

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА В ПАРАХ СОБСТВЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ОБЛАСТИ УРБАХОВСКОГО КРАЯ CdSe

Булах Б. М., Джумаев Б. Р., Корсунская Н. Е., Кулиш Н. Р.,
Лисица М. П., Малыш Н. И., Сергеев С. О., Шейнкман М. К.

Методами линейной и нелинейной оптики исследовано влияние нарушения стехиометрии на урбаховский участок краевого поглощения CdSe. Установлено, что с ростом концентрации мелких акцепторов увеличивается размытие края линейного поглощения, растет порог просветления и происходит изменение коэффициента поглощения при переходе от низких интенсивностей излучения к высоким. Из сравнения глубины залегания мелких акцепторных уровней, найденной из температурной зависимости порога просветления и определенной по спектрам люминесценции и фотопроводимости, найдено, что просветление связано с перезарядкой акцепторов с глубиной залегания уровней ~ 0.1 эВ. Эти акцепторы входят в состав комплексных центров свечения, обуславливающих полосы люминесценции с максимумами при $h\nu_m = 1.73$ и 1.2 эВ.

При исследовании насыщения оптического поглощения специально не легированных монокристаллов CdSe в урбаховской области было обнаружено [1, 2], что пороговое значение интенсивности I_l , соответствующее началу просветления, различно для разных партий образцов. Это может быть связано как с нарушением стехиометрии, так и с различным содержанием неконтролируемых примесей. Для определения характера влияния нарушения стехиометрии на I_l и насыщение поглощения в настоящей работе методами линейной и нелинейной оптики исследован урбаховский участок края фундаментальной полосы CdSe, отожженного в парах собственных компонентов.

Специально не легированные образцы толщиной 100—200 мкм разделялись на три группы: две отжигались в парах собственных компонентов при 560 °C в течение 5 ч (одна — в парах кадмия, вторая — в парах селена), третья была контрольной.

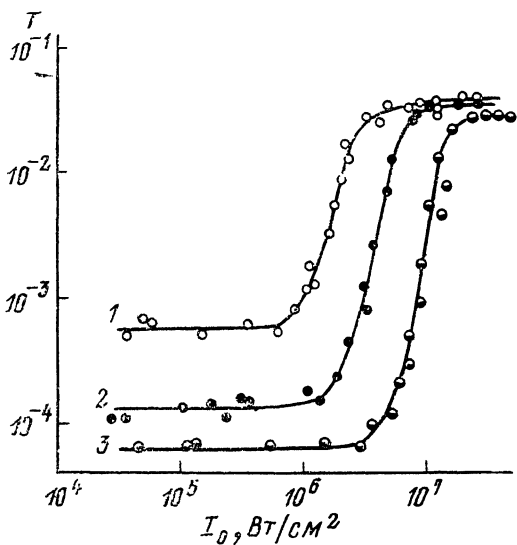
Частотная зависимость линейного коэффициента поглощения K_n измерялась как с помощью спектрографа PGS-2, так и лазера на красителе, генерирующего импульсы длительностью $t_n = 20$ нс с полушириной линии 0.05 нм в спектральной области 600—750 нм. С использованием лазерного источника для ряда значений энергии фотона измерялась зависимость пропускания T от интенсивности I_0 падающего на образец излучения. Из рис. 1 следует, что при низких ($I_0 \ll I_l$) и высоких ($I_0 \gg I_h$, I_h — интенсивность излучения, соответствующая порогу насыщения) I_0 пропускание (T_n и T_{∞} соответственно) практически не зависит от I_0 , а при увеличении I_0 от I_l до I_h оно резко возрастает. Для описания наблюдаемого хода изменения T с I_0 можно привлечь две модели. Согласно первой [3], нелинейное уменьшение коэффициента поглощения с ростом I_0 вызвано заполнением неравновесными носителями заряда хвоста плотности состояний. При этом пренебрегается взаимодействием носителей друг с другом и с заряженными дефектами. Однако полученными в таких предположениях формулами не удастся описать экспериментальный ход $T(I_0)$. Вторая модель [4, 5] объясняет просветление перезарядкой или экранировкой заряженных дефектов, участвующих в формировании края поглощения. В этом случае связь T с I_0 описывается соотношениями [5]

