

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ГАШЕНИЕ ОСТАТОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

Джуади Д., Касиян В. А., Недеогло Д. Д.

В интервале температур от 77 до 300 К изучены явления долговременной релаксации и остаточной проводимости в монокристаллах n -ZnSe, легированных медью. Установлено, что с ростом температуры резко ускоряется процесс релаксации неравновесной проводимости при снятии фотовозбуждения, величина остаточной проводимости и ее кратность по отношению к темновой уменьшаются, имеет место температурное гашение. В рамках двухбарьерной модели макроскопически неоднородного полупроводника наблюдаемые явления объясняются увеличением рекомбинационных барьеров при одновременном уменьшении дрейфовых. Показано, что наблюдаемые изменения барьеров в процессе термического гашения остаточной проводимости связаны с температурным изменением концентрации неравновесных носителей тока.

Явления долговременной релаксации (ДР) и остаточной проводимости (ОП) в монокристаллах селенида цинка были обнаружены нами и изучены ранее [1]. Процесс долговременной релаксации проводимости может быть ускорен внешними воздействиями, такими как повышение температуры, действие сильного электрического поля или инфракрасная (ИК) подсветка. В применении к ОП эти воздействия классифицируются как температурное, полевое и ИК гашение соответственно. Гашение ОП в ZnSe электрическим полем было рассмотрено нами в работе [1].

В данной работе приводятся результаты исследования влияния температуры на характер релаксационных процессов и остаточную проводимость в кристаллах n -ZnSe, легированных медью. Исследовались кристаллы n -ZnSe, выращенные из расплава. Легирование производилось в процессе отжига исходных кристаллов при температуре 950 °C в течение 100 ч в расплаве жидкого цинка с добавкой меди. Измерения проводились в интервале температур от 77 до 300 К.

На рис. 1 приведены кривые релаксации электропроводности образца n -ZnSe, отожженного в расплаве Zn + 0.4 at% Cu, при фиксированных температурах. Резкий скачок электропроводности на начальном участке кривых связан с освещением образца интегральным светом ($I = 2700$ лк). В момент времени $t = 0$ (рис. 1) освещение выключается и начинается релаксация проводимости. Видно, что с ростом температуры резко ускоряется процесс релаксации в начальный период времени. Величина остаточной проводимости $\sigma_{\text{оп}}$ и ее кратность $\sigma_{\text{оп}}/\sigma_t$, где σ_t — значение темновой проводимости, с увеличением температуры резко уменьшаются (см. вставку на рис. 1), т. е. имеет место температурное гашение ОП.

Для установления механизма наблюдаемого гашения ОП рассмотрим динамику изменения характера температурных зависимостей электропроводности σ (рис. 2) и коэффициента Холла R_X (рис. 3). Зависимости $\sigma(T)$ и $R_X(T)$ в состоянии ОП измерялись после процесса релаксации в течение 12 ч при каждой фиксированной температуре. Наклон наиболее низкотемпературного участка зависимости $\sigma(T)$ (рис. 2, кривая 3) определяет высоту дрейфового барьера $E_{\text{др}}$, пониженного в состоянии ОП, по аналогии с наклоном наиболее низкотемпературного участка температурной зависимости темновой проводимости (кривая 1),

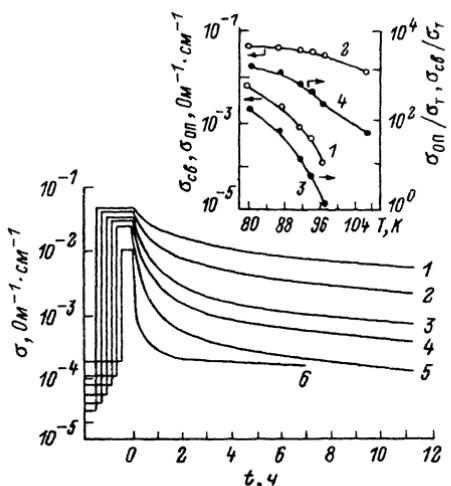


Рис. 1. Зависимость электропроводности от времени при различных температурах.

