смене знака изменения фототока под действием ИК света. Спектральные области стимуляции и гашения фототока совпадают, что однозначно свидетельствует о том, что оба явления обусловлены одними и теми же центрами I. Дефекты, ответственные за гашение фототока, известны как *r*-центры рекомбинации с высокими сечениями захвата дырок  $S_p = 10^{-14} - 10^{-16}$  см<sup>2</sup> [23]. Инверсия знака изменения собственного фототока в *p-ZnTe* свидетельствует скорее всего о росте сечения центров I до их собственного значения  $S_{i0} \cong 10^{-16}$  см<sup>2</sup> (см. выше) по причине существенного уменьшения высоты макробарьеров при смещении квазиуровней Ферми к краям разрешенных зон и перехода их при этом в разряд *r*-центров.

Выражения (1) и (5) получены в предположении, что фактор захвата  $R = 0$ . Согласие между теоретическими и экспериментальными результатами исследования ТСТ (рис. 1, 2, рис. 4, вставка) — важное свидетельство принадлежности ловушек в *p-ZnTe* и *n-ZnS* к группе медленных. К этому выводу приводят и непосредственные оценки фактора  $R$ . Так, например, сечения  $S_i$  уровней II в обоих соединениях меньше (разд. 1.2.), чем сечения центров рекомбинации  $S_r \geq 10^{-20}$  см<sup>2</sup> [23]. Если к тому же учесть, что термоопустошение уровней II происходит в условиях, в которых по крайней мере уровни I пребывают в заполненном состоянии (концентрация активных центров рекомбинации велика), то условие  $R \ll 1$  для этих уровней выполняется с большим запасом.

Систематика одноэлектронных ловушек по кинетическим свойствам привела нас к выводу о существовании в полупроводниках медленных ловушек как с нормальными, так и с аномальными кинетическими свойствами [17–19]. Двухдырочные ловушки в *p-ZnTe* и двухэлектронные ловушки в *n-ZnS* обладают бикинетическими свойствами.

Согласно предлагаемой модели, захват основных носителей заряда на уровни I в *p-ZnTe* и *n-ZnS* происходит в притягивающем поле зарядов  $V_K^-$ ,  $V_A^+$ ,  $(V_K^- - D_K^+)^-$  и  $(V_A^+ - A_K^-)^+$ . Это обстоятельство позволяет объяснить достаточно большие собственные сечения этих центров  $S_{i0} \cong 10^{-16}$  см<sup>2</sup> (*p-ZnTe*) и  $S_{i0} > 10^{-15}$  (*n-ZnS*) (см. выше), несмотря на их большую глубину и температуру измерений. Если к тому же учесть, что ловушки в *p-ZnTe* и *n-ZnS* в состоянии с одним захваченным носителем заряда фотоэлектрически активны, то можно утверждать, что они в этом состоянии характеризуются нормальными кинетическими свойствами.

Захват же основных носителей заряда на уровни II происходит либо в притягивающем поле  $V_K^-$  и  $V_A^+$ -центров, либо на нейтральные  $(V_K^- - D_K^+)^0$ - и  $(V_A^+ - A_K^-)^0$ -центры. Тем не менее измеренные значения сечений уровней II  $S_i = 10^{-22} - 10^{-24}$  см<sup>2</sup> намного меньше, чем теоретически предсказанные сечения

$S_i \approx 10^{-16} - 10^{-13} \text{ см}^2$  для центров с только что названными зарядовыми состояниями. Размеры  $S_i$  трудно объяснить также и с точки зрения динамического аспекта механизма захвата на них носителей заряда. Так, например, акт локализации дырок на самый мелкий уровень  $E_V + 0.06 \text{ эВ}$  в системе состояний II в  $p\text{-ZnTe}$  (рис. 3) практически можно отнести к однофононному процессу. Однако измеренное значение сечения этого уровня составляет ничтожно малую величину  $S_i \cong 10^{-24} \text{ см}^2$  (рис. 4). На аномальный характер кинетических свойств ловушек в  $p\text{-ZnTe}$  и  $n\text{-ZnS}$  в состоянии с двумя носителями заряда указывает также отсутствие у них в этом состоянии фотоэлектрической активности.

При оценке кинетических свойств состояний II в  $p\text{-ZnTe}$  и  $n\text{-ZnS}$  следует учитывать и тот факт, что не только непосредственно измеренные, но и экстраполированные (собственные) сечения этих состояний весьма малы:  $S_{i0} < 10^{-19} \text{ см}^2$  (рис. 4). Этот результат приводит к выводу о том, что наблюдаемые аномальные кинетические свойства ловушек в состоянии с двумя носителями заряда могут быть результатом не только влияния макробарьеров. Не исключено, что исследуемым двухдырочным и двухэлектронным центрам присущи специфические квантово-механические особенности, по причине которых элементарные процессы захвата на их уровни II основных носителей заряда и фотонов затруднены.