$$T = (1 - R)^2 \exp(-K_n d) \quad \text{при } I_0 \leq I_l, \quad (1)$$

$$T = (1 - R)^2 \exp(-K_n d) \left[1 + \frac{K_n}{K_h} \left(\frac{I_0}{I_l} - 1 \right) \right]^{K_n/K_h} \quad \text{при } I_l \leq I_0 \leq I_h, \quad (2)$$

$$T = (1 - R)^2 \exp(-K_n d) \frac{I_l}{I_0} \left[e^{K_n d} + \frac{I_0 - I_h}{I_l} \right] \quad \text{при } I_0 \geq I_h, \quad (3)$$

где R — коэффициент отражения, K_n — коэффициент поглощения CdSe в просветленном состоянии. Совпадение рассчитанного с помощью (1)–(3) хода $T(I_0)$ (рис. 1, сплошные кривые) с экспериментальным (точки) показывает, что



эти формулы хорошо описывают эксперимент, что свидетельствует в пользу изменения зарядового состояния точечных дефектов в процессе просветления.

Воспользовавшись известными значениями T_n , T_h и толщин d образцов, несложно оценить K_n и K_h . Частотные зависимости K_n и K_h (рис. 2) удовлетворяют пра-

Рис. 1. Зависимость пропускания T от интенсивности I_0 падающего на образец излучения.

1 — CdSe : Cd, 2 — CdSe, 3 — CdSe : Se. $d = 100$ мкм, $h\nu = 1.7141$ эВ, $E_{\perp C}$, $T_0 = 300$ К.

виду Урбаха. Кроме того, с переходом от CdSe : Cd к CdSe и к CdSe : Se край линейного поглощения размывается сильнее (рис. 2, кривые 1–3), в то время как в просветленном состоянии его размытие практически не зависит от условий отжига (рис. 2, кривые 1–3). Поскольку в полупроводниках край формируется заряженными точечными дефектами и фононами [1, 6], последний факт указывает на то, что в просветленном состоянии размытие края связано с фононами, а просветление обусловлено исчезновением (или сильным уменьшением) случайных электрических полей, созданных точечными дефектами.

Для того чтобы выяснить, какие точечные дефекты играют доминирующую роль в просветлении, обратимся к данным о параметрах центров исследованных образцов, определенных электрическими, оптическими и фотоэлектрическими методами (см. таблицу).¹ Из холловских данных следует, что в пределах

Параметры образцов CdSe

Параметр	CdSe : Cd	CdSe	CdSe : Se
Температура отжига $T_{отж}$, К	560		560
Удельное темновое сопротивление ρ , Ом·см	0.35	$7.3 \cdot 10^{10}$	$1.9 \cdot 10^9$
Концентрация мелких доноров N_M , см ⁻³	$6.3 \cdot 10^{18}$	$1.4 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{17}$
Концентрация глубоких доноров N_D , см ⁻³		$1.0 \cdot 10^{14}$	$1.0 \cdot 10^{13}$
Концентрация акцепторов N_A , см ⁻³	$7.4 \cdot 10^{15}$	$1.4 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{17}$
Концентрация m -центров N_m , см ⁻³		$6.0 \cdot 10^{16}$	
Концентрация x -центров N_x , см ⁻³			$2.0 \cdot 10^{16}$
Глубина залегания мелкого акцепторного уровня m - и x -центров E_{cm} , эВ		0.1–0.13	0.1–0.13
Поперечное сечение захвата электрона мелким акцептором m -центра S_m^+ , см ²		$1.0 \cdot 10^{-18}$	
Поперечное сечение захвата электрона мелким акцептором x -центра S_x^+ , см ²			$1.0 \cdot 10^{-19}$

¹ Подробное описание методов и результатов опубликовано в УФЖ.

