

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ С ИЗОВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСЬЮ ТЕЛЛУРА

Вывенко О. Ф., Давыдов И. А., Лучина В. Г., Целищев С. Л.

Методами спектроскопии поверхностной фотоэдс (ПФЭ), фотопроводимости (ФП) и фотолюминесценции (ФЛ) исследованы монокристаллы CdS, легированные Te, с концентрацией не выше $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Установлено, что при энергиях квантов 2.08—2.40 эВ в спектрах ПФЭ и ФП при 300 К наблюдаются области «гашения», которые энергетически и по форме коррелируют со спектральными зависимостями возбуждения интегральной ФЛ кристалла. В данной области энергий фотонов происходит генерация экситонов, связанных на дефектах, содержащих один или два атома теллура в положении ближайших соседей анионов в решетке CdS (Te_1 и Te_2). Экситоны рекомбинируют излучательно с возбуждением локальной фононной моды атомов теллура. При меньших энергиях квантов (1.90—2.08 эВ) в спектрах ФП и ПФЭ зарегистрирована фотоионизация электронов в зону проводимости с глубоких центров, обусловленных теми же примесными дефектами Te, и Te_2 . В данном случае доминирует безызлучательный канал рекомбинации, который осуществляется за счет эффективной генерации фононов, связанных с решеткой CdS. Для описания совокупности полученных экспериментальных данных привлечена модель конфигурационно-координатных диаграмм.

Легирование изовалентными примесями халькогенидных полупроводников широко используется для получения практически важных свойств материалов. При большой разнице в электроотрицательностях замещающих атомов и атомов основной матрицы возможна ситуация, когда образующиеся дефекты способны связывать носители заряда и экситоны в сильно локализованное состояние. Такое поведение изовалентной примеси наблюдается, например, в сульфиде кадмия, легированном теллуром. Для этого объекта к настоящему времени хорошо изучены процессы генерации и рекомбинации экситон-примесных комплексов [1—5]. Для объяснения больших значений энергий связи экситонов и сдвигов Стокса была использована квазимолекулярная модель адиабатических потенциалов дефекта с сильным электрон-фононным взаимодействием. Однако процессы фотовозбуждения неравновесных носителей и их безызлучательной рекомбинации ранее не изучались и в указанной модели во внимание не принимались. Между тем, в спектре поглощения кристаллов CdS : Te особенность, соответствующая генерации связанных экситонов, отсутствует [5], что указывает на важную роль неэкситонных механизмов поглощения.

В настоящей работе для изучения дефектных центров, образующих глубокие уровни (ГУ) в запрещенной зоне монокристаллов CdS при легировании их Te, кроме фотолюминесценции (ФЛ), использовались методы спектроскопии поверхностной фотоэдс (ПФЭ) и фотопроводимости (ФП). Это позволило зарегистрировать оптические переходы из основного состояния дефектов, индуцированных теллуром, как в возбужденное состояние (поглощение света связанным экситоном), так и в зону проводимости полупроводника вне зависимости от характера рекомбинации неравновесных носителей.

М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

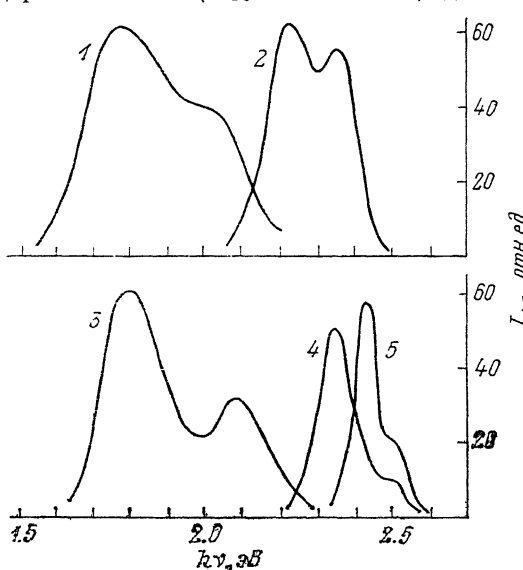
Монокристаллы CdS были легированы Te в процессе роста из паровой фазы по методу Маркова [6]. Спектральные зависимости исследовались на постоянном токе с помощью мостовой схемы. ПФЭ измерялась двухконденсаторным мето-

дом [7]. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа ДКСШ-500 с дифракционным монохроматором (1200 штрих/мм, 12 Å/мм). Регистрация спектров ФЛ осуществлялась на установке КСВУ-23. Измерения при низких температурах проводились в вакуумном прокачанном криостате.

