

УДК 548.4:846.817-31

ФОТОГЕНЕРАЦИЯ ДОНОРНЫХ ПАР В МОНОКРИСТАЛЛАХ $CdS\langle Cu \rangle$

Ю. Н. Эмиров, М. А. Ризаханов¹, Е. М. Зобов¹

Исследованы фотостимулированные преобразования дефектной структуры монокристаллов $CdS\langle Cu \rangle$, которым исходно свойственны междоузельные доноры Cu_i , способные испытывать ионизационно-ускоренную диффузию по междоузлиям кристаллической решетки и ассоциироваться друг с другом. При этом в спектре индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ) "разгораются" квазилинейчатые спектры ИПФ в диапазоне $h\nu = 0.35 - 0.58$ эВ, примыкающие к полосе ИПФ с $h\nu_{max} = 0.33$ эВ изолированных Cu_i^0 . Энергетическое положение и распределение относительных интенсивностей полос в квазилинейчатых спектрах ИПФ объяснены в рамках модели распределенных по межатомным расстояниям донорных пар $(Cu_i^0)_2$.

Образование комплексов из дефектов кристаллической решетки полупроводников осуществляется, как правило, по принципу ассоциации разноименно заряженных компонентов. Такие комплексы, например, донорно-акцепторные пары, образуются в кристалле при их выращивании или высокотемпературном легировании. Однако среди двухатомных ассоциатов есть довольно уникальные и сравнительно недавно обнаруженные локальные центры – донорные пары (ДП), образованные двумя одинаковыми междоузельными атомами элементов I группы (Cu_i, Ag_i) в полупроводниках A_2B_6 [1 – 3]. Особенностью исследований [1 – 3] является факт существования в исследованных

¹Институт физики Дагестанского научного центра РАН, г. Махачкала.

кристаллах стабильных ДП, пространственные конфигурации которых не подвержены фото- и термовоздействиям. В настоящей работе представлены экспериментальные доказательства генерации ДП в CdS с примесью Cu в результате обратимых фотостимулированных преобразований (ФСП) дефектов, происходящих в этих кристаллах под действием собственного света в области комнатных и более низких температур.

Исследование ФСП дефектов проводилось по типичной методике [4, 5], включающей сравнительные измерения спектров ИПФ при 90 K в одних и тех же кристаллах $CdS(Cu)$, но охлажденных в соответствии с двумя различными режимами. Изучение исходного состояния электронных ловушек проводилось после охлаждения $CdS(Cu)$ в темноте от 350 до 90 K (режим I). Изменение дефектного состава ловушек $CdS(Cu)$ проявлялось после их темнового охлаждения от 350 до 90 K, прерываемого для изохронного (5 сек) освещения собственным светом при различных температурах экспонирования T_0 из диапазона 200 – 250 K (режим II). Общим для обоих режимов было освещение образца при 90 K собственным светом и последующая выдержка в темноте в течение 10 минут.

В исходном состоянии (режим I) в кристаллах $CdS(Cu)$ наблюдается полоса ИПФ с $h\nu_{max} = 0.33$ эВ и красной границей 0.27 эВ (рис. 1а). Сечение захвата электронов этими центрами, определенное по кинетике спада ИПФ, составляет $S_n = 10^{-14}$ см², как свидетельство присутствия в $CdS(Cu)$ электронных ловушек донорного типа с уровнями $E_c - 0.27$ эВ. По данным температурной зависимости ИПФ (рис. 2, кривая а) термическая энергия их ионизации $E_m = 0.24$ эВ.

Охлаждение кристаллов в соответствии с режимом II приводит к существенному изменению спектра ИПФ (рис. 1б), свидетельствующему о фотогенерации группы новых электронных ловушек с более глубокими уровнями (рис. 1б). При этом в спектре присутствует и исходная полоса с $h\nu_{max} = 0.33$ эВ, интенсивность которой уменьшилась более чем на порядок. Видно, что полуширина новых полос с $h\nu_{max} \geq 0.35$ эВ существенно меньше полуширины исходной полосы (рис. 1). Важной особенностью нового линейчатого спектра ИПФ является зависимость интенсивности всех полос от температуры фотоэкспозиции кристалла T_0 в процессе охлаждения по режиму II. Исследования показывают, что эта зависимость одинакова для всех наиболее интенсивных полос квазилинейчатого спектра и носит термоактивационный характер. Энергия активации фотостимулированной генерации новых полос оказалась равной 0.24 эВ (рис. 2б, 2в) и соответствует термической энергии ионизации исходных электронных ловушек $E_m = 0.24$ эВ (рис. 2а).

