

СПЕКТРЫ ЭПР МЕЛКИХ ДОНОРОВ, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ CdS

© Н. П. Баран, Б. Р. Джумаев, Н. Е. Корсунская,
И. В. Маркевич, Л. Ю. Хоменкова, Е. П. Шульга

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 26 апреля 1995 г.)

В окончательной редакции 15 декабря 1995 г.)

Спектры ЭПР и фото-ЭПР подвижных мелких доноров, ответственных за электронно-стимулированные процессы, а именно фотохимические реакции в кристаллах CdS, исследовались в интервале температур 10–77 К. Показано, что эти доноры не распределены однородно по кристаллу, а в основном сосредоточены вблизи некоторых стоков, возможно дислокаций, которые могут геттерировать подвижные дефекты. Оказалось, что исследуемые доноры являются однозарядными центрами.

Ранее нами было показано, что в кристаллах CdS имеют место реакции дефектов, приводящие к существенному изменению их характеристик (проводимости, фоточувствительности, спектров люминесценции и термостимулированной проводимости) и протекающие в интервале температур 150–400 К при освещении (фотохимические реакции — ФХР) [1]. ФХР обратимы: после нагревания до 400 К и охлаждения, в темноте кристалл возвращается в исходное состояние [1].

Оказалось, что в большинстве исследованных нами реакций принимают участие мелкие доноры, подвижные в решетке CdS при температурах, близких к комнатной [1,2]. Предполагалось, что такими донорами являются собственные дефекты — атомы междоузельного кадмия Cd_i [1,2]. С целью получить дополнительные сведения об этих центрах в настоящей работе исследовалось влияние ФХР на спектры ЭПР мелких доноров в кристаллах CdS.

1. Методика эксперимента

Для исследования были выбраны кристаллы CdS с ФХР, при которой происходит наиболее заметное изменение (уменьшение) концентрации мелких подвижных доноров. Эта ФХР протекает в кристаллах CdS:Cu и проявляется в деградации их фоточувствительности при освещении [3].

В работе измерялись спектры ЭПР в интервале температур 10–77 К, а также спектры термостимулированной проводимости (ТСП) в интервале температур 4.2–77 К до и после протекания ФХР. Для измерений использовались объемные монокристаллы CdS, выращенные методом сублимации [4]. Легирование медью производилось диффузией с поверхности при 1000 К в потоке инертного газа. Из легированного кристалла выкалывались образцы размером $2 \times 3 \times 10$ мм. На одну из сколотых поверхностей наплавлялись электроды из индия. Все исследованные кристаллы были высокоомными и фоточувствительными. Для проведения ФХР образцы нагревались до 400 К, а затем охлаждались до 300 К при освещении сфокусированным светом лампы накаливания. Стирание ФХР (возвращение в исходное состояние) осуществлялось путем прогрева образцов до 400 К, с последующим охлаждением до 300 К в темноте [3].

Измерения ЭПР производились на спектрометре «Varian» E-12 в трехсантиметровом диапазоне с высокочастотной модуляцией магнитного поля ($f = 100$ kHz). Температура устанавливалась продувкой газобразного гелия через рабочий резонатор с образцом.

2. Результаты измерений

В спектрах ТСП всех исследованных кристаллов в области $T = 4.2\text{--}77$ К наблюдались два пика при $T_1 = 30\text{--}35$ К и $T_2 = 45\text{--}50$ К (рис. 1). Ранее было показано, что оба этих пика обусловлены мелкими водородоподобными донорами [5,6]. В спектрах экситонной люминесценции при 4.2 К этим центрам соответствуют две линии I_2 экситонов, связанных на нейтральных донорах [2]. Было показано также, что доноры, ответственные за пик при $T_2 = 45\text{--}50$ К, подвижны при температурах, близких к комнатной [5].

После проведения ФХР величины обоих пиков уменьшаются, при этом уменьшение величины первого пика обусловлено изменением времени жизни свободного электрона τ_n , в то время как уменьшение величины второго связано как с изменением τ_n , так и с падением концентрации соответствующих центров [3,5].

