

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ В НИЗКООМНЫХ КРИСТАЛЛАХ CdTe : Cl *n*-ТИПА

Агринская Н. В., Шашкова В. В.

Измерены оптическое поглощение и концентрация носителей тока после фотовозбуждения в вырожденных кристаллах CdTe : Cl $n_{300\text{ K}} \approx (3 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T = 150 - 100 \text{ K}$. Наблюдаемые долговременные релаксации фотопроводимости и изменения в спектрах примесного поглощения после фотовозбуждения объясняются с использованием модели метастабильного комплексного акцепторного центра, включающего в себя вакансию Te и Cl_{Te}.

В ряде полупроводников, в том числе и в соединениях $A^{II}B^{VI}$, часто наблюдается явление долговременной релаксации (ДР) фотопроводимости (остаточной проводимости) при $T \sim 100 - 300 \text{ K}$. Классическая теория фотоэлектрических явлений в однородных полупроводниках способна объяснить ДР наличием того или иного набора уровней рекомбинации и прилипания [1]. В частности, ДР объясняется существованием многозарядных центров, обладающих отталкивающим барьером для неравновесных носителей. Эта теория может быть применима, если полученное из эксперимента сечение захвата носителей рекомбинационными центрами $S \geq 10^{-22} - 10^{-23} \text{ см}^2$. Указанное ограничение связано с тем, что при достаточно высоких температурах из-за эффекта туннелирования через тонкий «индивидуальный» барьер отталкивающего центра трудно ожидать значений $S < 10^{-23} \text{ см}^2$ [2]. Для объяснения ДР со значениями $S < 10^{-23} \text{ см}^2$ в настоящее время предложены две основные модели. Первая модель, описанная в обзоре [3], связана с коллективными барьерами, вызванными неоднородностями. Благодаря разделению неравновесных носителей электрическими полями неоднородностей такие разупорядоченные полупроводники обладают аномально большими (активационно зависящими от температуры) временами жизни носителей. При этом высота и толщина коллективных рекомбинационных барьеров, связанных с неоднородностями, меняются в зависимости от интенсивности возбуждения и от времени. Следовательно, неоднородный полупроводник нельзя характеризовать определенным временем жизни носителей, поскольку последнее возрастает с увеличением времени, прошедшего после возбуждения, из-за увеличения рекомбинационных барьеров. Кроме того, в неоднородном полупроводнике должно наблюдаться увеличение холловской подвижности при освещении и в состоянии квазиравновесия, связанное с экранированием коллективных барьеров свободными носителями.

Вторая модель, позволяющая объяснить ДР, связана с фотостимулированными процессами образования или перестройки дефектов. При этом генерированные при фотовозбуждении свободные носители захватываются существующими в кристалле дефектами, вызывая их перестройку. В кристаллических полупроводниках большую роль в явлениях ДР играют дефекты с сильным электрон-фононным взаимодействием, т. е. дефекты, различным зарядовым состоянием которых соответствуют различные конфигурации решетки, которые отделены друг от друга потенциальным барьером. Такими свойствами могут обладать как изолированные примеси и дефекты (вакансии или междоузельные атомы), создающие глубокие уровни, так и комплексы собственных дефектов с примесями (донорно-акцепторные пары и более сложные комплексы). Примером

такого метастабильного дефекта могут быть вакансии в Si [4], комплекс антиструктурного дефекта с вакансией $AS_{Ga}V_{Ga}$ в GaAs [5], DX -центр (донор — V_{As}) в $Al_xGa_{1-x}As$ [6]. Во всех указанных случаях обнаружены остаточная проводимость, большая величина стоковского сдвига, аномально малые, сильно зависящие от температуры сечения захвата электрона. В отличие от неоднородного полупроводника в этом случае величина барьера для перехода из одного состояния в другое должна быть фиксированной (не зависящей от времени и от интенсивности возбуждения).

В ряде работ в низкоомных кристаллах CdTe, как специально не легированных, так и легированных мелкими донорами (Cl, Ga), наблюдалось явление остаточной проводимости при 100 К. В нашей работе [7] и в работе [8] такое поведение было приписано акцепторным центрам с отталкивающим кулоновским барьером. В других работах предлагались объяснения, связанные с донорными состояниями, не принадлежащими Γ -минимуму зоны проводимости [9], комплексными дефектами $Cl_{Te}-Cl_i$, изменяющими свое положение в решетке в зависимости от зарядового состояния [10].