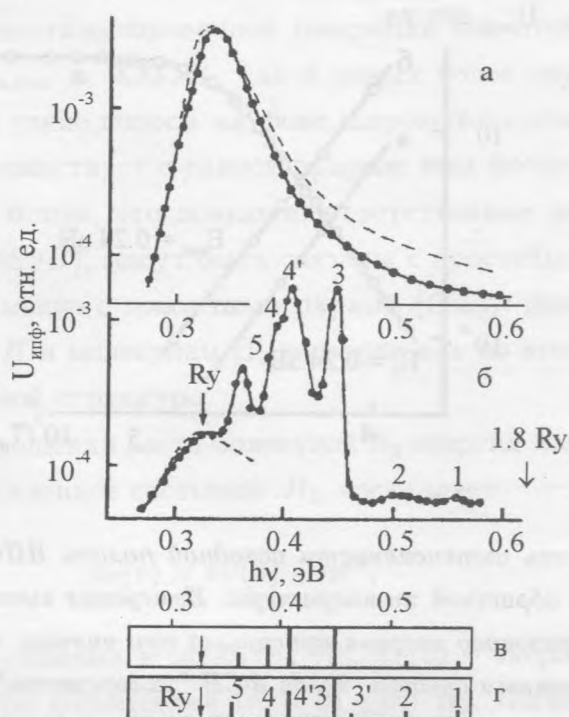


Рис. 1. Спектры индуцированной примесной фотопроводимости монокристаллов $\text{CdS}(\text{Cu})$ при 90 K до (а) и после (б) фотостимулированных преобразований дефектов. Числа $i = 1-5$ – координационные номера междоузельных сфер. 4 – дополнительная координационная сфера в структуре вюрцита, в – схема экспериментальных значений энергетического положения и интенсивностей полос ИПФ, г – рассчитанное на основе (1) энергетическое положение линий поглощения донорных пар $(\text{Cu}_i)_2$ и количество эквивалентных расстояний междоузельных координационных сфер для соответствующих пар $(\text{Cu}_i)_2$.

ФСП в исследованных $\text{CdS}(\text{Cu})$ обратимы. Нагрев кристалла до 350 K и последующее охлаждение в темноте (режим I) приводит к "стиранию" эффектов ФСП и восстановлению исходного спектра (рис. 1а).

Интерпретация полученных данных выполнена в рамках представлений о связи доноров $E_c - 0.27 \text{ эВ}$, присутствующих в $\text{CdS}(\text{Cu})$ как в исходном состоянии, так и после ФСП, с одиночными междоузельными атомами меди Cu_i [5, 6]. Справедливость предположения об ответственности доноров Cu_i за полосу $h\nu_{\text{макс}} = 0.33 \text{ эВ}$ обоснована, с одной стороны, огромным сечением захвата электронов $S_n \geq 10^{-14} \text{ см}^2$, свойственным положительно заряженным перед захватом электронов донорами Cu_i^+ , а с другой стороны

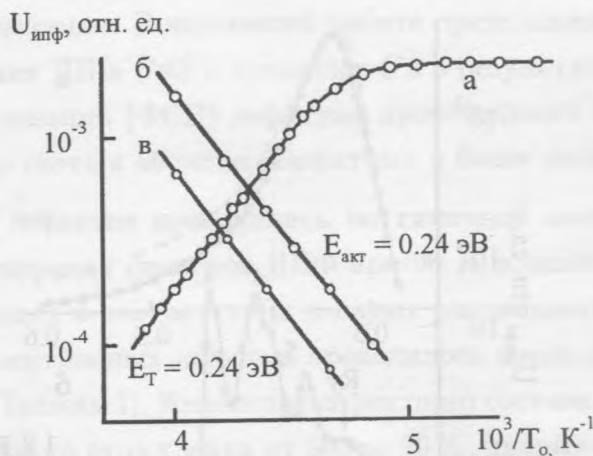


Рис. 2. (а) Зависимость интенсивности исходной полосы ИПФ $h\nu_{\max} = 0.33$ эВ монокристаллов $CdS(Cu)$ от обратной температуры. Измерения выполнены после охлаждения по режиму I в процессе разового нагрева кристалла при низком, но постоянном уровне фонового освещения зона-зонным светом, когда ФСП "заморожены". (б, в) Зависимости интенсивностей фотогенерированных полос ИПФ с $h\nu_{\max} = 0.41$ и 0.44 эВ (б) и 0.36 эВ (в) от обратной температуры ($1000/T_0$) экспонирования кристалла $CdS(Cu)$ собственным светом в соответствии с режимом охлаждения II. Цифрами указаны соответствующие наклонам значения энергий.