По результатам измерений ЭПР исследованные кристаллы можно разделить на две группы. В кристаллах группы I сигнал ЭПР от доно-

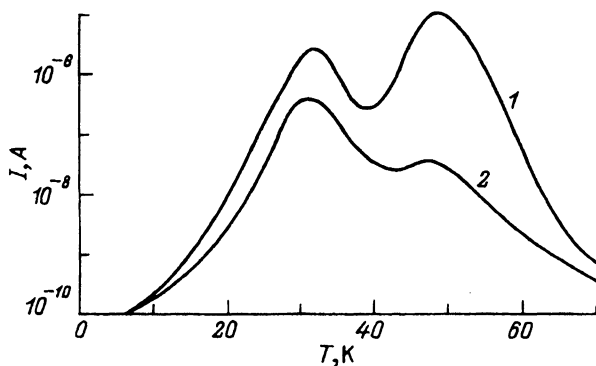


Рис. 1. Спектр ТСП кристалла CdS:Cu в исходном состоянии (1) и после проведения ФХР (2).

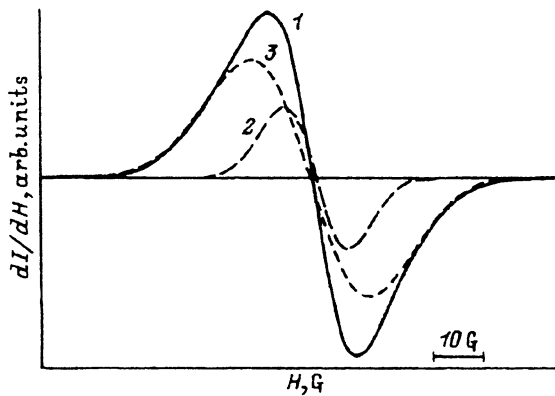


Рис. 2. Фотосигнал ЭПР для кристаллов группы I в исходном состоянии ($\theta = 90^\circ$).

1 — экспериментальная кривая, 2 — D_1 -компонента, 3 — D_2 -компонента. $T = 20$ К.

ров наблюдается только при освещении (фотосигнал). В кристаллах группы II наряду с фотосигналом наблюдается также темновой сигнал ЭПР. После выключения света при $T > 30$ К происходит уменьшение фотосигнала со временем. Скорость этого процесса увеличивается с повышением температуры. Это свидетельствует о том, что опустошение доноров после выключения света происходит вследствие термической ионизации. Следует отметить, что в [7] уменьшение донорного фотосигнала ЭПР после выключения света происходило и при 1.5 К, что связано, по-видимому, с непосредственными переходами электронов с доноров на акцепторы в ДА-парах.

Фотосигнал ЭПР для одного из образцов группы I в исходном состоянии (до проведения ФХР) при $T = 20$ К приведен на рис. 2 (кривая 1). Этот сигнал описывается электронным спином $S = 1/2$, т.е. соответствует донору с одним электроном. Величина g -фактора ($g_{\parallel} = 1.787$, $g_{\perp} = 1.774$) в пределах ошибки эксперимента совпадает с литературными данными [8]. Как видно из этого рисунка, линия ЭПР асимметрична, что свидетельствует о ее неэлементарности. Компьютерное разложение показало, что эту линию можно аппроксимировать двумя компонентами с существенно различающимися полуширинами ΔH ($\Delta H^1 = 10$ Г, $\Delta H^2 = 18$ Г при $\theta = 90^\circ$, где θ — угол между направлением внешнего магнитного поля и s -осью кристалла) и слегка отличающимися g -факторами (кривые 2, 3 на рис. 2), причем более узкая компонента имеет форму лоренциана, а более широкая — гауссиана. Отметим, что для разных образцов величины ΔH могут несколько отличаться. Таким образом, в спектрах ЭПР проявляются два типа доноров, которые мы обозначим D_1 (кривая 2 на рис. 2) и D_2 (кривая 3 на рис. 2). Оказалось, что обе компоненты имеют угловую зависимость ΔH , причем эти зависимости для D_1 - и D_2 -компонент противоположны по знаку ($\Delta H_{\perp}^1 < \Delta H_{\parallel}^1$, $\Delta H_{\perp}^2 > \Delta H_{\parallel}^2$) (рис. 3, а).

