ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 1 (2003) с. 118–120

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 1 (2003) p. 118–120

ОПТИЧНІ Й ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОМІШКОВИХ ЙОНІВ МІДІ У КРИСТАЛАХ CdS

Р. В. Гамерник[1], О. А. Грипа[1], А. С. Крочук[1], Б. В. Тибінка[2]

[1] *Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*

[2] *Національний університет "Львівська політехніка", радіофізичний факультет вул. С. Бандери, Львів, 79013, Україна*

(Отримано 8 листопада 2001 р.)

На основі проведеного аналізу спектрів поглинання та фотоґальванічного струму кристалів CdS:Cu ($N = 10^{18}$ см$^{-3}$) при температурі рідкого азоту встановлено існування домішкових йонів міді в різних зарядових станах Cu^{+}, Cu^{2+}, Cu^{3+}. Визначено розміщення відповідних рівнів у забороненій зоні кристала CdS:Cu.

Ключові слова: домішкові рівні, зонна структура, фотоґальванічний струм, структурні дефекти.

PACS number(s): 78.55.Fv, 61.72.−y, 81.10.Fq

I. ВСТУП

Леґування напівпровідникових кристалів групи A_2B_6 домішками $3d$-елементів приводить до радикальних змін оптичних і фотоелектричних властивостей цих матеріялів. Домішкові $3d$-йони утворюють сильно локалізовані центри, які своєю чергою приводять до появи глибоких рівнів у забороненій зоні кристала. Залежно від природи власних дефектів і концентрації домішкових $3d$-йонів, останні можна спостерігати в кристалах у різних зарядових станах. Якщо в ізозарядному стані домішковий $3d$-йон може існувати окремо як центр точкової симетрії, то в будь-якому іншому зарядовому стані такий домішковий $3d$-йон, вимагаючи компенсації надлишкового (забраклого) заряду, утворює комплексний центр щонайменше осьової симетрії, крім того, домішкові $3d$-йони самі схильні до утворення асоціятів як між собою, так і з іншими йонами. Тому будь-яка додаткова інформація про домішкові центри необхідна для розуміння фізичних процесів, що відбуваються в напівпровідникових матеріялах. Домішкові йони міді розглядають тепер як одну з основних акцепторних домішок для кристалів групи A_2B_6. У кристалах CdS, леґованих міддю, спостерігається процес фотовтомлюваности, при наявності великої дифузії йонів міді в цих кристалах вони можуть утворювати домішкові комплекси як між собою, так і з іншими дефектами, зокрема з йонами групи заліза, виступаючи як компенсатор надлишкового заряду. Водночас у низці праць відзначені донорні властивості домішки міді. Тому метою нашої роботи було вивчити природу утворення домішкових центрів міді в кристалах CdS, ідентифікувати їхні зарядові стани, а також фотойонізаційні процеси, що відбуваються в цих кристалах за участю домішкових йонів міді.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали CdS вирощено методом Бріджмена у кварцових графітизованих ампулах. Леґування проводили під час росту кристала. Концентрацію домішки розраховували за завантаженням у шихту. Досліджувані зразки потрібної товщини механічно шліфували й полірували. Спектри фотоґальванічного струму (ФҐС) вимірювали на плоскопаралельних пластинках, товщина яких задовольняла умову $kd \gg 1$, тобто кристал повністю поглинав світло. Електроди для фотоелектричних досліджень наносили пайкою індієм у вигляді кілець на передню й задню (за ходом світла) поверхні кристала й перевіряли на омічність. При освітленні таких зразків, унаслідок поглинутого світла, виникає неоднорідний розподіл фотойонізаційних неосновних носіїв заряду по глибині кристала, у результаті чого тече дифузійний струм, направлений за ходом світла в кристалі (оскільки поперечний переріз падаючого світла був однорідним, це виключало виникнення дифузії носіїв перпендикулярно до напрямку поширення світла). В ізольованому зразку, внаслідок встановлення рівноваги, виникає різниця потенціялів між освітленою й затемненою поверхнями кристала, яка відома як фото-е.р.с Дембера. У наших вимірюваннях вхідний опір електрометра був набагато меншим від питомого опору зразків, тобто в цьому експерименті вимірювали струм, близький до дифузійного струму короткого замикання. Напрям такого струму визначається знаком заряду фотойонізованих носіїв, тобто напрямом поширення світла. Зразки опромінювали неполяризованим монохроматичним світлом, тому поляризацію збуджуючого світла, яка виникає при використанні монохроматора, в роботі не враховували. Полярність фотоґальванічного (фотодифузійного) струму, зображена на графіках, визначається знаком заряду, який виникає на передній (освітленній) поверхні досліджуваного зразка, і є протилежною до знака збуджених носіїв. Тому вимірювання ФҐС дозволило визначити не лише енерґію, але й тип електронних переходів. Спектри поглинання і ФҐС вимірювали на автоматизованій установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23 і Pentium-III. Джерелом випромінювання була стабілізована кварцова лампа КГМ-250. Сиґнал реєстрував вольтметр-електрометр В7-30. Досліджуваний зразок поміщали в оптичний кріостат, температура в якому підтримувалась з точністю ± 0.05 K. Отримані спектри ФҐС нормувались на однакову кількість падаючих квантів.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектр поглинання досліджуваних кристалів CdS:Cu при температурі рідкого азоту (рис. 1, крива 1) характеризується затяжкою поглинання від краю фундаментального поглинання до ділянки 0.95 еВ. Кілька сходинок і широка безструктурна смуга з максимумом в 1.1 еВ вказують на фотойонізаційну природу цього поглинання й на існування щонайменше декількох типів електронних переходів з переносом заряду.