– согласием формы полосы ИПФ с теоретической кривой зонно-примесного поглощения [7], построенной для центров с электроном в s^1 состоянии (пунктир на рис. 1а), в котором пребывают атомы $Cu_i^+(3d^{10})$ после их неравновесного фотозаполнения электронами $Cu_i^0(3d^{10}4s^1)$. В этом состоянии Cu_i^0 парамагнитны и должны проявляться в измерениях электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Действительно, сигнал ЭПР, обусловленный одиночными междоузельными атомами меди в $CdS(Cu)$, наблюдается лишь при наличии подсветки с $h\nu_{\max} = 2.29$ эВ [8], которая, по нашему мнению, соответствует переходу электрона из валентной зоны на уровень Cu_i^+ , переводя его в парамагнитное состояние $Cu_i^0(3d^{10}4s^1)$. В пользу этого утверждения свидетельствует соответствие ширины запрещенной зоны CdS ($E_g \approx 2.56$ эВ при $T < 77$ K) сумме энергий квантов, обуславливающих, с одной стороны, заполнение уровней Cu_i^+ электронами из v -зоны ($h\nu_{\max} = 2.29$ эВ [8]), а с другой – фотоионизацию электронов Cu_i^0 в c -зону ($h\nu_{кр} \geq 0.27$ эВ).

Одним из интересных результатов данной работы является обнаруженное совпадение энергий активации фотостимулированной генерации как атомов Cu_i , обуславливающих полосу ИПФ с $h\nu_{макс} = 0.33 \text{ эВ}$, так и новых более глубоких электронных центров, обуславливающих узкие полосы на фоне широкой полосы с $h\nu_{макс} = 0.33 \text{ эВ}$ (рис. 16). Этот факт свидетельствует о единой природе всех фотогенерированных центров и приводит к выводу о том, что ловушки, ответственные за линейчатую часть спектра ($h\nu_{макс} = 0.35 - 0.58 \text{ эВ}$), могут быть связаны с простейшими ассоциатами из одиночных атомов Cu_i , а именно с донорными парами $(Cu_i)_2$. Доноры Cu_i и их пары $(Cu_i)_2$ аналогичны атомам H и молекулам H_2 водорода как по атомной конфигурации, так и по внешней электронной структуре.

Согласно [9, 10], при поглощении света молекулой H_2 энергия электронных переходов из основного в первое возбужденное состояние H_2 , составляет

$$h\nu(r) = h\nu(0) - \alpha r^2, \quad (1)$$

где r – расстояние между атомами в молекуле H_2 , $h\nu(0)$ – энергия поглощения атома гелия, образующегося при совмещении ($r = 0$) ядер H_2 . Легко видеть следующие следствия из (1):

- 1) зависимость (1) имеет линейный вид в координатах $h\nu(r) = f(r^2)$;
- 2) по мере роста r молекула распадается. При этом низкоэнергетическая точка, к которой стремится спектр (1), $h\nu(\infty) \rightarrow Ry$ для атома водорода;
- 3) спектр (1) ограничен и со стороны высоких энергий. Верхний предел $h\nu(0) = 1.562Ry$ соответствует переходу $1s \rightarrow 2p$ атома He .

Если допустить связь линейчатой ИПФ с донорными парами $(Cu_i)_2$, то можно обнаружить удовлетворительное согласие полученных данных и теории [9, 10]. Действительно, для донорных пар $(Cu_i)_2$ зависимость $h\nu_{макс}(r^2)$ носит линейный характер (рис. 3) – первое следствие из (1). Оценка $h\nu_{макс}(r^2)$ выполнена на основе (1) с использованием расстояний между центрами междоузельных положений кристаллической решетки CdS и величины подгоночного параметра $\alpha = 3.02 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}/\text{Å}$. Переход к протяженным парам $(Cu_i)_2$ $r > 9 \text{ Å}$ соответствует экстраполяции зависимости $h\nu_{макс}(r^2)$ к значению $h\nu(\infty) = Ry = 0.33 \text{ эВ}$ – (следствие 2), характерному для ионизации одиночных междоузельных атомов Cu_i – аналог H водородоподобной модели. Участие Cu_i с $Ry = 0.33 \text{ эВ}$ в образовании молекул $(Cu_i)_2$ позволяет объяснить и величину $h\nu(0) = 0.61 \text{ эВ}$, получаемую экстраполяцией зависимости $h\nu_{макс}(r^2)$ при $r \rightarrow 0$ (рис. 3), ограничивающую спектр ИПФ со стороны высоких энергий. В рамках этих представлений $h\nu(0) = 1.86Ry$

