

УВЕЛИЧЕНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ФОТОТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПАР В CdS

М. К. Шейнман

Как показывают исследования различных полупроводников: CdS и CdSe, ZnS и ZnSe, GaSe, GaAs, CdSiP₂ и других, основным типом центров фоточувствительности (т. е. центров самой "медленной" рекомбинации) являются акцепторы в образцах *n*-типа (см., например, [1]) и доноры в образцах *p*-типа (например, [2]). Эти же центры, как видно из совместных исследований люминесценции и фотопроводимости [3], являются центрами эффективной рекомбинационной люминесценции, возникающей при излучательном захвате на них основных носителей тока.

Такая ситуация в значительной степени обусловлена зарядовым состоянием центров. Так, глубокие акцепторы (A) в полупроводниках *n*-типа, будучи скомпенсированными и, таким образом, отрицательно заряженными, притягивают неравновесные дырки, которые захватываются в кулоновском поле с большим сечением захвата $S_{pA}^- \sim 10^{-12} - 10^{-14} \text{ см}^2$ [1], значительно превышающим "геометрическое" сечение захвата $\sigma \sim 10^{-15} - 10^{-16} \text{ см}^2$. Последующий излучательный захват электрона происходит уже на нейтральный центр (если акцептор однозарядный) с сечением, равным $S_{nA}^0 \sim 10^{-19} - 10^{-21} \text{ см}^2$ [1, 3].

Большое сечение S_{pA}^- делает рассматриваемые центры A весьма конкурентоспособными по отношению к захвату дырок на другие (*i*) центры рекомбинации. Поэтому даже при не очень большой концентрации A-центров $N_A \sim 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ через них зачастую проходит основная доля (g_A) всего рекомбинационного потока, $g_A = S_{pA}^- N_A / \sum_i S_{pi} N_i$. Образец является хорошо фоточувствительным и люминесцирующим (в данной полосе свечения), если $g_A \sim 1$.

Изменение в силу каких-либо причин величины S_{pA} должно изменить поток рекомбинации через A -центры, а, следовательно, и люминесценцию и фотопроводимость. Например, увеличение величины S_{pA} в K раз при неизменном (для простоты) заполнении всех рекомбинационных центров приведет к увеличению потока (g_A) через A -центры в $K/[g_{oA}(K-1) + 1]$ раз, где g_{oA} – первоначальный поток через A -центры.

Эффективной причиной изменения сечения S_{pA} должна явиться ассоциация этого центра с ионизированным донором (D^+), в результате чего из отрицательного заряженного A^- -центр станет в равновесных условиях практически нейтральным (дипольным) – $(A^-D^+)^0$. Сечение захвата дырок должно при этом значительно уменьшаться от величины S_{pA}^- до $\sigma^{1)}$, а сечение захвата электрона (на положительно заряженный комплекс) – возрасти от S_{nA}^0 до $S_{n(DA)}^+$.

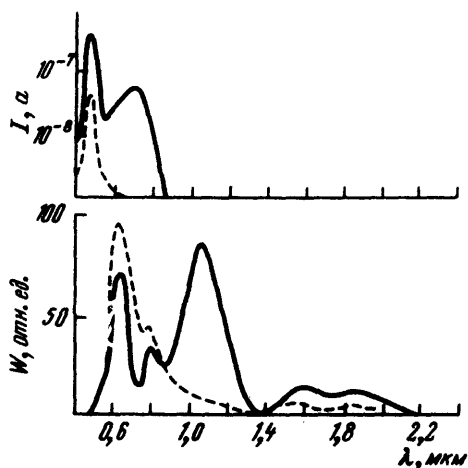


Рис. 1. Спектры фототока I и люминесценции W в кристалле CdS до (пунктирные линии) и после (сплошные линии) протекания оцувствляющих фотохимических реакций

Наоборот, при распаде комплекса $(A^-D^+)^0$, слабо захватывающего дырки, на невзаимодействующие друг с другом центры A^- и D^+ , сечение захвата дырок на A^- -центры резко возрастет от σ до S_{pA}^- , а сечение захвата электрона уменьшится. Это приведет к возрастанию фототока и интенсивности соответствующей люминесценции.

Такой процесс фототермического распада пар нам, по-видимому, удалось наблюдать на монокристаллах CdS и $CdSe$, в которых имеют место так называемые оцувствляющие фотохимические реакции (ФХР) [5].

В указанных кристаллах, обычно подвергавшихся предварительному термическому отжигу и закалке, в результате освещения в интервале от комнатных до более низких температур ($-100^\circ C$) происходит значительное увеличение (до 10^2 раз) фоточувствительности [5], сопровождающееся возрастанием интенсивности полосы люминесценции $\lambda_{max} = 1,03 - 1,06 \text{ мкм}$ в CdS [6] (рис. 1). Эта люминесценция, как

1) Сечение захвата дырок на дипольные центры должно иметь промежуточное значение между σ и S_{pA}^- и зависеть от расстояния d между донором и акцептором как $d^{1/2}$ [4].

ранее было установлено [3], связана с излучательным захватом электронов на основные акцепторные центры фоточувствительности в CdS (так называемые r -центры [1]). Детальное исследование этих процессов показало, что оба они обусловлены возникновением в кристалле в результате протекания ФХР большого числа (до 10^{16} см^{-3}) акцепторных r -центров фоточувствительности того же типа, которые обуславливают фоточувствительность обычных кристаллов CdS [5 – 7].