В результате проведения ФХР фотосигнал ЭПР уменьшается по интенсивности, становится симметричным и описывается одной компонентой, для которой величина ΔH_{90} и знак угловой зависимости ΔH совпадают с соответствующими характеристиками D_1 -компоненты

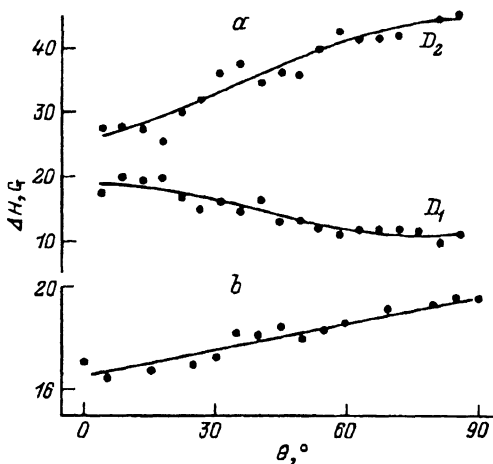


Рис. 3. Угловая зависимость ΔH .

a — D_1 - и D_2 -компонента фотосигнала для кристалла группы I в исходном состоянии; *b* — D_1 -компонента темнового сигнала для кристалла группы II в исходном состоянии. $T = 20$ K.

сигнала в исходном состоянии. Таким образом, в результате ФХР уменьшается интенсивность D_2 -компоненты. Стирание ФХР (возвращение в исходное состояние) приводит к восстановлению первоначального спектра.

В кристаллах группы II, как уже отмечалось, наблюдаются как темновой, так и фотосигнал ЭПР (рис. 4). Каждый из этих спектров также аппроксимируется двумя компонентами. У обеих компонент темнового спектра наблюдаются слабые угловые зависимости ΔH , совпадающие по знаку, при этом $\Delta H_{\perp} > \Delta H_{\parallel}$ (рис. 3, *b*).

При освещении интенсивность обеих компонент сигнала увеличивается, что соответствует увеличению концентрации заполненных доноров D_1 и D_2 . При этом D_1 -компонента существенно увеличивается по амплитуде и сужается. Амплитуда компоненты D_2 увеличивается слабо, а ее ширина возрастает. Размах угловой зависимости ΔH для D_2 -компоненты при освещении усиливается, но зависимость сохраняет тот же знак, что и в темноте ($\Delta H_{\perp} > \Delta H_{\parallel}$). Размах угловой зависимости ΔH для D_1 -компоненты также усиливается, но знак зависимости становится противоположным ($\Delta H_{\perp} < \Delta H_{\parallel}$). Таким образом, угловые зависимости ΔH обеих компонент фотосигнала ЭПР в кристаллах группы II ведут себя так же, как и соответствующие зависимости в кристаллах группы I (рис. 3, *a*).

После ФХР как в темновом, так и в фотосигнале ЭПР падает амплитуда компоненты D_2 , при этом ее ширина уменьшается.

3. Обсуждение

Анализ полученных результатов показывает, что в спектрах ЭПР кристаллов группы I проявляются те же два типа центров, которые ответственны за наблюдаемые в области температур 4.2–77 K пики ГСП. Действительно: а) и те и другие являются мелкими донорами; б) опустошение центров, ответственных за сигнал ЭПР, происходит в той