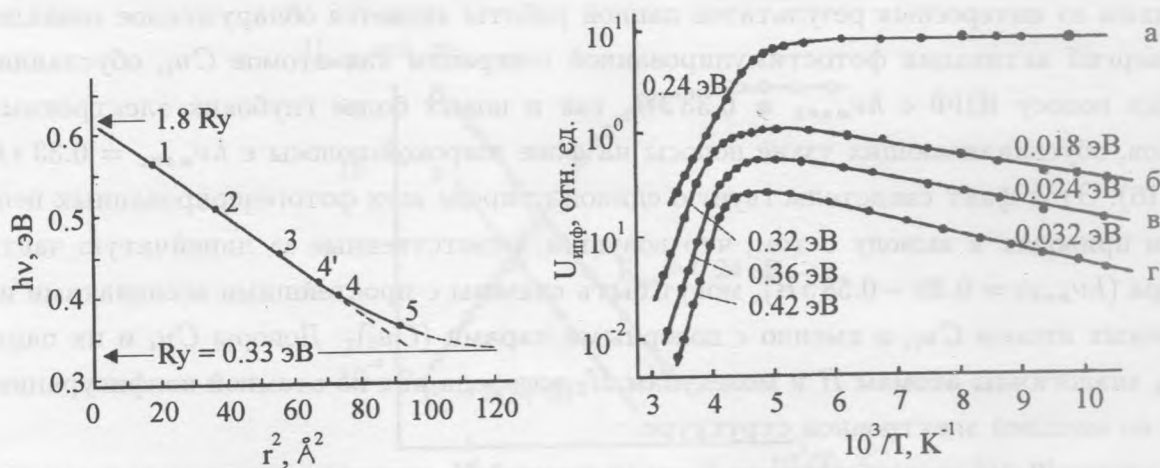


Рис. 3. Зависимость энергетического положения полос квазилинейчатого спектра ИПФ монокристаллов $CdS(Cu)$ от квадрата межатомных расстояний соответствующих донорных пар $(Cu_i)_2$. Числа 1 – 5 те же, что и на рис. 1б.

Рис. 4. Температурная зависимость ИПФ для различных полос квазилинейчатого спектра, $h\nu_{max}$, эВ: а – 0.33; б – 0.36; в – 0.41; г – 0.44. Каждое измерение выполнено в процессе разогрева кристалла при низком, но постоянном уровне фонового освещения собственным светом. Цифрами указаны соответствующие наклону значения энергии активации.

(рис. 3) соответствует энергии ионизации гелиеподобного атома, состоящего из доноров с $Ry = 0.33$ эВ. Отклонение полученной величины $h\nu(0) = 1.86Ry$ от ожидаемой $h\nu(0) = 1.562Ry$ (следствие 3) обусловлено, по-видимому, неводородоподобным характером доноров Cu_i .

Согласие формы полосы поглощения в виде ИПФ с $h\nu_{max} = 0.33$ эВ с теорией зонно-примесного поглощения – свидетельство фотоионизации доноров Cu_i^0 с $h\nu_{max} = Ry = 0.33$ эВ путем непосредственных переходов электронов в s -зону. (При этом не исключено, что такая ионизация реализуется через возбужденное состояние Cu_i^0 , находящееся в области континуума s -зоны.) Селективность ИПФ с $h\nu = 0.35 - 0.58$ эВ – результат, скорее всего, двухступенчатых термооптических процессов ионизации молекул $(Cu_i)_2$, когда на первой оптической ступени реализуется внутрицентральной переход электрона из основного состояния в возбужденное, а на второй ступени – термическая ионизация электрона из возбужденного состояния в s -зону.

Исследования температурной зависимости интенсивности полос квазилинейчатого спектра ИПФ (рис. 1б) действительно обнаруживают ожидаемый для таких перехо-

вазии ФСП термической энергии ионизации Cu_i^0 , свойственное механизму нетепловой ионизационно-ускоренной диффузии, согласно которому каждый акт перезарядки междоузельного атома сопровождается его перескоком в соседнее междоузельное положение без преодоления диффузионного барьера [12 – 14]. Частота таких перескоков может достигать для междоузельного атома достаточно высоких значений 10^7 с^{-1} [4], что делает понятным возможность эффективной диффузии квазичастицы $[Cu_i^{0(+)} \pm e]$. В целом процесс перемещения квазичастицы $[Cu_i^{0(+)} \pm e]$ в условиях нетепловой диффузии носит термоактивационный характер, поскольку связан с необходимостью теплового перевода электрона в s -зону, в связи с чем $E_{акт}$ должна соответствовать термической энергии ионизации центра (рис. 2). Таким образом, вывод о механизме нетепловой ионизационно-ускоренной диффузии квазичастицы $[Cu_i^{0(+)} \pm e]$, стимулированной многократными процессами прилипания электронов, получает достаточное обоснование.