Оценки концентрации введенной примеси Те были проведены путем сопоставления фотолуминесцентных свойств исследуемых кристаллов CdS(Те) (рис. 1) с результатами работы [4]. Положение максимума в спектре испускания ФЛ при комнатной температуре соответствует уровню легирования теллуrom наших образцов, не превышающему $N_{Te} \approx 2-3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Результаты и их обсуждение

Введение примесных атомов Те в объем кристалла ($N_{Te} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$) вызывает существенные изменения в спектральной зависимости ПФЭ при 300 К (рис. 2, кривая 3), в области $h\nu = 1.80-2.10 \text{ эВ}$ возникает широкий максимум с последующим спадом («гашение» ПФЭ). В кристаллах CdS с меньшим содержанием Те ($N_{Te} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) данный максимум выражен слабо (рис. 2,



кривая 2), в то время как при $h\nu = 2.1-2.3 \text{ эВ}$ отмечено нарастание ПФЭ с последующим гашением. Резкое увеличение сигнала ПФЭ на всех кривых при $h\nu > 2.36 \text{ эВ}$ связано с интенсивными зона-зонами переходами, сопровождающимися генерацией пар свободных носителей заряда.

Аналогичный примесный максимум (1.80—2.10 эВ) замечен и в спектрах ФП при 300 К (рис. 3).

Рис. 1. Спектральные зависимости испускания (1, 3) и возбуждения (2, 4, 5) ФЛ для монокристалла CdS—Te.

1 — энергия квантов возбуждения $h\nu_b = 2.21 \text{ эВ}$, 2 — энергия регистрируемых квантов $h\nu_p = 1.88 \text{ эВ}$, 3 — $h\nu_b = 2.35$, 4 — $h\nu_p = 1.80$, 5 — $h\nu_p = 2.10 \text{ эВ}$. Т, К: 1, 2 — 300; 3—5 — 77.

Однако в отличие от спектров ПФЭ в кристаллах с высоким уровнем содержания Те не наблюдается значительного роста ФП в области собственного поглощения CdS. Такие различия можно объяснить, если учесть, что данные методики существенно отличаются друг от друга пространственной локализацией фотоэффекта. Фототок возникает по всей глубине слоя полупроводника, где происходит генерация свободных носителей заряда или куда они могут распространиться путем диффузии. Резкое увеличение коэффициента поглощения, имеющее место при энергиях падающих квантов, близких к ширине запрещенной зоны CdS, вызывает сильное уменьшение толщины такого слоя (от толщины кристалла $\sim 10^{-1}$ до $\sim 10^{-3} \text{ см}$), что и приводит к появлению спада в спектре ФП. Поэтому использование метода ПФЭ, область локализации которой совпадает с приповерхностной областью пространственного заряда ($\sim 10^{-4} \text{ см}$) и не зависит от глубины поглощения, позволяет легко установить примесную природу широкого максимума в описанных выше спектрах. Отметим, что ранее [8] аналогичный максимум ФП связывался с собственным поглощением в кристалле, что привело к неправильным выводам об аномально большом изменении ширины запрещенной зоны CdS при введении примеси Те.

Согласно расчету статистической вероятности образования n -атомного кластера Te_n ($n=1-5$), в системе $CdS_{1-x}Te_x$ в зависимости от параметра x [5] при уровне легирования $N_{Te} < 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наиболее вероятно формирование

дефектных центров, состоящих из одного или двух атомов Te в положениях ближайших соседей анионов в решетке CdS. Вероятности существования более сложных образований Te_3 , Te_4 и Te_5 еще пренебрежимо малы. Это под-

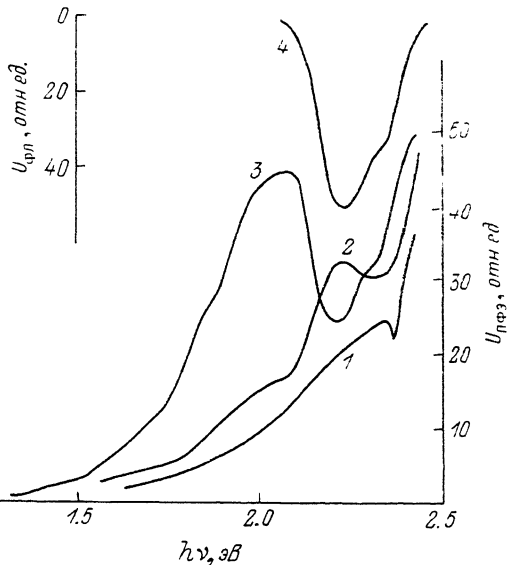


Рис. 2. Спектральные зависимости ПФЭ для монокристаллов CdS (1), CdS—Te, (2 — $N_{Te} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 3 — $N_{Te} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и возбуждения интегральной ФЛ (CdS—Te, $N_{Te} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