погрешности измерения концентрации мелких доноров с глубиной залегания $E_D = 0.02$ эВ не зависит от содержания селена в исследованных образцах и значительно превышает концентрацию глубоких доноров, определенную из анализа спектров термостимулированной проводимости. В то же время рост содержания селена сопровождается увеличением концентрации акцепторов (см. таблицу), которая практически совпадает с суммарной концентрацией центров свечения.

Анализ фотоэлектрических и люминесцентных данных показывает, что с ростом содержания Se увеличивается концентрация m -центров ($E_{vm} = 0.1 - 0.13$ эВ), x -центров, в состав которых входят m -центры, и r -центров ($E_{vr} = 0.26 - 0.28$ эВ) свечения (см. таблицу).

Из таблицы и рис. 1, 2 следует, что с ростом концентрации акцепторов край линейного поглощения размывается сильнее. Это позволяет предположить, что просветление в урбаховском участке связано либо с перезарядкой, либо с экранировкой акцепторов, формирующих рельеф потенциала.

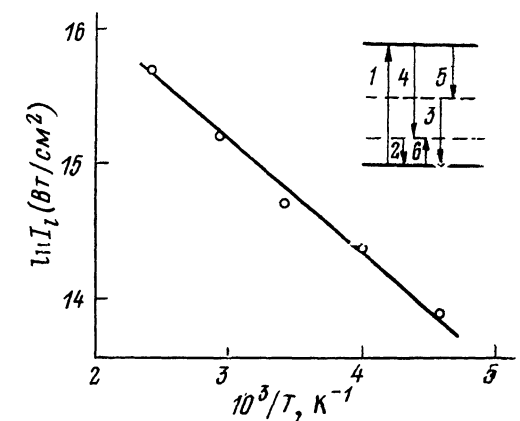
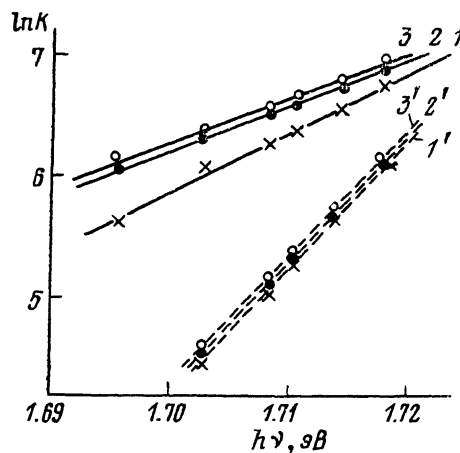


Рис. 2. Частотная зависимость линейного коэффициента поглощения K_n CdSe (1—3) и коэффициента поглощения в просветленном состоянии K_B (1'—3').
1 — CdSe : Cd, 2 — CdSe, 3 — CdSe : Se. $E \perp C$,
 $T_0 = 300$ К.

Рис. 3. Температурная зависимость порога просветления I_1 образцов CdSe : Cd.

На вставке приведена схема энергетических уровней, использованная для расчета температурной зависимости I_1 .

Для выяснения, какой механизм (экранировка или перезарядка) доминирует при просветлении, оценим радиус экранирования и сравним его с радиусом акцептора. Для невырожденного полупроводника [7]

$$r_0 = \left(\frac{\epsilon k T_0}{4 \pi p e^2} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная, T_0 — температура, p — концентрация дырок. Одновременное измерение нелинейного поглощения и люкс-амперных характеристик показало, что на пороге просветления концентрация электронов $n = (2 \div 4) \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. Полагая для времен порядка длительности лазерного импульса ($t_n = 20$ нс) $n \approx p$, находим, что при 300 К $r_0 = 190 - 270$ Å. В то же время боровский радиус a_B наиболее мелкого водородоподобного акцептора с $E_{v,d} = 0.1 - 0.13$ эВ равен $7.7 - 8.7$ Å, т. е. $r_0 \gg a_B$. Следовательно, просветление нельзя объяснить экранировкой акцепторов.