T, K: 1 – 80, 2 – 87, 3 – 92, 4 – 94.5, 5 – 97, 6 – 107. На вставке – температурные зависимости остаточной проводимости σ_{OP} (1); квазистационарной фотопроводимости σ_{CB} (2); кратности остаточной проводимости $\sigma_{\text{OP}}/\sigma_T$ (3) и кратности фотопроводимости $\sigma_{\text{CB}}/\sigma_T$ (4).

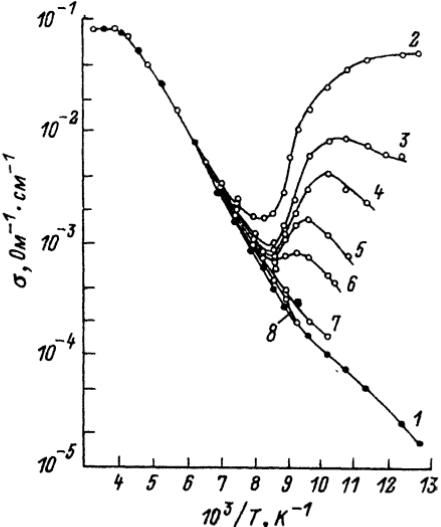


Рис. 2. Температурные зависимости темновой (1), световой (2) и остаточной (3–8) проводимости для кристалла n -ZnSe, отожженного в расплаве Zn + 0.4 at% Cu.

2 – при освещении интегральным светом $I = 2700$ лк; 3–8 – после частичного температурного гашения в результате прогрева до T , K: 3 – 80, 4 – 87, 5 – 92, 6 – 94.5, 7 – 97, 8 – 107.

где этот барьер принимает максимальное значение. С повышением температуры при фиксированной начальной величине ОП (рис. 2, кривая 3) высота дрейфовых барьера увеличивается вследствие ускорения интенсивности рекомбинации неравновесных носителей, что компенсирует активационный рост проводимости и обуславливает слабую температурную зависимость σ_{OP} . Остаточная проводимость достигает максимума. Дальнейший ход температурной зависимости σ_{OP} определяется изменением концентрации неравновесных носителей:

$$\Delta n = \alpha \beta I \tau_0 \exp \left[\frac{E_{\text{рек}}(\Delta n)}{kT} \right], \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, β – квантовый выход, I – интенсивность света, τ_0 – время рекомбинации в отсутствии пространственного разделения носителей заряда, меняющееся в пределах от 10^{-12} до 10^4 с. Из температурной зависимости коэффициента Холла R_X (рис. 3) видно, что при увеличении температуры выше 95 K концентрация неравновесных носителей в состоянии ОП (кривая 3) уменьшается в соответствии с (1), стремясь к темновому значению. Причиной уменьшения концентрации неравновесных носителей является уменьшение рекомбинационного барьера с ростом температуры. При этом в эксперименте наблюдается уменьшение с ростом температуры мгновенного времени $\tau_{\text{мгн}}$ релаксации фотопроводимости, определяемого временем жизни неравновесных носителей. На рис. 4 приведена зависимость $\tau_{\text{мгн}}$ от длительности релаксации при различных температурах гашения ОП. Видно, что с ростом температуры до 95 K (рис. 4, кривая 4) время жизни неравновесных носителей в состоянии ОП уменьшается, что непосредственно указывает на уменьшение рекомбинационного барьера. Дальнейшее увеличение температуры приводит к полному исчезновению рекомбинационных барьеров, поскольку при 107 K ОП, обусловленная нерав-

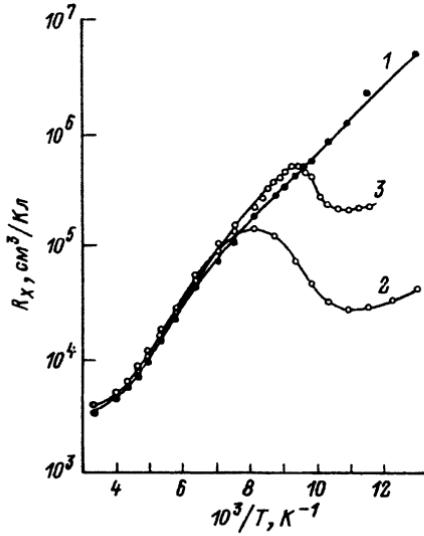


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Холла в темноте (1), при освещении интегральным светом $I = 300$ лк (2) и в состоянии ОП после частичного температурного гашения при 87 К (3).