В настоящей работе будет подробно рассмотрено явление ДР фотопроводимости и индуцированного оптического поглощения для низкоомных кристаллов CdTeCl n -типа и будет показано, что наблюдаемые явления связаны с метастабильным поведением комплекса донор—дефект.

Экспериментальные результаты

Исследовались кристаллы CdTe, выращенные методом направленной кристаллизации с добавлением $CdCl_2$, $N_{Cl} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. После выращивания образцы отжигались в однетемпературной печи при 900 °С при повышенном давлении паров Cd в течение 6 ч с последующей закалкой; после отжига $n_{300 \text{ К}} \sim (3 \div 5) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Электрические и фотоэлектрические свойства полученных кристаллов изучались нами ранее [7]. Перечислим основные результаты.

1. При больших концентрациях Cl ($N_{Cl} > 10^{17} \text{ см}^{-3}$) наблюдалось отклонение от линейной зависимости концентрации электронов при 300 К от содержания Cl, которое объяснялось образованием компенсирующих дефектов, включающих Cl и собственный дефект (V_{Te} или Cd_i).

2. Из исследований температурной зависимости постоянной Холла при $T \gg 300 \text{ К}$ была определена термическая энергия ионизации компенсирующего акцепторного дефекта $E_T \sim 0.1 \text{ эВ}$.

3. Исследованные образцы были фоточувствительны при 77—150 К, причем избыточная концентрация электронов Δn_c сохранялась в течение нескольких часов после выключения света. Холловская подвижность большинства образцов после освещения не менялась. Наибольшая остаточная проводимость наблюдалась в образцах, более сильно легированных Cl. Величина Δn_c и характерное время релаксации после возбуждения не зависели от интенсивности возбуждающего света. При малых интенсивностях нарастание концентрации электронов происходило медленнее, но все кривые насыщались при одном значении Δn_c . Образцы были чувствительны к освещению собственным и примесным светом, хотя в последнем случае эффективность возбуждения заметно слабее; кинетика нарастания очень медленна. Примесная фоточувствительность регистрировалась начиная с 1.0 эВ.

4. Предполагая, что после длительного освещения величина Δn_c при 77 К совпадает с концентрацией компенсирующих акцепторов N_A , мы построили зависимость N_A от относительного содержания Cl в образцах; зависимость была сверхлинейной и близка к квадратичной. Согласно закону действующих масс, это свидетельствует об участии в акцепторном центре двух атомов Cl: центр, включающий два атома Cl, либо на каждые два донорных центра Cl_{Te} создается один акцептор, включающий Cl, который компенсирован ближайшим изолированным донором Cl_{Te} .

На рис. 1 показаны спектры оптического поглощения образца CdTe : Cl ($N_{Cl} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n_{300 \text{ К}} = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при 100 К. Сплошная кривая снята без предварительного освещения образца, начиная с длинных волн (охлаждение проводилось в темноте). Штриховые кривые сняты после подсветки образца

сплошным светом при 100 К. В равновесии наблюдается полоса поглощения 1.0—1.4 эВ (кривая 1), которая уменьшается в 3—5 раз после выключения освещения; это состояние сохраняется затем в течение нескольких часов. Спад концентрации неравновесных носителей $\Delta n_c(t)$ после выключения освещения происходит по экспоненте с характерным временем τ_c . Зависимость $\tau_c(T)$, измеренная в интервале 200—150 К, имеет вид

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right),$$

$\tau_0 = 10^{-13} - 10^{-14}$ с, E_B — высота барьера для захвата электрона, $E_B = 0.5 - 0.6$ для сильно легированных образцов. Сечение захвата электрона при 150 К оценивалось из выражения $S = 1/\nu \Delta n \tau_c$ и составило 10^{-28} см².

