

УДК 621.315.592

## Роль макродефектов в электронных и ионных процессах, протекающих в широкозонных полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$

© Б.Р. Джумаев

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
252028 Киев, Украина

(Получена 13 октября 1997 г. Принята к печати 26 октября 1997 г.)

Исследованы электрические, фотоэлектрические, фотолюминесцентные характеристики и спектры электронного парамагнитного резонанса кристаллов CdS с различной плотностью дислокаций ( $\gamma = 10^2 \div 10^5 \text{ см}^{-2}$ ). Обнаружено, что наличие дислокаций с плотностью  $\gamma > 10^3 \div 10^4 \text{ см}^{-2}$  и подвижных доноров приводит к ряду специфических эффектов: анизотропии проводимости, наведенной электрическим полем, атермической диффузии доноров под действием ультразвука, искажению формы спектра краевой люминесценции, фотостимулированной деградации фоточувствительности и фотолюминесценции. Исследована зависимость типа макродефектов и оптической прочности кристаллов от технологии их получения.

Создание светодиодов и лазеров на основе широкозонных полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  сделало еще более актуальной проблему их деградации. Существенным фактором деградации является наличие гетерограниц, рождающих дислокации, которые прорастают в активный слой [1]. Другим важным фактором, как мы установили ранее, служит наличие легкоподвижных дефектов — мелких доноров, например Cd; [2]. Значительную роль (в частности, в процессах деградации лазеров с электронной накачкой) могут играть также другие типы макродефектов: включения и границы зерен.

В настоящей работе на модельных кристаллах CdS изучалось взаимодействие развитой системы дислокаций и подвижных дефектов. Плотность дислокаций  $\gamma$  в этих кристаллах варьировалась в пределах  $\gamma = 10^2 \div 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Одновременно в них присутствовали подвижные при комнатной температуре доноры. Далее следует описание ряда специфических эффектов, являющихся следствием указанного взаимодействия. Определена граничная концентрация дислокаций, где эти эффекты уже не наблюдаются. Исследованы также механизмы оптического разрушения кристаллов, используемых в качестве активных элементов лазеров с электронной накачкой.

### Эксперимент и обсуждение

Высокоомные кристаллы CdS с удельным сопротивлением  $\rho > 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  были получены методом свободного роста из газовой фазы. Плотность дислокаций определялась по ямкам травления на плоскости (0001). Для получения образцов с малой  $\gamma$  использовался метод, описанный в [3].

Для исследования фотостимулированной деградации фототока и фотолюминесценции (ФЛ) использовались кристаллы, легированные Cu в концентрации  $10^{16} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$  с  $\gamma \leq 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Процессы оптического разрушения исследовались в кристаллах, выращенных при различном соотношении давления паров S и Cd

методом, описанным в [4]. Именно такие кристаллы часто используются в качестве рабочих элементов лазеров с электронной накачкой.

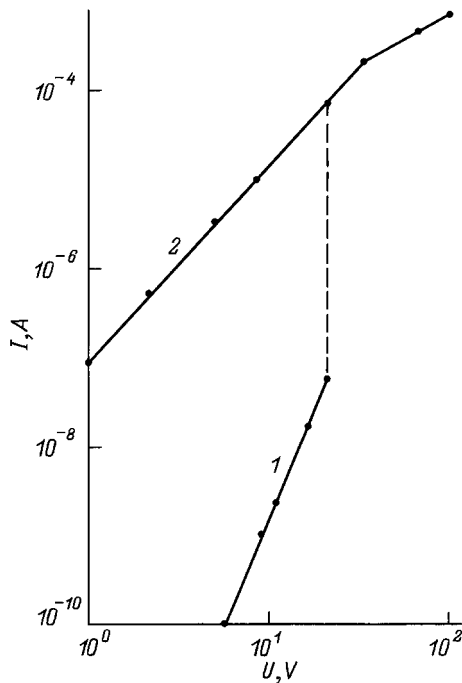
### 1. Эффекты, связанные с присутствием дислокаций

В работе наблюдались следующие специфические эффекты, связанные с присутствием декорированных дислокаций:

- 1) наведенная электрическим полем анизотропия проводимости;
- 2) атермическая диффузия доноров под действием ультразвука;
- 3) искажение формы спектра краевой люминесценции;
- 4) фотостимулированная деградация фототока и люминесценции.