С другой стороны, с ростом концентрации неравновесных носителей происходит движение электронного F_n и дырочного F_p квазиуровней Ферми к краям

разрешенных зон. Оценим положение дырочного квазиуровня Ферми при $I_0 = I_l$, воспользовавшись соотношением [7]

$$p = N_v \exp(-F_p/kT_0). \quad (5)$$

Подставив в (5) известные значения $p \simeq n$, соответствующие I_l , и значение плотности состояний N_v в валентной зоне при $T_0 = 300$ К, находим $F_p = 0.13 - 0.15$ эВ. Следовательно, при $I_0 = I_l$ могут перезаряжаться акцепторы с глубиной залегания, равной или превышающей 0.13 эВ, и просветление может быть связано именно с этим процессом. Тогда температурная зависимость I_l должна определяться энергетическим положением перезаряжаемого акцептора E_{vA} . Для проверки этого утверждения найдем связь I_l с T_0 , определим из нее E_{vA} и сопоставим со значениями глубин залегания приведенных в таблице акцепторных уровней.

Полагаем, что за время лазерного импульса реализуются электронные переходы (см. вставку на рис. 3). При поглощении света (переход 1) фотодырки захватываются мелкими акцепторами (переход 2) и более глубокими центрами излучательной и безызлучательной рекомбинации (переход 3). Генерируемые светом электроны рекомбинируют с дырками на мелком акцепторе (переход 4) и с дырками, захваченными глубокими центрами (переход 5). Учтем также термический выброс дырок с мелких акцепторов (переход 6). В общем случае кинетическое уравнение, описывающее изменение концентрации дырок p на акцепторных уровнях одного типа, можно записать в виде [8]

$$\frac{dp_A}{dt} = g_A K I - C_A^n N_v p_A \exp\left(-\frac{E_{vA}}{kT_0}\right) - C_A^p n p_A, \quad (6)$$

где K — коэффициент поглощения, g_A — доля дырок, захватываемых акцепторными уровнями, C_A^n , C_A^p — коэффициенты захвата электронов и дырок акцепторами соответственно.

Решение уравнения (6) значительно упрощается, если за время $t = t_n$ устанавливается квазиравновесие между акцепторными уровнями и валентной зоной (квазистационарность), а рекомбинацией электронов на акцепторных уровнях можно пренебречь. Для проверки выполнимости этих условий оценим времена захвата дырки (τ_p) акцептором, ее термического выброса с уровня акцептора в v -зону (τ_v) и рекомбинации с электроном, захватываемым акцептором (τ_n):

$$\tau_p = \frac{1}{S_A^p v_p N_A} \gg \frac{1}{S_A^p v_p n_A}, \quad (7)$$

где v_p — тепловая скорость движения дырки, N_A — концентрация электронов на акцепторном уровне, n_A — концентрация акцепторов, S_A^p — сечение захвата дырки акцептором;

$$\tau_v = \frac{1}{S_A^p v_p N_v \exp(-E_{vA}/kT_0)}, \quad (8)$$

$$\tau_n = \frac{1}{S_A^n v_n n_A} \gg \frac{1}{S_A^n v_n n_m}, \quad (9)$$

где v_n — тепловая скорость движения электрона, S_A^n — сечение захвата электрона акцептором.

Поскольку при $I_0 = I_l$ F_p близок к E_{vm} , можно считать, что перезаряжающимся при увеличении I акцептором является m -центр. Подставляя в (7)–(9) соответствующие параметры m -центра, находим $\tau_p = 1.3 \cdot 10^{-9}$, $\tau_v = 1 \cdot 10^{-9}$, $\tau_n = 6 \cdot 10^{-5}$ с. При оценке τ_p значение S_m^p принято равным сечению захвата дырки аналогичным центром в CdS ($S_m^p = 5 \cdot 10^{-16}$ см² [8]), поскольку для CdSe этот параметр не определяется. Таким образом, по крайней мере для m -центров τ_p ,

и $\tau_n \ll \tau_n$, а $\tau_n \gg t_n$, т. е. условия квазиравновесности выполняются и в (6) можно пренебречь последним членом. Тогда

$$\frac{dp_A}{dt} = g_A kI - C_A^p N_v p_A \exp\left(\frac{-E_{vA}}{kT_0}\right) = 0. \quad (10)$$

Поскольку при разных температурах порогу просветления должно соответствовать одно и то же заполнение перезаряжающихся акцепторов, то

$$g_A = \frac{N_A C_A^p}{N_A C_A^p + \sum_i N_i C_i^p} \quad (11)$$

(N_A — концентрация электронов на акцепторах, C_i^p — коэффициент захвата дырки любым другим центром рекомбинации, конкурирующим с рассматриваемым акцептором) можно считать не зависящим от температуры. Далее при $I_0 = I_1$ можно положить $K = K_n$ (рис. 1).