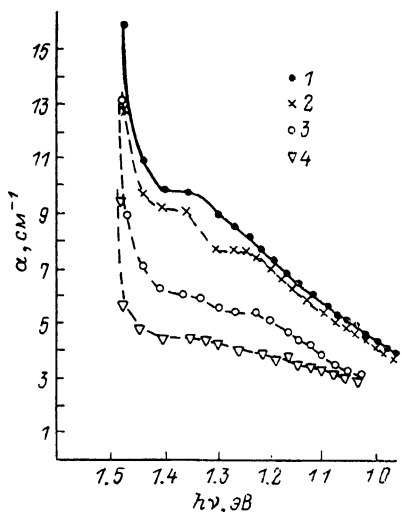


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристалла CdTe : Cl.

$n_{300\text{ К}} = 4 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $T = 100$ К. 1 — без предварительного освещения образца; после подсветки образца сплошным светом в течение времени, мин: 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60.

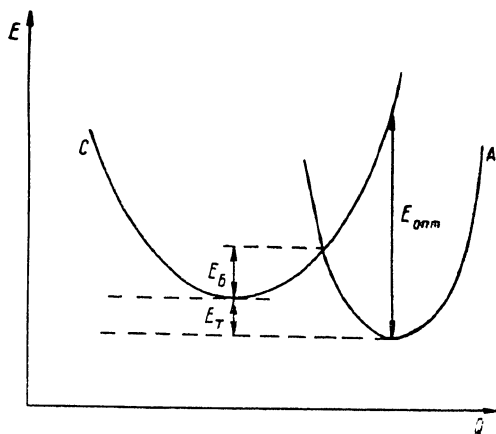


Рис. 2. Модель метастабильного акцепторного центра для кристаллов CdTe : Cl, отожженных в парах Cd.

Обсуждение

Поскольку исследованные образцы были вырождены $n_{300\text{ К}} \approx n_{77\text{ К}} \approx (3 \div 5) \cdot 10^{17}$ см⁻³, наблюдаемые явления ДР не удается объяснить с помощью модели рекомбинации на акцепторах с учетом уровней прилипания [1]. Существование же изолированных акцепторов со столь малыми сечениями захвата для электронов кажется маловероятным.

Рассмотрим возможность применения для нашего случая модели неоднородного полупроводника с коллективными рекомбинационными барьерами. Если считать, что при таких больших концентрациях свободных носителей отсутствует корреляция в распределении заряженных примесей, то, согласно [3], максимальная амплитуда флуктуаций потенциала γ , определяемая нелинейным электронным экранированием:

$$\gamma = e^2 N_A^{2/3} / \kappa n^{1/3}.$$

Для наших образцов, считая $N_A \approx (5 \div 10) \cdot 10^{17}$ см⁻³, получим значения $\gamma \approx (2 \div 3) \cdot 10^{-2}$ эВ. Эта величина значительно меньше наблюдаемой высоты рекомбинационных барьеров в этих образцах 0.5—0.6 эВ. Кроме того, модели неоднородного полупроводника в данном случае не соответствует отсутствие зависимостей μ_x и Δn_c от интенсивности возбуждения и от времени релаксации.

Альтернативой модели макроскопических барьеров, связанных с неоднородностями, является модель центров с большой константой электрон-фононного взаимодействия. Подобные центры могут быть описаны с помощью модели конфигурационных координат. Из наших экспериментальных результатов для акцептора, включающего Cl, известны следующие параметры: $E_T = 0.1$ эВ, $E_{\text{онт}} = 1.0 - 1.2$ эВ, $E_B = 0.5$ эВ. Предполагаемая модель конфигурационных координат построена на рис. 2. В равновесии при низкой температуре эти центры являются акцепторами, заполненными электронами (кривая A), поскольку уровень Ферми находится в зоне проводимости ($E_F = E_c + 0.02$ эВ). После фотовозбуждения электрона (захвата на центр дырки) центр меняет свою конфигурацию в решетке, его уровень становится близким к уровню мелкого донора (кривая C). Для возвращения центра в исходное состояние необходимо преодолеть барьер для перемещения атомов, составляющих центр, в начальное состояние. Таким образом, в пользу рассматриваемой модели свидетельствуют большая величина стоксовского сдвига $E_{\text{онт}} - E_T$, аномально малые величины сечения захвата для электронов и их сильная температурная зависимость.