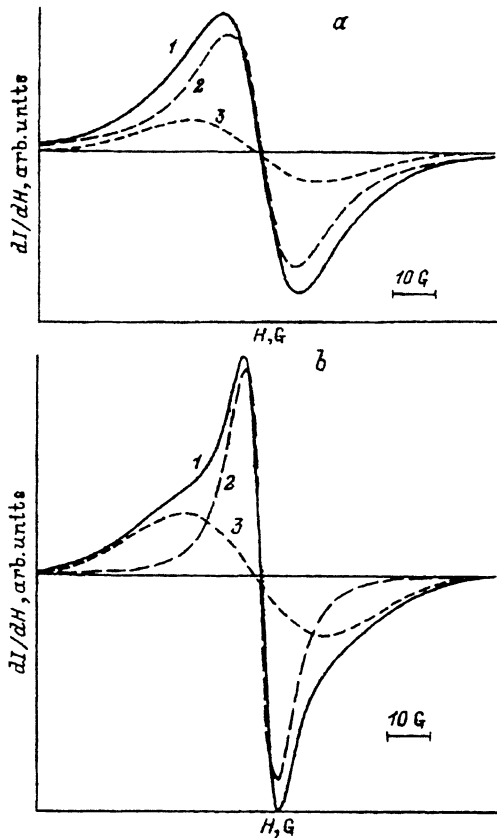


Рис. 4. Темновой сигнал ЭПР (а) и фотосигнал ЭПР (б) для кристалла группы II. 1 — экспериментальная кривая, 2 — D_1 -компонента, 3 — D_2 -компонента. $T = 20$ К. $\theta = 90^\circ$.

же области температур, что и ионизация центров, обуславливающих пики ТСП (рис. 1); с) в результате ФХР уменьшается концентрация одного из центров, а именно подвижного донора ответственного за пик при $T_2 = 45-50$ К в спектре ТСП, или донора, ответственного за компоненту D_2 в спектре ЭПР, который, как будет показано далее, также является подвижным.

В кристаллах группы II величины ΔH и их угловые зависимости для обеих компонент фотосигнала ЭПР подобны соответствующим характеристикам компонент фотосигнала в кристаллах группы I (рис. 3,а). Что касается темнового сигнала, то более широкая его компонента имеет тот же знак угловой зависимости ΔH , что и компонента D_2 фотосигнала, а ее амплитуда также уменьшается после ФХР. Таким образом, более широкая компонента темнового сигнала связана с донором D_2 . Более узкая компонента темнового сигнала имеет существенно большую ширину по сравнению с более узкой компонентой светового сигнала и противоположный знак угловой зависимости ΔH . Однако, поскольку в спектрах ТСП и экситонной люминесценции исследуемых кристаллов, а также в спектрах ЭПР проявляются только два типа доноров, можно предположить, что более узкая компонента темнового сигнала обусловлена донорами D_1 .

Различия в величине ΔH и ее угловой зависимости для темнового и фотосигналов D_1 -компоненты может быть следствием неоднородного распределения доноров по объему кристалла. Действительно, поскольку кристаллы группы II высокоомны, наличие темнового сигнала от мелких доноров свидетельствует о присутствии в них низкоомных областей. С другой стороны, известно, что как величина ΔH , так и знак ее угловой зависимости меняются при изменении концентрации доноров [8]. Как было показано в [8], с ростом концентрации нескомпенсированных доноров N_d (независимо от их природы) происходит сначала ($N_d = 10^{15} - 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) сужение линии, а затем ($N_d > 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) ее значительное уширение. Знак угловой зависимости ΔH изменяется при переходе от $N_d = 10^{15} - 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($\Delta H_{\perp} < \Delta H_{\parallel}$) к $N_d > 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($\Delta H_{\perp} > \Delta H_{\parallel}$) [7].