С учетом сформулированных выше приближений из (10) следует

$$I_1 = \frac{C_A^p N_v p_A \exp(-E_{vA}/kT_0)}{g_A K_n}. \quad (12)$$

В (12), кроме экспоненциального члена, температурно зависимыми являются: $C_A^p = S_A^p v_p$, N_v , K_n , так как $v_p \sim T_0^{1/2}$, $N_v \sim T_0^{3/2}$ и, согласно теории [9], $S_A^p \sim \sim T_0^{-2}$, произведение $C_A^p N_v$ оказывается температурно независимо. Что касается K_n , то его изменение с температурой можно компенсировать подбором длины волны возбуждающего излучения.

Таким образом, если измерения проводятся при одинаковых значениях K_n , то (12) предсказывает экспоненциальное увеличение I_1 с ростом T_0 .

Отметим, что при экранировке порогу просветления соответствует условие

$$a_B = r_0 = \left(\frac{\epsilon k T_0}{4\pi p e^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{\epsilon k T_0}{4\pi K_n I_1 \tau e^2}\right)^{1/2}, \quad (13)$$

из которого следует линейная связь I_1 с T_0 .

Экспериментальная проверка хода температурной зависимости I_1 выполнена для ряда значений K_n . Типичная зависимость $I_1(T_0)$ для $K_n = 530 \text{ см}^{-1}$ приведена на рис. 3. Как видно из этого рисунка, она носит экспоненциальный характер, а значение E_{vA} , определенное для ряда значений K_n , равно $(0.1 \pm \pm 0.03) \text{ эВ}$ и соответствует глубине залегания уровня водородоподобного акцептора, входящего в состав m - и x -центров свечения ($E_{vm} = 0.1 - 0.13 \text{ эВ}$).

Таким образом, с учетом всей совокупности экспериментальных фактов процесс просветления можно представить следующим образом. С ростом интенсивности излучения происходит движение электронного и дырочного квазиуровней Ферми к зонам разрешенных энергетических состояний. До тех пор, пока дырочный квазиуровень Ферми находится выше энергетического положения мелкого акцепторного уровня, потенциальный рельеф сохраняется. Когда он пересекает этот акцепторный уровень, происходит быстрая перезарядка акцепторов, что сопровождается быстрым уменьшением или полным уничтожением потенциального рельефа, сформированного акцепторами, и, следовательно, уменьшением размытия края поглощения.

Список литературы

- [1] Лисица М. П., Кулиш Н. Р., Малыш Н. И., Булах Б. М. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 8. С. 1399—1404.
- [2] Лисица М. П., Кулиш Н. Р., Малыш Н. И., Булах Б. М. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 2. С. 353—355.
- [3] Грибковский В. П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск, 1975. 464 с.

- [4] Кочелап В. А., Кулиш Н. Р., Лисица М. П., Малыш Н. И., Соколов В. Н. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 5. С. 868—874.
- [5] Кочелап В. А., Кулиш Н. Р., Лисица М. П., Малыш Н. И., Соколов В. Н. // УФЖ. 1990. Т. 35. В. 9. С. 1319—1330.
- [6] Кулиш Н. Р., Лисица М. П., Малыш Н. И., Булах Б. М. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 1. С. 25—28.
- [7] Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М., 1977. 672 с.
- [8] Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. Неравновесные процессы в полупроводниках. Киев, 1981. 264 с.
- [9] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 562 с.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Получена 7.06.1991
Принята к печати 17.06.1991