#### 1.1. Анизотропия проводимости, наведенная электрическим полем

При приложении электрического поля  $E$  выше некоторого порогового значения ( $E_{th} \simeq 10 \div 10^2 \text{ В/см}$ ) при 300 К в ряде кристаллов с  $\gamma > 10^3 \text{ см}^{-2}$  наблюдалось возрастание темнового тока и фототока со временем на несколько порядков. Другими словами, вдоль направления, параллельного  $E$ , возникал проводящий канал. Однако проводимость кристалла в направлении, перпендикулярном приложенному полю, практически не изменялась (измерения проводились при кратковременном включении поля). Таким образом, возникла наведенная анизотропия проводимости. Отношение проводимостей в двух направлениях  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  могло достигать  $10^3$ . Эффект не зависел от кристаллографического направления, и канал мог быть сформирован как вдоль, так и перпендикулярно оси симметрии  $c$ . После выключения поля состояние с повышенной проводимостью разрушалось со временем. Оба процесса — формирование и разрушение проводящего канала — оказались термоактивными с энергией



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики образца до (1) и после (2) образования проводящих каналов в темноте. Штриховая линия — возрастание тока со временем в процессе формирования проводящих каналов.

активации  $\varepsilon_a$ , которая практически совпадает с энергией активации диффузии подвижных доноров  $\varepsilon_{\text{diff}}$  [5].

Характерной особенностью кристаллов, в которых наблюдается формирование проводящего канала, является их исходная неоднородность. Об этом свидетельствует вид вольт-амперных характеристик (ВАХ) темнового тока и фототока (рис. 1), а также вид амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) фототока. Для исключения влияния контактов ВАХ измерялись зондовым методом. При малых напряжениях  $U$  ( $E < E_{\text{th}}$ ) ВАХ нелинейны и их наклон  $\alpha = 2 \div 6$  в координатах рис. 1 (кривая 1) характерен для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), которые в кристаллах CdS обычно наблюдаются при полях  $E \gtrsim 10^3$  В/см [6]. Поскольку ТОПЗ в исследуемых кристаллах наблюдается при полях  $1 \div 10$  В/см, можно предполагать, что кристаллы неоднородны и содержат низкоомные области, разделенные тонкими высокоомными промежутками. С этим согласуется вид АЧХ фототока, характерный для последовательно включенных емкостей (высокоомных промежутков) и омических сопротивлений (низкоомных областей).

После формирования проводящего канала ВАХ изменяет наклон и имеет вид, характерный для ВАХ, обусловленной токами двойной инжекции (рис. 1, кривая 2) [6]. При этом на линейном участке в области высоких полей при  $T < 100$  К наблюдается зеленое свечение, что обычно имеет место в кристаллах CdS в этом случае.

Таким образом, под действием электрического поля в исследуемых кристаллах идет процесс, создающий условия для возникновения токов двойной инжекции. Для того чтобы в полупроводнике  $n$ -типа проводимости возник ток двойной инжекции, контакт с одним из электродов (катодом) должен быть омическим, а со вторым (анодом) — запирающим, способным инжектировать дырки [7]. Приложенное к образцу поле должно быть при этом достаточно велико, чтобы время пролета дырки между электродами было меньше времени ее жизни в валентной зоне. В нашем случае роль электродов играют низкоомные области. Омическим электродом служит низкоомная область, прилегающая к высокоомному промежутку со стороны катода. Запирающий контакт формируется в прианодной области высокоомного промежутка в результате образования в ней тонкого изолирующего слоя при дрейфе подвижных доноров в электрическом поле [8]. При приложении постоянного электрического поля положительно заряженные доноры мигрируют в сторону катода, но не поступают из анода. Поэтому вблизи анода формируется высокоомный слой, электрическое поле в образце перераспределяется, его напряженность у анода возрастает до тех пор, пока не наступает инжекция дырок, а в образце — двойная инжекция, что и стабилизирует ситуацию. При этом ток ограничивается сопротивлением низкоомных областей: линейный участок ВАХ в состоянии с проводящим каналом (рис. 1, кривая 2). Этот механизм формирования запирающего контакта подтверждается совпадением  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_{\text{diff}}$ .

Величина проводимости в состоянии с проводящим каналом зависит от плотности дислокаций в кристалле, уменьшаясь с уменьшением  $\gamma$ . В кристаллах с  $\gamma < 10^3$  см $^{-2}$  эффект не наблюдается, однако появляется при введении  $10^4 \div 10^5$  см $^{-2}$  дополнительных дислокаций. Таким образом, можно предположить, что низкоомными областями являются дислокации, декорированные донорами.