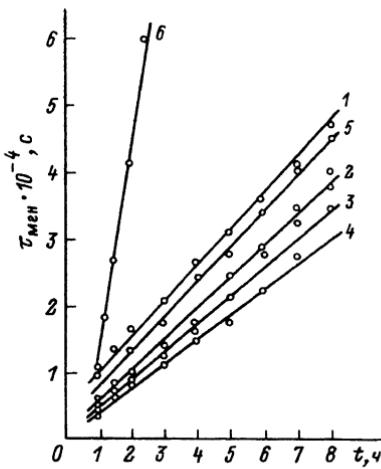


Рис. 4. Зависимость $\tau_{\text{мгн}}$ от длительности релаксации при различных температурах для образца n -ZnSe, отожженного в расплаве Zn + 0.4 ат% Cu.

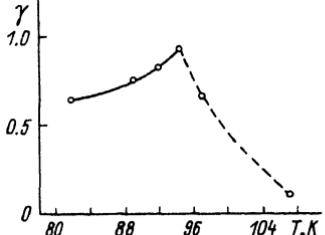
T, К: 1 — 80, 2 — 87, 3 — 92, 4 — 94.5, 5 — 97, 6 — 107.

новесными носителями, полностью исчезает (рис. 1, кривая 6), а $\tau_{\text{мгн}}$ резко возрастает (рис. 4, кривая 6) и определяет уже время жизни основных носителей τ_0 в соответствии с формулой (1).

Уменьшение концентрации неравновесных носителей заряда с ростом температуры ослабляет экранирование примесного потенциала, что вызывает рост дрейфового барьера и, как следствие, падение электропроводности до темнового значения при $T \approx 125$ К (рис. 2, кривая 3). Таким образом, при фиксированной начальной температуре гашения температурная зависимость $\sigma_{\text{оп}}$ имеет вид кривой с максимумом. По мере роста температуры гашения (последовательный переход от кривой 3 к кривой 6 на рис. 2) положение максимума смещается к высоким температурам, абсолютная величина его уменьшается, наклон низкотемпературного крыла максимума увеличивается, указывая на рост величины дрейфового барьера в процессе гашения ОП. Наконец, при $T \geq 97$ К зависимость $\sigma_{\text{оп}}(T)$ практически повторяет температурный ход темновой электропроводности, т. е. имеет место полное температурное гашение ОП (рис. 2, кривая 8).

В соответствии с моделью случайного примесного потенциала, принятой нами в качестве рабочей модели, состояние с наибольшей величиной ОП характеризуется наличием в образце одновременно высоких рекомбинационных барьеров и меньших по высоте дрейфовых барьеров. Как уже было показано выше, с увеличением температуры гашения рост высоты дрейфовых барьеров сопровождается уменьшением рекомбинационных барьеров. На рис. 5 представлена температурная зависимость параметра γ , определяемого как отношение величины дрейфового барьера к величине рекомбинационного барьера. Стремление γ к единице с ростом температуры означает, что величина $E_{\text{рек}}$ приближается к величине $E_{\text{др}}$. При дальнейшем повышении температуры неравновесные носители заряда за очень короткое время после снятия возбуждения, в силу малости высоты $E_{\text{рек}}$, полностью рекомбинируют, и проводимость образца резко уменьшается до темнового значения (рис. 1, кривая 6). Время жизни носителей при столь высоких температурах резко возрастает, указывая на то, что проводимость

Рис. 5. Температурная зависимость $\gamma = E_{\text{др}}/E_{\text{рек}}$ для образца n -ZnSe, отожженного в расплаве Zn + 0.4 at% Cu.