Два существенных обстоятельства характерны для рассматриваемых процессов ФХР.

1. Одновременно с возникновением новых r -центров в кристаллах всегда образуются в той же концентрации мелкие доноры ($E_c - 0,05 \text{ эВ}$), связанные, по-видимому, с междуузельным Cd_i^+ . Они отчетливо проявляются в спектрах термостимулированной проводимости при низких температурах (рис. 2).

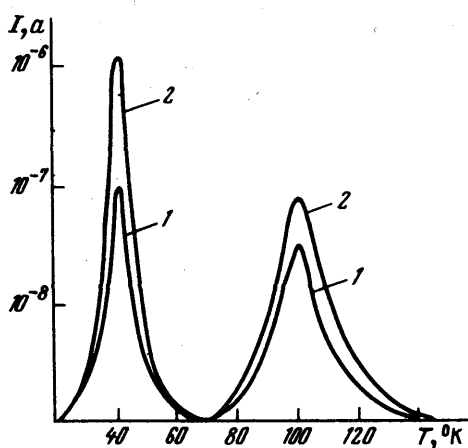


Рис. 2. Кривые термостимулированного тока до (кривая 1) и после (кривая 2) протекания ФХР. Возрастание пика при 40°K обусловлено ростом концентрации соответствующих центров прилипания, возрастание пика при 100°K вызвано очувствлением кристалла при постоянстве концентрации центров прилипания

2. Для образования обоих типов центров необходимо присутствие не свободных электронов, а свободных дырок [7]. Последние могут быть созданы не только собственным светом или биполярной инжекцией носителей из электродов, но и применением специальной инфракрасной подсветки, возбуждающей в v -зону дырки, ранее созданные светом и закрепившиеся на глубоких центрах в кристалле.

Первый из указанных фактов указывает, по нашему мнению, на происходящий при ФХР распад донорно-акцепторных пар $[(r\text{-центр})^- - \text{Cd}_i^+]^0$, созданных термообработкой, на независимые $(r\text{-центр})^-$ и Cd_i^+ .

Второй факт хорошо объясняет этот процесс. Действительно, рассматриваемый комплекс, оба компонента которого удерживаются кулоновскими силами, может захватить при температурах протекания ФХР только дырку, а не электрон, поскольку акцепторный центр достаточно глубокий ($E_v + 1,0 \text{ эВ}$), а донорный — слишком мелкий ($E_c - 0,05 \text{ эВ}$).

В результате захвата дырки кулоновское притяжение между компонентами пары исчезает и легко подвижный в решетке CdS ион Cd_i^+ диффузионно отдаляется от нейтрального акцептора на расстояние, где они практически перестают взаимодействовать.

Измеренная энергия активации этого процесса [5] составляет 0,15 эв.

Мы полагаем, что описанный механизм, основанный на существенном уменьшении сечений захвата носителей на центры при их ассоциации, может явиться одной из причин таких явлений, как старение люминофоров и электролюминофоров, так называемая деградация светодиодов, уменьшение интенсивности люминесценции при сильном легировании донорами – соактиваторами (т. е. обусловить в этом случае концентрационное тушение люминесценции). Диссоциация пар, с другой стороны, может приводить, помимо описанных, к явлениям быстрого увеличения фототока и интенсивности люминесценции при кратковременном прогреве образцов и т. п.

Гуревич с сотрудниками [8] подробно исследовали в ZnS процессы ассоциации донорных и акцепторных центров $(Ga_{Zn})^+$ и $(V_{Zn}Ga_{Zn})^-$, приводящие к изменению спектра люминесценции. Наблюдавшееся ими уменьшение интенсивности новой полосы люминесценции, обусловленной нейтральным комплексом $[V_{Zn},(Ga_{Zn})_2]^0$ по сравнению с интенсивностью люминесценции, связанной с акцепторным комплексом $(V_{Zn}Ga_{Zn})^-$, может быть, как нам кажется, объяснено на основании описанных выше соображений.

Институт полупроводников
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
3 мая 1972 г.

Литература

- [1] V.E.Lashkarev, M.K.Sheinkman. Phys. Stat. Sol., 11, 429, 1965.
- [2] И.Я.Городецкий, В.В.Макаренко, А.Д.Шнейдер, М.К.Шейнкман. УФЖ, 11, 1137, 1966.
- [3] М.К.Шейнкман. Сб. "Электролюминесценция твердых тел", Наукова Думка, Киев, 1971, стр. 77.
- [4] В.В.Антонов-Романовский. ФТТ, 13, 853, 1971.
- [5] N.E.Korsunskaya, I.V.Markevich, M.K.Sheinkman. Phys. Stat. Sol., 13, 25, 1966.
- [6] И.Б.Ермолович, Н.Е.Корсунская, М.К.Шейнкман. ФТТ, 9, 2893, 1967.
- [7] Н.Е.Корсунская, И.В.Маркевич, М.К.Шейнкман. ФТТ, 10, 522, 1968.
- [8] М.А.Ильина, В.Б.Гутан, А.М.Гурвич, Ж. прикладной спектроскопии, 14, 838, 1971.