тверждается экспериментально обнаружением двух полос в спектрах возбуждения ФЛ наших кристаллов как при азотной, так и при комнатной температурах. Соотношение амплитуд максимумов полос зависит от выбора длины волны регистрации ФЛ и от концентрации Te в образце. При 300 К и $N_{Te} < 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ доминирует коротковолновый ($h\nu = 2.36 \text{ эВ}$), а при высоких уровнях легирования ($N_{Te} \approx 2-3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) — длинноволновый ($h\nu = 2.24 \text{ эВ}$) максимумы. Поскольку точная структура глубоких центров в CdS, образующихся при введении примеси Te, неизвестна, нельзя исключить, что в их состав могут входить и собственные дефекты (например, вакансии Cd или S). Однако в соответствии с точкой зрения,

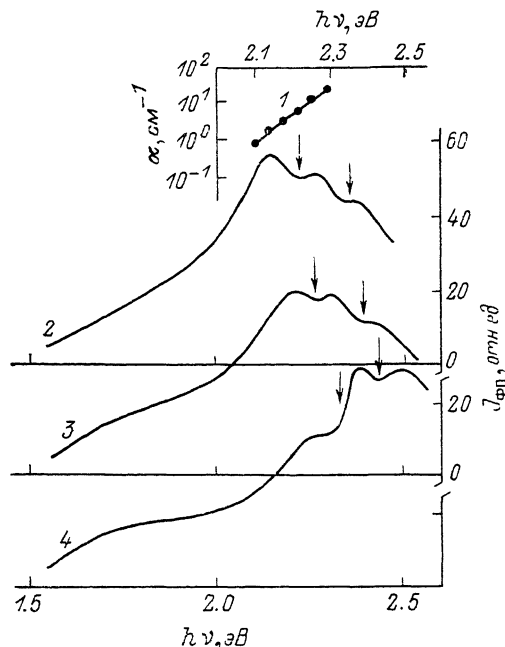


Рис. 3. Спектральные зависимости поглощения (1), ФЛ (2—4) монокристалла CdS—Te ($N_{Te} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

T, К: 1, 2 — 300; 3 — 250; 4 — 77.

принятой в работах [2-5], далее данные центры будут обозначаться, как Te_1 и Te_2 .

В спектрах испускания ФЛ разделить вклады от излучательной рекомбинации экситонов, связанных на дефектах Te_1 и Te_2 , значительно сложнее, так как сильное электрон-фононное взаимодействие приводит к значительному

увеличению полуширин их эмиссионных полос, а также сдвигов Стокса. Тем не менее путем подбора энергии возбуждающих квантов удалось показать, что спектр испускания ФЛ как при азотной, так и при комнатной температурах состоит из двух широких полос, соответствующих описанным выше полосам возбуждения (рис. 1).

Сравнение экспериментальных данных, полученных фотоэлектрическими и люминесцентной методиками, позволило установить, что примесный максимум в спектрах ФП и ПФЭ существенно сдвинут в длинноволновую область относительно пиков спектра возбуждения ФЛ. В то же самое время обширная область гашения ПФЭ (2.12—2.38 эВ) энергетически и по форме близка к спектральной зависимости возбуждения интегральной ФЛ (рис. 2). Минимумы в спектре ФП также совпадают по энергии с максимумами спектра возбуждения экситонов, связанных на дефектах Te_1 и Te_2 (рис. 1, 3), причем эта корреляция сохраняется и при более низких температурах (происходит одинаковый сдвиг пиков возбуждения ФЛ и минимумов ФП в коротковолновую область). Данный эффект можно объяснить, учитывая большие величины энергии связи экситонов (0.25 и 0.5 эВ [5]), и, следовательно, их генерация может не давать вклада в ФП и ПФЭ даже при 300 К, поскольку данные фотоэлектрические эффекты отражают появление свободных носителей в зоне.