## 1.2. Атермическая диффузия доноров под действием ультразвука

В результате облучения ультразвуковыми импульсами (длительность импульса  $\tau_i = 10^{-5}$  с) как при 300, так и при 77 К в ряде исследуемых кристаллов наблюдалось уменьшение величины стационарного фототока  $I_{\text{ph}}$ . В обоих случаях время протекания процесса не превышало  $\tau_i$ . Анализ спектров термостимулированной проводимости и  $I_{\text{ph}}$  до и после облучения, а также люкс-амперных характеристик показал, что эффект обусловлен уменьшением концентрации мелких подвижных доноров. Со временем исходные характеристики кристалла восстанавливаются. Энергия активации процесса восстановления составляет 0.4 эВ, что совпадает с энергией активации диффузии Cd $_i$  [5]. Эффект наблюдается в кристаллах с плотностью дислокаций  $\gamma > 10^4$  см $^{-2}$ . Необходимая плотность дислокаций, а также ряд других факторов

показывают, что эффект обусловлен собиранием доноров дислокациями под действием ультразвука, как это имеет место в кристаллах CdS в случае их длительной обработки синусоидальным ультразвуком [9]. Отличием наблюдаемого нами эффекта является чрезвычайно малое время протекания процесса как при 300, так и при 77 К, что позволяет рассматривать его как имеющий очень низкий барьер активации  $Q_a$  или даже как атермический.

### 1.3. Искажение формы спектра краевой зеленой люминесценции

Известно, что в достаточно совершенных монокристаллах CdS в спектре краевой зеленой люминесценции наблюдается бесфонная линия и ее фонные повторения с убывающей с ростом  $n$  ( $n$  — число испущенных фононов) интенсивностью  $W_n$  [10]. В наиболее совершенных кристаллах CdS отношение  $W_1/W_0 = 0.8$  [11]. Особенность изученных кристаллов (с  $\gamma > 10^4 \text{ см}^{-2}$ ) состоит в том, что интенсивность бесфонной линии  $W_0$  меньше интенсивности первого фонного повторения  $W_1$  (рис. 2). В этих кристаллах присутствует заметное поглощение в области  $0.51 \div 0.55 \text{ мкм}$ . Искажение спектра тем больше, чем больше поглощение в этой области и круче его спектральная зависимость. Отсюда можно сделать вывод, что эффект связан с ослаблением интенсивности излучаемого света вследствие его поглощения в кристалле. Это подтверждается зависимостью формы спектра от длины пути излучаемого света в кристалле, которая специально варьировалась в экспериментах. Как показывают исследования АЧХ кристаллы с искаженной формой спектра ФЛ неоднородны по сопротивлению и содержат низкоомные области. По-видимому, за погло-

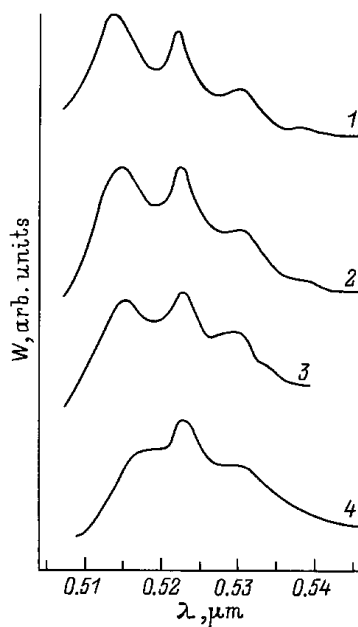


Рис. 2. Спектры зеленой люминесценции ( $W$ ) различных кристаллов CdS. Коэффициент поглощения возрастает от 1 к 4.

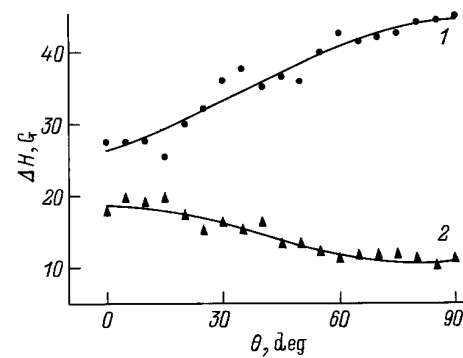


Рис. 3. Угловые зависимости  $\Delta H(\theta)$ .  $N_d = 2 \cdot 10^{17}$  (1) и  $10^{15} \div 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (2).

