

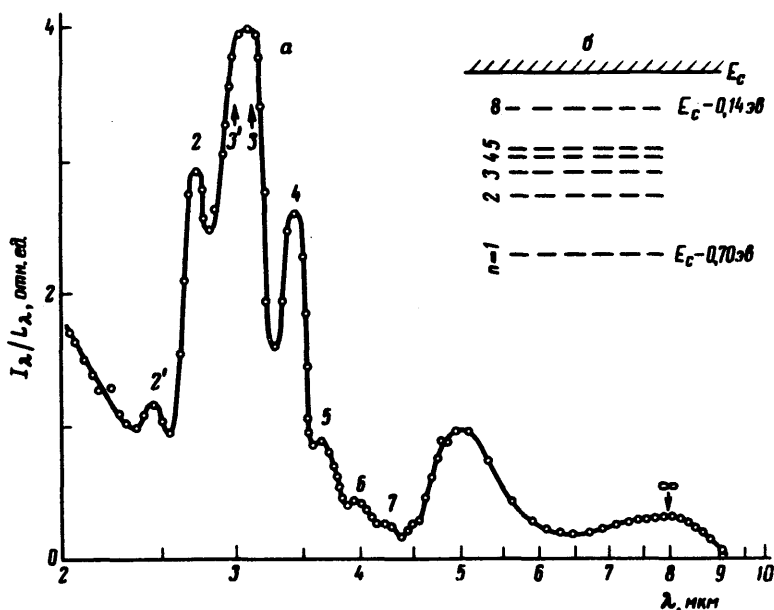
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ПРИЛИПАНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ CdSe

М. А. Ризаханов

Важнейшей задачей исследования центров прилипания в полупроводниках является установление их природы. Несмотря на значительное количество работ, выполненных с этой целью на полупроводниках $A^{III}B^{VI}$, конкретная физико-химическая природа центров прилипания все еще неизвестна. Отсутствие достоверных сведений о структуре этих центров не позволяет интерпретировать ряд экспериментальных результатов, в частности, существование в полупроводниках большого количества уровней ловушек, спектры которых могут быть как дискретными, так и квазинепрерывными [1, 2].

В настоящей работе приведены данные исследования ловушек в монокристаллических пленках CdSe со структурой вюрцита методом индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ) и результаты их анализа. Технология получения пленок описана в [3], методика измерения ИПФ – в [4].

В обычных условиях фотопроводимость в пленках CdSe наблюдается в области их собственного поглощения. Предварительное фотовозбуждение пленок в этой области при 95°K приводит к появлению ИПФ, обусловленной оптически возбужденными электронами с неравновесно заполненных уровней прилипания, в интервале $1 - 9 \text{ мкм}$ (рисунок, кривая *a*). Как видно, на кривых ИПФ исследованных пленок наблюдается ряд полос различной полуширины, свидетельствующих о сложном энергетическом спектре ловушек.



a — спектральное распределение ИПФ в монокристаллических пленках CdSe; *б* — схема энергетических уровней прилипания, обусловленных наличием в CdSe пар из анионной вакансии и донора в катионном узле. Целые числа на рисунке, набранные мелким шрифтом, обозначают номера координационных сфер, числа со штрихами — номера дополнительных координационных сфер в решетке вюрцита, в отличие от решетки сфалерита

Для идентификации максимумов ИПФ предполагается, что, наряду с изолированными центрами прилипания, в CdSe присутствуют пары, состоящие из центра прилипания и мелкого ионизированного донора. Причем центры прилипания и доноры распределены по анионным и катионным узлам, соответственно. В решетке сфалерита расстояние между этими узлами $r_n = a[(n/2) - (5/16)]^{1/2}$ (a — параметр решетки, $n = 1, 2, \dots, \infty$) [2]. В решетке вюрцита r_n принимает кроме того ряд других значений (4,4 6,2 Å и др.), что связано с реализацией в этой структуре дополнительных координационных сфер.

Энергию ионизации центра прилипания, находящегося в паре с донором, можно выразить формулой

$$E_{\tau n} = E_{\tau \infty} + \frac{e^2}{\epsilon r_n}, \quad (1)$$

где $E_{\tau \infty}$ — энергия ионизации изолированного центра прилипания, $e^2/\epsilon r_n$ — смещение уровня $E_{\tau \infty}$ за счет близости положительно заряженного донора, равное предполагаемому смещению уровня акцептора в донорно-акцепторной паре [5, 6].

Согласно выражению (1), спектр ловушек содержит серию дискретных уровней, которые сливаются в континуум, ограниченный значением $E_{\tau \infty}$ (рисунок б). Причем $E_{\tau \infty}$ должно соответствовать длинноволновому краю ИПФ, расположенному вблизи 0,14 эВ, при условии, что выражение (1) правильно описывает экспериментальный спектр энергии ионизации ловушек (E_{τ}).