Проявление генерации связанных на изовалентной примеси экситонов в виде узких пиков (в случае распада экситона в поле заряженных примесей) или «провалов» (нефотоактивное поглощение) в спектрах ФП наблюдалось в $CaP : N$ [9]. Однако данный объект существенно отличается от $CdS : Te$, поскольку из-за малой энергии связи (0.021 эВ) экситона на одиночном атоме азота в $CaP : N$ эффект наблюдается в области больших значений коэффициента поглощения ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$), и в спектре $\alpha (h\nu)$ также регистрируется пик экситонного поглощения. В легированных теллуром кристаллах CdS коэффициент α в интересующей нас области $h\nu = 2.1—2.3$ эВ является монотонно возрастающей функцией энергии возбуждающих квантов и не превышает $\alpha < 10^2 \text{ см}^{-3}$ (рис. 3). Следовательно, минимумы в спектрах ФП и ПФЭ наблюдаются на таком спектральном участке, где значительная часть (~30 %) падающего излучения проходит через кристалл; возбуждение по его толщине еще близко к однородному. В таком случае генерация связанных экситонов проявится в виде области гашения в спектре ПФЭ и ФП, только если при энергиях квантов 1.90—2.06 эВ (т. е. меньших, чем энергия возбуждения экситона) имеет место другой механизм фотовозбуждения тех же дефектов Te_1 и Te_2 , приводящий к появлению свободных носителей в зоне и соответственно к существенному возрастанию ФП и ПФЭ (рис. 2, 3). По нашему мнению, таким механизмом является фотоионизация глубоких центров, соответствующих Te_1 и Te_2 .

Примесное поглощение монокристаллов $CdS(Te)$ изучалось методом фотоакустической (ФА) спектроскопии [10]. При уровнях легирования, близких к используемым в настоящей работе, в ФА спектрах можно обнаружить индуцированное примесью Te возрастание поглощения в области $h\nu = 1.85—2.10$ эВ, т. е. там, где возбуждения ФЛ при 300 К практически не происходит, зато регистрируется рост ФП и ПФЭ. Максимумы спектра возбуждения ФЛ попадают в область интенсивного провала в ФА спектре, природу которого авторы [10] связывают с особенностями регистрации ФА эффекта (изменение фазы колебаний кристалла на 180° в данной области спектра приводит к резкому уменьшению их амплитуды). Приведенные выше результаты измерений ФП и ПФЭ позволяют предположить, что резкий спад в ФА спектрах при $h\nu > 2.10$ эВ может быть также обусловлен началом действия экситонного механизма фотовозбуждения дефектов Te_1 и Te_2 , в результате чего значительная часть освобождающейся при рекомбинации неравновесных электронов энергии излучается в виде фотонов, а не расходуется на тепловые колебания решетки. Однако выделить данный механизм в ФА спектре от эффекта, связанного с особенностями ФА измерений, по-видимому, нельзя.

Из оптического порога примесного максимума в спектрах ФП и ПФЭ при 300 К можно оценить глубину залегания ГУ относительно валентной зоны $E_v - E_g \approx 0.55$ эВ, которая близка к энергии связи экситона на дефекте Te_2 [5]. Обнаружить оптические переходы с одиночных атомов Te в зону проводимости

в данных спектрах не удалось, по-видимому, из-за того, что энергия начала таких переходов (~ 2.15 эВ) находится в области интенсивного гашения ПФЭ. В образцах с более низким уровнем легирования (рис. 2, кривая 2) концентрация дефектов Te_2 меньше, и, следовательно, их влияние на спектр ПФЭ значительно слабее. В этом случае наблюдаются как оптический переход с дефекта Te_1 в зону проводимости (возрастание ПФЭ при $h\nu = 2.10 - 2.22$ эВ), так и его экситонное фотовозбуждение (гашение ПФЭ при $h\nu = 2.22 - 2.38$ эВ).

Учитывая значительное влияние электрон-фононного взаимодействия на оптические процессы в $CdS(Te)$, для их графической интерпретации была привлечена модель конфигурационно-координатных диаграмм [11]. На рис. 4 приведена упрощенная схема электронных переходов с участием зоны проводимости CdS ($A_c(Q)$), а также основного ($A_0(Q)$) и возбужденного ($A_1(Q)$)