В работе [11] были исследованы на барьере Шоттки медленная кинетика фотоемкости и полевая зависимость скорости опустошения медленных ловушек, связанных с Cl и Ga в CdTe. Показано, что при полях $10^5 - 10^6$ В/см скорость опустошения этих ловушек зависит от поля слабее, чем предсказывается законом Френкеля—Пула. Сделан вывод о том, что потенциал этих ловушек является не кулоновским, а сильно локализованным в пространстве. Эффективный размер потенциала для ловушки Cl был оценен как 4.9 Å.

Относительно природы рассматриваемых центров можно сказать следующее: они включают в себя Cl, поскольку их концентрация растет сверхлинейно с ростом концентрации Cl, и, кроме того, собственный дефект решетки (V_{Te} или Cd_i), поскольку центры создаются при отжиге в парах Cd. Отсюда следует, что они могут являться аналогами $D\bar{X}$ -центров, которые, как предполагалось в работе [8], образуются в соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и включают в себя донор и анионную вакансию. В этой же работе было показано, что анионные вакансии в этих соединениях дают уровни, либо вырожденные в зоне проводимости, либо близкие к ней. В то же время эти состояния являются сильно локализованными. С точки зрения ионной модели V_{Te} в CdTe должна создавать донорный уровень. Акцепторные свойства этого центра получаются, если рассматривать ковалентную схему из связей [8]; при этом состояние V_{Te} возникает из состояний валентной зоны, но ее уровень очень глубок и находится вблизи или внутри зоны проводимости. Влияние близко расположенной донорной примеси на состояние V_{Te} предполагается очень слабым из-за сильной локализации V_{Te} . Полосу поглощения 1.1 мкм, наблюдаемую нами в нелегированных кристаллах, отожженных при высоких p_{Cd} [12], можно отождествить с оптической ионизацией V_{Te} . В исследованных кристаллах CdTe : Cl наблюдается аналогичная размытая полоса поглощения в области 1.0—1.3 эВ, связанная с комплексом $V_{\text{Te}} - \text{Cl}$. Отметим, что аналогичная полоса поглощения 0.8—1.3 эВ наблюдалась в спектрах фотоемкости на барьерах Шоттки, изготовленных на CdTe : Cl [10]. В этой работе также отмечалась сильная зависимость сечения захвата электрона на этот центр от температуры; центр интерпретировался как электронная ловушка с большой решеточной релаксацией. Такая интерпретация находится в согласии с предлагаемой моделью метастабильного центра $V_{\text{Te}} - \text{Cl}$.

Список литературы

- [1] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 530 с.
- [2] Бонч-Бруевич В. Л. // Физика твердого тела. М., 1959. Т. 2. С. 182—189.
- [3] Шейнкман М. К., Шик А. Я. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 2. С. 203—209.
- [4] Ланно М., Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Т. 1. Т. 2. М., 1984. 263 с. 364 с.
- [5] Баграев Н. Т., Колчанова Н. М., Машков В. А. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 45. В. 5. С. 231—234.
- [6] Lang D. V., Logan R. A., Jaros M. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 2. P. 1015—1030.
- [7] Агринская Н. В., Аркадьева Е. Н., Алексеенко М. В., Матвеев О. А. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 2. С. 320—324.

- [8] Lorenz M. R., Segall B., Woodbury H. H. // Phys. Rev. 1964. V. 134. N 3A. P. 751—756.
- [9] Iseler G. W., Katakas J. A., Strauss A. J., McMillan H. F., Bube R. H. // Sol. St. Commun. 1972. V. 10. N 7. P. 619—622.
- [10] Takebe T., Ono H., Saraie J., Tanaka T. // Sol. St. Commun. 1981. V. 37. N 5. P. 391—394.
- [11] Lozee D. L., Khosla R. P. // Sol. St. Commun. 1973. V. 13. N 7. P. 819—822.
- [12] Агринская Н. В., Аркадьева Е. Н., Матвеев О. А. // ФТП. 1970. Т. 4. В. 2. С. 370—373.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 29.08.1989
Принята к печати 1.12.1989