## 5. Гипотеза о характере пространственного распределения атомов ВПП в структуре макронеоднородности

Если сечение  $S_i$  ловушки, взаимодействующей с крупномасштабной неоднородностью кристалла (дислокацией, межкристаллитной границей и т.п.) с коллективным электрическим полем, отталкивающим основные носители заряда, расширено в зону при ее неизменной энергии  $E_i$ , то это важное свидетельство распределения атомов ловушки по всему объему этой макронеоднородности [18,19]. Дырочные и электронные состояния в  $p\text{-ZnTe}$  и  $n\text{-ZnS}$  выделяются тем, что каждое из этих состояний обладает дискретным сечением  $S_i$ . Поэтому не исключено, что в этих соединениях компоненты ВПП, играющие роль ловушек ( $V_K$  и  $V_A$ ), занимают квазиэквивалентные позиции в структуре макронеоднородности, а атомы другой (не ловушечной) компоненты распределены в ней хаотически. Близкая по содержанию модель, допускающая существование порядка в распределении точечных дефектов в структуре крупномасштабного беспорядка (дислокации), предложена нами также для электронной ловушки  $E_C - 0.2 \text{ эВ}$ , связанной по-прежнему с донорно-акцепторными парами, но в кристалле  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  [19]. Только упорядоченно в  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  локализованы атомы не ловушечного (акцепторного) полюса. Атомы же ловушечной (донорной) компоненты занимают разноудаленные от ядра дислокации позиции, и по этой причине их сечение  $S_i$  расширено в зону.

## Список литературы

- [1] Ф. Кререр. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969). [Пер. с англ. F.A. Kröger. *The chemistry of imperfect crystals* (Amsterdam, 1964)].
- [2] Ч.Б. Лушник. *Исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах* (Тарту, 1955).
- [3] В.В. Антонов-Романовский. Изв. АН СССР. Сер. физ., **10**, № 5, 6, 477 (1946).
- [4] G.F.T. Garlic, A.F. Gibson. Proc. Phys. Soc. A, **60**, 574 (1948).
- [5] М.А. Ризаханов. Изв. вузов. Физика, № 1, 153 (1971).
- [6] М.А. Ризаханов. *Электронно-кислородные квазичастицы в белках. Электронно-атомные теории первичных фотобиологических явлений* (Махачкала, Бари, 1998).
- [7] W. Hoogenstraaten. Phil. Res. Rep., **13**, 515 (1958).
- [8] М.А. Ризаханов. ФТП, **31**, 193 (1989).
- [9] А.Е. Цуркман, В.И. Берлан. В кн.: *Новые полупроводниковые соединения и их свойства* (Кишнев, Штиинца, 1975) С. 83.
- [10] T.L. Larsen, C.F. Varotto, D.A. Stevenson. J. Appl. Phys., **43**, 172 (1972).
- [11] M. Aven, B. Segall. Phys. Rev., **130**, 81 (1963).
- [12] И.К. Андроник, А.В. Бочкарев, П.Г. Михалаш, Е.С. Пархарьков, А.В. Симашкевич. В сб.: *Электролюминесценция твердых тел и ее применение* (Киев, Наук. Думка, 1972) С. 33.
- [13] D.I. Kennedy, M.J. Russ. J. Appl. Phys., **38**, 4387 (1967).
- [14] D.L. Larssen. Appl. Phys. Lett., **21**, 54 (1972).
- [15] J.B. Webb, D.E. Brodie. Canad. J. Phys., **53**, 1415 (1975).
- [16] П.Н. Ковальский, М.К. Шейнкман, А.Д. Шнейдер. ФТП, **5**, 1653 (1971).
- [17] М.А. Ризаханов, Ф.С. Габиев, Г.М. Гасанбеков, М.М. Хамидов, М.А. Магомедов, Р.П. Мейланов. Деп. ВИНТИ № 7781-84, (1984).
- [18] М.А. Ризаханов, М.М. Хамидов. ФТП, **27**, 721 (1993).
- [19] Е.М. Зобов, М.А. Ризаханов. ФТП, **35**, 171 (2001).
- [20] С.М. Рыбкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М., Физматгиз, 1962).
- [21] *Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$*  (М., Мир, 1970). [Пер. с англ. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (Amsterdam, 1967)].
- [22] H. Reiss, C.S. Fuller, F.J. Morin. Bell Syst. Techn. J., **35**, 535 (1956).
- [23] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).

Редактор Л.В. Беляков

## Complex structure double-hole and double-electronic slow traps with bikinetic characteristics in $p\text{-ZnTe}$ , $n\text{-ZnS}$ crystals

M.A. Rizakhanov, E.M. Zobov, M.M. Khamidov\*

Institute of Physics Dagestan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences,  
367003 Makhachkala, Russia

\* Dagestan State University,  
367000 Makhachkala, Russia