щение в области  $0.51 \div 0.55 \text{ мкм}$  ответственны декорированные донорами дислокации. С этим предположением согласуются результаты измерения токов, индуцированных электронным зондом, показывающие присутствие в кристалле линейных дефектов, вблизи которых наблюдается пониженная скорость рекомбинации.

### 1.4. Фотостимулированная деградация фототока и фотолюминесценции

Воздействие на исследованные кристаллы CdS:Cu видимого и инфракрасного излучения при  $T > 300 \text{ К}$  приводило к уменьшению фототока и интенсивности ФЛ (фотодеградации), обусловленному коагуляцией подвижных доноров и, как следствие, образованием центров быстрой рекомбинации [12]. В наших кристаллах наблюдались обусловленные мелкими донорами 2 пика термостимулированной проводимости — при  $T_1 = 30 \div 35 \text{ К}$  и  $T_2 = 45 \div 50 \text{ К}$ , а также две компоненты сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при  $T < 30 \text{ К}$  ( $D_1$  и  $D_2$ ) как в темноте, так и при освещении, различающиеся значениями полуширины  $\Delta H$  и  $g$ -фактора. Таким образом, в кристаллах присутствуют два типа доноров:  $D_1$  и  $D_2$ . Об исходной неоднородности кристаллов свидетельствует противоречие между их малой проводимостью, измеренной на постоянном токе, соответствующей концентрации носителей  $n < 10^5 \text{ см}^{-3}$ , и весьма низкой добротностью СВЧ резонатора, соответствующей средней концентрации свободных носителей  $n \gtrsim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при  $T > 50 \text{ К}$ , а также наличием темного сигнала ЭПР от мелких доноров (при  $T < 30 \text{ К}$ ). Таким образом, можно сделать вывод, что в исследуемых высокоомных кристаллах присутствуют низкоомные включения.

Известно, что о концентрации мелких доноров можно судить по угловой зависимости  $\Delta H(\theta)$  [13]. В исследованных образцах угловые зависимости обеих компонент сигнала ЭПР, измеренные в темноте, описываются нарастающей кривой 1 на рис. 3, что соответствует концентрации доноров  $N_d > 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . После освещения при  $T < 30 \text{ К}$   $D_1$ -компонента сигнала ЭПР

возрастает, ее угловая зависимость  $\Delta H(\theta)$  изменяется и теперь описывается спадающей кривой 2 на рис. 3, что соответствует  $N_d = 10^{15} \div 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [13]. При этом интенсивность  $D_2$ -компоненты сигнала ЭПР и ее угловая зависимость  $\Delta H(\theta)$  практически не изменяются. Таким образом, темновой сигнал определяется областями с большой концентрацией доноров  $D_1$  и  $D_2$ , а сигнал фото-ЭПР — высокоомными областями с меньшей концентрацией доноров  $D_1$  (но их большим числом) и очень низкой концентрацией доноров  $D_2$  (вклад доноров  $D_2$  от высокоомных областей не виден). Таким образом, доноры  $D_2$  сконцентрированы в основном в низкоомных областях, которые являются стоками для доноров. После освещения при  $T > 30 \text{ К}$  резко падает интенсивность компоненты  $D_2$  сигнала ЭПР, что соответствует уменьшению концентрации доноров в низкоомных областях кристалла. Таким образом, деградация происходит в основном вблизи стоков для доноров. В исследуемых кристаллах стоками, по-видимому, являются декорированные Си дислокации, поскольку преимущественно вдоль них происходит диффузия меди [14].

## 2. Зависимость оптической прочности кристаллов от соотношения давления паров серы и кадмия в процессе выращивания

Известно [15], что одной из основных причин деградации мощных лазеров с электронной накачкой на основе полупроводников  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{VI}}$  является их разрушение под действием собственного излучения. Порог этого разрушения зависит от технологических условий получения кристаллов. В частности, при некотором оптимальном соотношении давления паров серы и кадмия  $\alpha = P_S/P_{\text{CdS}} = 1.6$  могут быть получены кристаллы с довольно высокой оптической прочностью ( $11 \div 13 \text{ МВт/см}^2$ ) [4] и низкой плотностью дислокаций ( $0.6 \div 1$ )  $\cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . В то же время известно, что в кристаллах с близкой плотностью дислокаций можно получить порог оптического разрушения, существенно превышающий указанные значения [3]. Поэтому для выяснения причин разрушения кристаллов, полученных при различном соотношении давления паров серы и кадмия, мы измерили пороговые мощности их оптического разрушения и сопоставили с результатами исследования макродефектов.