Как следует из приведенных в разделе 2 данных, угловые зависимости ΔH обеих компонент темнового сигнала, а также угловые зависимости ΔH D_2 -компоненты фотосигналов для обеих групп кристаллов соответствуют случаю $N_d > 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В то же время D_1 -компонента фотосигнала соответствует случаю $N_d = 10^{15} - 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Можно предположить поэтому, что темновая D_1 -компонента обусловлена областями с большей концентрацией нескомпенсированных доноров D_1 , в то время как фотодобавка D_1 -компоненты — областями с меньшей их концентрацией. Следовательно, доноры D_1 расположены как в низкоомных, так и в высокоомных областях кристалла. Одинаковый знак угловой зависимости ΔH для темновой и фотокомпонент D_2 означает, что доноры D_2 сосредоточены в низкоомных областях и при этом частично скомпенсированы. Такое распределение доноров можно понять, если предположить, что доноры D_2 подвижны при достаточно низких температурах, в результате чего они могут скапливаться на имеющихся в кристаллах стоках. Такими стоками могут служить дислокации, малоугловые границы, включения и т. п. Поскольку и в кристаллах группы I угловые зависимости ΔH D_1 - и D_2 -компонент фотосигнала имеют противоположный знак, можно сделать вывод о том, что и в этих кристаллах донор D_2 находится преимущественно на стоках. Отсутствие темнового сигнала в кристаллах группы I можно объяснить более сильной компенсацией. Отметим, что некоторое отличие величин ΔH^1 и ΔH^2 в разных образцах может быть связано с различной концентрацией в них доноров. С уменьшением концентрации доноров D_2 может быть также связано сужение линии D_2 -компоненты после проведения ФХР.

Таких образом, полученные результаты подтверждают сделанный ранее вывод о том, что в процессе ФХР происходит уменьшение концентрации мелких подвижных доноров. Как показывает анализ спектров ЭПР, эти доноры расположены преимущественно на стоках. Угловая зависимость ΔH типа приведенной на рис. 3, b, по-видимому, характерна для доноров, находящихся на стоках. Большая ширина линий ЭПР для доноров, расположенных на стоках, может быть обусловлена влиянием механических или электрических полей на центры, ответственные за сигнал ЭПР. Поэтому можно предположить, что вид угловой зависимости для темнового сигнала ЭПР и фотосигнал D_2 -компоненты определяются влиянием полей, связанных со стоками. С этим согласуется и гауссова форма линии D_2 . Отметим, что рост ΔH компоненты

D_2 при подсветке может быть связан с увеличением локальных напряжений при захвате фотоэлектронов донорами вследствие увеличения радиуса последних.

Сопоставление характеристик, полученных ранее из электрических измерений, и спектров экситонной люминесценции для доноров, участвующих в ФХР, а также исследование связанных с ними спектров ЭПР показывают, что эти доноры однозарядны. Действительно: 1) энергетический уровень, на котором находится электрон, обуславливающий сигнал ЭПР и пик ТСП при $T_2 = 45-50$ К, соответствует водородоподобному донору в CdS ($E_d = E_c - 0.03$) [1,2]; 2) в том случае, когда электрон находится на этом уровне, донор нейтрален [2]; 3) спектр ЭПР соответствует центру со спином $S = 1/2$, т. е. донору с одним электроном.

Таким образом, подвижным донором, участвующим в ФХР, не может быть, как предполагалось ранее, Cd_i , поскольку последний должен быть двухзарядным. Этим центром может быть либо примесный атом, образующий однозарядный донор в CdS, либо комплекс Cd_i с однозарядным акцептором.

Работа выполнялась при поддержке Фонда фундаментальных исследований Комитета по науке и технике при Кабинете министров Украины и Фонда Дж. Сороса.

Список литературы

- [1] Sheinkman M.K., Korsunskaya N.E., Markevich I.V., Torchinskaya T.V. J. Phys. Chem. Sol. **43**, 5, 475 (1982).
- [2] Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Шаблий И.Ю., Шейнкман М.К. ФТП. **15**, 2, 279 (1981).
- [3] Марков Е.В., Давыдов А.А. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **7**, 525 (1971).
- [4] Korsunskaya N.E., Markevich I.V., Torchinskaya T.V., Sheinkman M.K. Phys. Stat. Sol. (a) **60**, 565 (1980).
- [5] Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Торчинская Т.В., Шейнкман М.К. Письма в ЖТФ **6**, 2, 120 (1980).
- [6] Ембергенов Б., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В. УФЖ **29**, 5, 734 (1984).
- [7] Morigaki K., Hoshina T. J. Phys. Soc. Jap. **24**, 120 (1968).
- [8] Morigaki K., Toyotomi S., Toyotomi J. J. Phys. Soc. Jap. **31**, 2, 511 (1971).