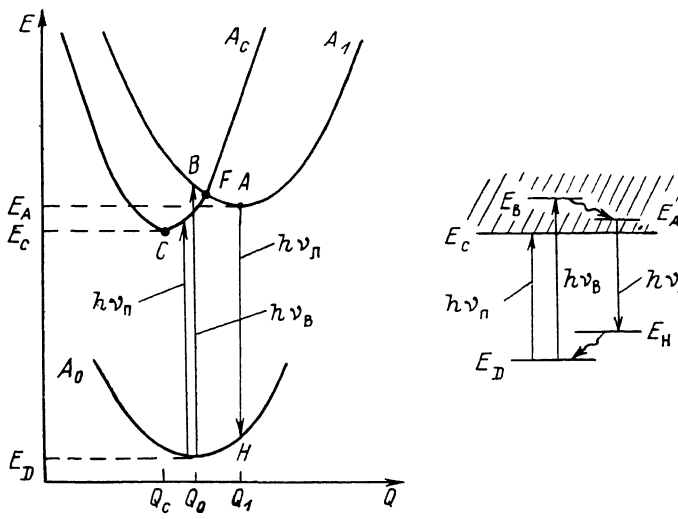


Рис. 4. Модель конфигурационно-координатных диаграмм и зонная схема (на вставке) для оптических переходов в монокристаллах $CdS-Te$ при 300 К. A_0, A_1 — основное и возбужденное состояния дефекта Te_2 , A_c — зона проводимости CdS , состояния дефекта Te_1 не показаны.

состояний дефекта Te_2 . Энергетически состояние A_1 лежит глубоко внутри континуума состояний зоны проводимости ($E_A > E_c$), что и обуславливает начало оптических переходов с уровня A_0 в зону при меньших энергиях квантов $h\nu_n > E_c - E_D$ по сравнению с генерацией экситона $h\nu_x > E_A - E_D$, связанного на том же дефекте. Переход электронов с A_1 на A_c (делокализация, распад связанного экситона малого радиуса) ограничивается энергетическим барьером $\epsilon_1 = E_F - E_A$, а обратный переход (спаривание свободного электрона со связанной на Te_2 дыркой) — барьером $\epsilon_2 = E_F - E_c$. Следует отметить, что возбуждение электрона с A_0 на A_1 и обратный излучательный переход, по-видимому, происходят с участием локальной фононной подсистемы атомов Te , в то время как в фотоионизации вышеуказанных центров и последующей безызлучательной рекомбинации основную роль играют делокализованные фононы кристаллической решетки CdS .

Таким образом, путем исследования спектральных зависимостей ПФЭ, ФП и ФЛ обнаружены два механизма фотовозбуждения глубоких центров дефектов, связанных с изовалентной примесью теллура в кристалле CdS . При энергиях квантов 1.90—2.06 эВ происходит переход электронов с ГУ в зону проводимости, что вызывает рост ПФЭ и ФП, а очень малая величина ФЛ свидетельствует о безызлучательном механизме рекомбинации. Начиная с $h\nu = 2.10$ эВ доминирует экситонный механизм возбуждения дефектов Te_1 и Te_2 , электроны переводятся светом с основного на возбужденное состояние

глубокого центра, откуда рекомбинируют излучательно с генерацией локальной фононной моды атомов Те.

Авторы благодарны В. Т. Серегину, вырастившему высококачественные монокристаллы CdS—Te.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Aten A. C., Haanstra J. H. // Phys. Lett. 1964. V. 11. P. 97.
- [2] Cuthbert J. D., Thomas D. G. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 3. P. 1573—1580.
- [3] Iseler G. W., Strauss A. J. // J. Luminescence. 1970. V. 3. P. 1—17.
- [4] Roessler D. M. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 11. P. 4589—4604.
- [5] Goede O., Heimbrod W., Muller R. // Phys. St. Sol. (b). 1981. V. 105. P. 543—550.
- [6] Вывенко О. Ф., Серегин В. Т. // А. с. 1603850 СССР. МКИ С 30 В 23/00, 29/50. 1989. № 4663834/31-26.
- [7] Бодрова Т. К., Давыдов И. А., Протасов Ю. В., Серегин В. Т., Страхов Л. П. // ПТЭ. 1986. № 1. С. 187—189.
- [8] Кручану Е., Димитров А. // ФТТ. 1969. Т. 11. В. 6. С. 1715—1717.
- [9] Пихтин А. Н., Попов В. А., Юнис М. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 6. С. 1107—1108.
- [10] Goede O., Heimbrod W., Sittel F. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 93. N 1. P. 277—282.
- [11] Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. М., 1985. 304 с.

С.-Петербургский государственный университет

Получена 12.05.1991
Принята к печати 17.06.1991