Пороговая плотность мощности оптического разрушения кристаллов  $P_{\text{th}}$  определялась при облучении их импульсами света рубинового лазера наносекундной длительности по методике, описанной в [16]. Полученные результаты представлены на рис. 4, из которого видно, что в области избыточного давления паров кадмия порог слабо зависит от  $\alpha$ . С ростом давления паров серы пороговая плотность мощности возрастает, достигает максимума при  $\alpha = 1.6$  и затем резко уменьшается.

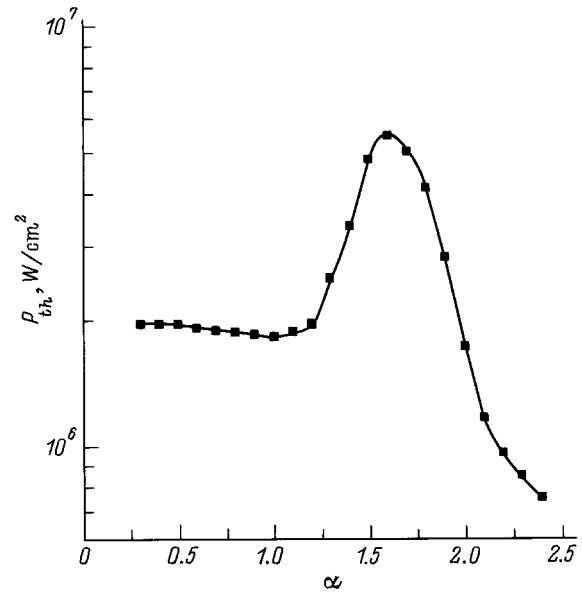


Рис. 4. Пороговая плотность мощности оптического разрушения монокристаллов CdS, выращенных при различных соотношениях давления паров  $\alpha = P_S/P_{\text{CdS}}$ .

Оказалось, что в области избыточного давления паров Cd ( $\alpha = 0.5 \div 1$ ) в кристаллах наблюдается значительное количество,  $N = (5 \div 7) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ , включений Cd диаметром  $d = 3 \div 5 \text{ мкм}$ . При увеличении давления паров S число включений уменьшается, их размеры возрастают, и при  $\alpha = 1.6$   $N \simeq 500 \text{ см}^{-2}$ ,  $d \simeq 10 \text{ мкм}$ . При дальнейшем увеличении давления паров S число включений еще уменьшается вплоть до полного их исчезновения. Однако при этом кристалл становится блочным, причем количество границ блоков возрастает с ростом  $\alpha$ . Рост  $P_{\text{th}}$  при увеличении  $\alpha$  от 0.5 до 1.6 коррелирует с уменьшением числа включений Cd, а уменьшение  $P_{\text{th}}$  при  $\alpha > 1.6$  — с ростом числа границ блоков. Поэтому можно полагать, что разрушение кристаллов, выращенных при  $\alpha < 1.6$ , обусловлено поглощением оптического излучения включениями Cd, а разрушение кристаллов, полученных при  $\alpha > 1.6$  — поглощением на границах блоков. Этот вывод подтверждается различием вида оптического разрушения кристаллов с  $\alpha < 1.6$  и  $\alpha > 1.6$ . В первом случае оно имеет вид пятен, которые, по-видимому, являются проплавами на месте включений Cd, в то время как во втором — разрушение соответствует границам блоков. Аналогичная картина имеет место и в случае разрушения рабочих элементов лазеров. Отметим, что дислокации, по-видимому, не играют существенной роли в процессах оптического разрушения исследованных кристаллов, а "оптимальным" ( $\alpha = 1.6$ ) является кристалл, содержащий минимальное число включений при минимальном количестве границ блоков.

Таким образом, в процессах деградации светоизлучающих приборов существенную роль играют не только дислокации, но и другие типы макродефектов.

## Заключение

Как следует из приведенных выше результатов, наличие развитой системы дислокаций и подвижных при комнатной температуре доноров приводит к ряду специфических эффектов. Это связано как с образованием низкоомных областей вблизи дислокаций вследствие процессов декорирования, так и с возможностью перераспределения доноров под действием различных внешних факторов (света, ультразвука, электрического поля). Последнее приводит к нестабильности характеристик полупроводниковых материалов. Наиболее чувствительным к плотности дислокаций оказался эффект наведенной анизотропии проводимости. Он наблюдался уже при  $\gamma > 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Искажение формы зеленой полосы и наличие атермической диффузии зарегистрировано лишь при  $\gamma > 10^4 \text{ см}^{-2}$ .