Полученные нами результаты приводят к еще одному выводу: зарядовая нестабильность междоузельных атомов $Cu_i^{0(+)}$ приводит к их атомно-диффузионной нестабильности в кристаллической решетке CdS .

В рамках предложенного вывода процесс ФСП дефектов в $CdS(Cu)$ можно представить следующим образом: первоначально при комнатных температурах, когда междоузельные атомы меди термоионизованы (Cu_i^+), они пребывают в кристалле CdS в распределенном состоянии и проявляются при 90 K в одиночном виде. Освещение $CdS(Cu)$ собственным светом в области температур 200 – 250 K приводит к ионизационно-ускоренной диффузии квазичастицы $[Cu_i^{0(+)} \pm e]$ по междоузлиям и возможности их комплексования в донорные пары $(Cu_i^0)_2$. Это, в свою очередь, ведет к существенному уменьшению интенсивности полосы ИПФ, связанной с одиночными атомами Cu_i^0 , и появлению полос, обусловленных донорными парами (рис. 16).

Стирание ФСП, происходит в области $T > 250 \text{ K}$ в темноте, когда Cu_i термоионизованы и заряжены положительно. Это ведет к развалу донорных пар $(Cu_i)_2$, обусловленному кулоновским отталкиванием, на одиночные Cu_i^+ . Видимым результатом такого процесса будет исчезновение полос ИПФ, связанных с донорными парами и существенный рост интенсивности полосы одиночных Cu_i (рис. 1а).

В заключение отметим, что процессы преобразования дефектов, обусловленные их перезарядкой, свойственны и другим полупроводниковым соединениям, например, III-V и структурам на их основе [15].

Авторы благодарят А. Н. Георгобиани и М. В. Фока за полезное обсуждение работы.

Работа выполнена в рамках договора о совместном научном сотрудничестве между

ФИАН, Дагестанским госуниверситетом и Институтом физики ДНЦ РАН.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Р и з а х а н о в М. А. ФТП, **16**, в. 4, 699 (1982).
- [2] З о б о в Е. М., Г а р я г д ы е в Г. Г., Р и з а х а н о в М. А. ФТП, **21**, в. 9, 1637 (1987).
- [3] Х а м и д о в М. М., Х а м и д о в М-д. М., З о б о в Е. М., и др. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания "Физика и технология широкозонных полупроводников", Махачкала, 1986, с. 140.
- [4] Р и з а х а н о в М. А., Х а м и д о в М. М. Письма в ЖТФ, **11**, в. 9, 561 (1985).
- [5] Р и з а х а н о в М. А., Э м и р о в Ю. Н., А б и л о в а Н. А. ФТП, **14**, в. 9, 1665 (1980).
- [6] Э м и р о в Ю. Н., Г а б и б о в Ф. С. Неорганические материалы, **28**, в. 12, 2361 (1992).
- [7] К и р е е в П. С. Физика полупроводников. М., Высшая школа, 1969, с. 558.
- [8] Morigaki K. Techn. Rep. ISSP, **A269**, 1 (1967).
- [9] Bates D. R., Leadsham K., Steward A. L. Philos. Trans., Roy. Soc. Lond. Ser. A, **246**, no. 910, 215 (1953).
- [10] Kolas W., Wolniewicz I. J. Chem. Phys., **43**, no. 7, 2429 (1965).
- [11] Р и з а х а н о в М. А. Электронно-кислородные квазичастицы в белках. Махачкала, 1998, с. 215.
- [12] Weiser K. Phys. Rev., **126**, no. 4, 1426 (1962).
- [13] Bourgoïn J. C., Corbett J. W. Phys. Lett., **A38**, no. 2, 135 (1972).
- [14] Л а н н о М., Б у р г у е н Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. М., Мир, 1984, 263 с.
- [15] Torchinskaja T. V., Rybak M. Proc. 32th IEEE International Reliability Physics Symposium (San Jose, Ca., USA), **32**, 454 (1994).

Поступила в редакцию 19 апреля 2000 г.