Знание E_{∞} позволяет произвести сравнение значений E_i и $E_{i,n}$. В таблице дано это сравнение для глубоких уровней, ответственных за хорошо разрешенные максимумы ($n = 2', 3', 2 - 7$) при $\lambda_m = 2,45; 2,74; 3,07; 3,4; 3,68; 3,9$ и $4,15 \text{ мкм}^1$) (широкие полосы на кривых ИПФ в области $\lambda > 4,5 \text{ мкм}$, видимо, обусловлены накладывающимися уровнями высокого порядка, расстояние между которыми значительно меньше их полуширины). Значения E_i определялись по экстраполированной длинноволновой границе каждой полосы, которая, как показала обработка кривых ИПФ, снятых на большом количестве образцов, была расположена на расстоянии равном $0,03 \text{ эв}$ ($\pm 0,005$) от точки максимума. В расчетах $E_{i,n}$ использовались $\epsilon = 9,6$ и $\sigma = 6,05 \text{ \AA}$ [2]. Из таблицы видно, что в распределении уровней в расчетных и экспериментальных спектрах наблюдается хорошее согласие²⁾.

Расчетные ($E_{i,n}$) и экспериментальные (E_i) значения энергии ионизации ловушек в монокристаллических пленках CdSe. В последнем ряду для сравнения приведены значения E_i , определенные методом исследования термостимулированной проводимости (ТСП) в кристаллах CdSe [7].

n	$2'$	2	$3'$	3	4	5	6	7	∞
$E_{i,n}, \text{ эв}$	0,48	0,44	0,385	0,37	0,33	0,31	0,29	0,275	0,14
$E_i, \text{ эв}$	0,48	0,43	$\approx 0,38$	0,37	0,33	0,31	0,29	0,27	0,14
$E_{i,n}, \text{ эв}$	—	0,43	—	0,37	—	0,31	—	—	0,15

Ловушки с $E_i = 0,14 \text{ эв}$, обнаруженные неоднократно при исследовании ТСП как в CdSe [7, 9, 10], так и в CdS [11 – 15], связаны с анионными вакансиями (V_A) [9 – 13]. Совпадение значений E_i , возможно, обусловлено тождественностью этих вакансий в CdS и CdSe. Мелкие донорные центры в парах, по-видимому, создаются атомами остаточной примеси. Эти примеси, скорее всего, – доноры III группы, замещающие Cd в решетке CdSe [2].

Можно заключить, что центры прилипания в пленках CdSe связаны с вакансиями V_A , находящимися в паре с мелкими донорами. Из данной модели ловушек вытекают следующие важные выводы. 1) В зависимости от природы мелкие доноры в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ занимают не только катионные, но и анионные узлы [2]. Поэтому в этих полупроводниках, наряду со спектром ловушек, описанным в данной работе,

¹⁾ Полоса с максимумом при $\lambda_m = 3,07 \text{ мкм}$ имеет значительно большую полуширину ($0,05 \text{ эв}$), чем полуширина соседних полос ($0,03 \text{ эв}$). Этот факт свидетельствует о ее дублетной структуре ($n = 3', 3$).

²⁾ Из таблицы видно также согласие термических, оцененных по методу ТСП в кристаллах CdSe [7], и оптических значений E_i . ИПФ в кристаллах наблюдалась в области $\lambda < 4 \text{ мкм}$ [8].

должен наблюдаться также спектр, обусловленный парами из вакансий V_A и донора в анионном узле. 2) Поскольку в соединениях CdS_xCdSe_{1-x} ($x = 0 - 1$) значения ϵ и σ близки, центры V_A тождественны, то в этих соединениях, приготовленных по одинаковой технологии, должны проявляться сходные спектры ловушек. Как показывают исследования ИПФ в пленках CdS_xCdSe_{1-x} , эти выводы подтверждаются.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о реализации в полупроводниках CdS_xCdSe_{1-x} пар из компонентов донорного типа. Отметим, что пары, образованные в результате ассоциации доноров, обнаружены также в Ge и Si (см. [5]).

Автор выражает глубокую благодарность И.А.Карповичу за постановку вопроса и Э.И.Рашба за интерес к работе и полезное обсуждение.

Дагинстанский
государственный университет
им. В.И. Ленина

Поступила в редакцию
15 мая 1972 г.

Литература

- [1] Р.Бьюб. Фотопроводимость твердых тел, М., ИИЛ, 1962.
- [2] Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. М., изд. Мир, 1970.
- [3] И.П.Калинкин, Л.А.Сергеева, В.Б.Алесковский. Изв. АН СССР, Неорг. мат., 2, 2110, 1966.
- [4] М.А.Ризаханов, И.А.Карпович. ФТП, 4, 1809, 1970.
- [5] Ф.Крегер. Химия несовершенных кристаллов, гл. IX, М., 1969.
- [6] E.Tscholl. Phil. Res. Reports (Suppl), №6, 1968.
- [7] A.Opanowicz. Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. math., astron., et phys., 17, 845, 1969.
- [8] Е.Н.Аркадьева, С.М.Рывкин. ФТТ, 2, 1889, 1960.
- [9] R.Bube, A.Barton. J.Chem. Phys., 28, 128, 1958.
- [10] K.Shimizu. Jap. J. Appl. Phys., 4, 627, 1965.
- [11] I.Woods, K.H.Nicholas. Brit. J. Appl. Phys., 15, 1361, 1964.
- [12] E.A.Niekisch. Proc. Intern. Cont. Semicond. Phys., Prague 1961.
- [13] G.Marlor, I.Woods. Brit. J. Appl. Phys., 16, 797, 1965.
- [14] Ф.И.Крейнгольд, Б.В.Новиков. ФТТ, 6, 1612, 1964.
- [15] А.П.Трофименко, Г.А.Федорус. Укр. физ. жур., 3, 468, 1958.