Следует отметить, что некоторые из описанных эффектов наблюдались и в других кристаллах  $A^{II}B^{VI}$  (CdSe и CdTe), а также в кристаллах  $A^{III}B^{V}$  (GaP).

Перечисленные эффекты позволяют получить дополнительную информацию о процессах деградации и старения в соединениях  $A^{II}B^{VI}$ . Они могут быть также использованы как экспериментальное свидетельство наличия в кристаллах и слоях дислокаций одновременно с подвижными донорами.

Еще одним процессом деградации светоизлучающих приборов, а именно мощных лазеров является их разрушение оптическим излучением. При этом существенную роль могут играть другие типы макродефектов (включения, границы блоков). Как показывают приведенные выше результаты, не только концентрация, но и преобладающий тип макродефектов зависит от режимов получения кристаллов (в частности, от соотношения давлений паров компонентов). В области избыточного давления паров кадмия макродефектами, ответственными за оптическое разрушение, являются включения кадмия, а в области избыточного давления серы — границы блоков. Это определяет вид разрушения рабочих элементов лазеров и их оптическую прочность.

## Список литературы

- [1] M. Ozawa et al. Optoelectronics — Devices and Technologies, **9**, 193 (1994).
- [2] M.K. Sheinkman, N.E. Korsunkaya, I.V. Markevich, T.V. Torchinskaya. J. Phys. Chem. Sol., **43**, 475 (1982).
- [3] N.V. Klimova, N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich, G.S. Pekar, A.F. Singaevsky. Mater. Sci. Engin. B, **34**, 12 (1995).
- [4] О.В. Богданкевич, Н.Н. Костин, Е.М. Красавина, И.В. Крюкова, Е.В. Марков, Е.В. Матвиенко, В.А. Теплицкий. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **23**, 1618 (1987).
- [5] N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich, T.V. Torchinskaya, M.K. Sheinkman. J. Phys. C, **13**, 2975 (1980).
- [6] R.H. Bube. *Photoconductivity of Solids* (Wiley, N.Y., 1960).
- [7] G.A. Marlos, J. Woods. Proc. Phys. Soc., **81**, 1013 (1963).
- [8] C.H. Henry, K. Nassau, J.W. Shiever. Phys. Rev. B, **4**, 2453 (1971).
- [9] А.П. Здебский, Н.В. Миролюк, С.С. Остапенко, А.У. Савчук, М.К. Шейнкман. ФТП, **20**, 1861 (1986).
- [10] *Физика и химия соединений  $A_2B_6$* , под ред. С.А. Медведова (М., Мир, 1970).
- [11] R.E. Halsted, M. Aven, H.D. Coghill. J. Electrochem. Soc. **112**, 177 (1965).
- [12] N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich, T.V. Torchinskaya, M.K. Sheinkman. Phys. St. Sol. (a), **60**, 565 (1980).
- [13] K. Morigaki, S. Toyotomi, J. Toyotomi. J. Phys. Soc. Japan, **31**, 511 (1971).
- [14] G.A. Sullivan. Phys. Rev., **184**, 796 (1969).
- [15] В.И. Решетов, Г.В. Бушуева, Г.М. Зиненкова, А.С. Насибов, А.Н. Печенов, Н.А. Тяпунина. Квант. электрон. (Киев), **14**, вып. 1, 164 (1987).
- [16] Н.Е. Корсунская, Н.Р. Кулиш, Г.С. Пекарь, А.Ф. Сингаевский. Квант. электрон. (Киев), вып. 44, 74 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

## The role of macrodefects in electronic and ionic processes in wide-gap II–VI semiconductors

B.R. Dzhumayev

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
252028 Kiev, Ukraine

**Abstract** Electric, photoelectric, photoluminescence characteristics and EPR spectra of CdS crystals with different dislocation densities ( $\gamma = 10^2 \div 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ) have been measured. It has been found that the presence of dislocations ( $\gamma > 10^3 \div 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) together with mobile donors results in a number of specific effects: anisotropy of conductivity induced by electric field, athermal diffusion of donors under ultrasound, distortion of edge emission spectrum shape, photo-enhanced degradation of photosensitivity and photoluminescence intensity. Dependences of macrodefect type and crystal optical strength on the method of crystal growth have been investigated.