в этом интервале температур определяется главным образом равновесными носителями. Величина γ , формально определенная в этой области температур по наклону зависимости $\tau_{\text{МГН}}(t)$ (рис. 4, кривые 5, 6), резко уменьшается с ростом температуры. Таким образом, предсказываемое двухбарьерной моделью

случайного потенциального рельефа соотношение $\gamma < 1$ хорошо выполняется экспериментально в исследованных нами образцах и подтверждает правильность выбора данной модели неоднородного полупроводника для анализа экспериментальных результатов.

В заключение рассмотрим вопрос о возможности изменения амплитуды потенциального рельефа с ростом температуры гашения ОП в кристаллах ZnSe(Cu). В работе [2] теоретически исследована возможность изменения амплитуды крупномасштабного потенциального рельефа в сильно компенсированных полупроводниках при изменении температуры. В основе рассмотрения лежит учет температурной зависимости равновесной концентрации экранирующих носителей, определяющей величину амплитуды потенциального рельефа. Согласно [2], амплитуда крупномасштабного потенциального рельефа определяется как

$$\gamma_0 = \frac{e^2 N_t^{2/3}}{\pi n_s^{1/3}}, \quad (2)$$

где n_s и $N_t \approx 2N_D$ — соответственно концентрации экранирующих носителей и заряженных дефектов. Основная идея автора [2] заключается в том, что n_s при определенных условиях существенно зависит от температуры.

Полная концентрация экранирующих равновесных носителей (в темноте) имеет вид

$$n_s = n_s^{(0)} + 2n_a, \quad (3)$$

где $n_s^{(0)} = |N_D - N_A|$, n_a — концентрация термически ионизированных акцепторных центров. С ростом температуры n_a увеличивается, и при $n_a \geq n_s^{(0)}$ становится заметным увеличение n_s и уменьшение амплитуды крупномасштабного примесного рельефа γ_0 в соответствии с формулой (2). Более наглядно механизм этого эффекта можно представить следующим образом. С увеличением температуры часть компенсирующих акцепторных центров ионизируется, а ушедшие с них электроны располагаются на донорах и в зоне проводимости, увеличивая число экранирующих носителей заряда. Ясно, что при прочих заданных условиях эффект зависимости $\gamma_0(T)$ будет тем значительнее, чем ближе расположены акцепторные уровни к дну зоны проводимости и чем меньше величина $n_s^{(0)} = |N_D - N_A|$, т. е. более существенна термическая ионизация компенсирующих акцепторов.

Температуру T_c , при которой добавка n_a оказывается сравнимой с $n_s^{(0)}$, можно оценить по формуле

$$T_c = \frac{\Delta E - 2\gamma_0}{6 \ln \left[\frac{\gamma_0}{w} \left(N_c N_A / N_t^2 \right) \right]^{1/6}}, \quad (4)$$

где $\Delta E = E_A$ — глубина залегания акцепторного уровня относительно дна зоны проводимости; $w = (e^2/\kappa) N_t^{1/3}$ — амплитуда рельефа в пределе очень высоких температур, когда n_s и N_t одного порядка; N_c — плотность состояний в зоне проводимости. Оценка T_c , выполненная нами для $n\text{-ZnSe(Cu)}$ по формуле (4) с использованием значений параметров $\Delta E \approx 2$ эВ, $N_D = 9.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_A = 9.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\kappa = 8.66$, $m^* = 0.17m_0$, $K = N_A/N_D = 0.97$, дает значение температуры $T_c \approx 1750$ К, т. е. в исследованных нами образцах $n\text{-ZnSe(Cu)}$ эффект зависимости амплитуды потенциального рельефа от температуры в интервале от 77 до 300 К, обусловленный изменением концентрации равновесных носителей, пренебрежимо мал и может не учитываться. Наблюдаемые изменения E_{peak} и E_{dr} в процессе термического гашения ОП связаны только лишь с температурным изменением концентрации неравновесных носителей тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Nedeoglo D. D., Simashkevich A. V., Khromov V. I. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 57. N 1. P. 419—427.
- [2] Карпов В. Г. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 2. С. 217—223.

Молдавский государственный университет
Кишинев

Получена 24.01.1991
Принята к печати 4.03.1992