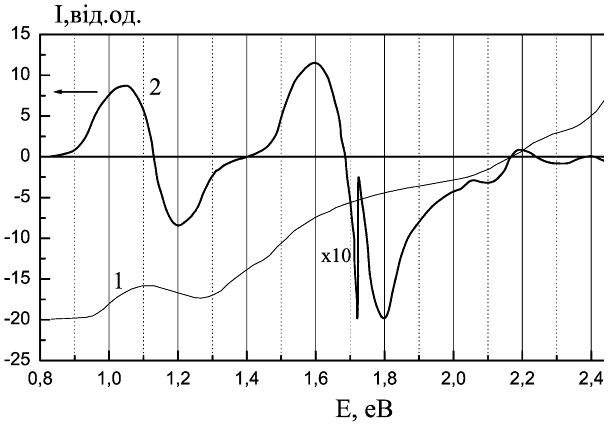

Рис. 1. Спектр поглинання — крива 1; і спектр ФҐС — крива 2 кристалів CdS:Cu при $T = 78$ K.

Відомості про енерґетичне положення рівнів домішкових центрів і власних структурних дефектів можуть бути отримані в результаті вимірювання спектрів ФҐС. Тому для ідентифікації типів електронних фотойонізаційних переходів і визначення їхньої енерґії виміряли спектри ФҐС. Результати вимірювань показані на рис. 1, крива 2. Видно, що цей спектр є результатом накладання смуг додатної полярности (перехід рівень-зона) на смуги від'ємної полярности (перехід зона-рівень). Найхарактернішими є смуги додатної полярности з максимумами 1.04 еВ і 1.60 еВ та смуги від'ємної полярности 1.20 еВ і найінтенсивніша з максимумом 1.75 еВ. У ділянці ближчій до зона–зонних переходів (2.53 еВ) на фоні сиґналу ФҐС від'ємної полярности спостерігаються провали інтенсивности, які можуть бути результатами накладання смуг додатної полярности з максимумами 2.07; 2.18 і 2.39 еВ. Якщо ж вимірювання спектра ФҐС провести в режимі синхронного детектування з постійною стаціонарною насвіткою кристала в ділянці 1.6 еВ, то збільшується інтенсивність від'ємної смуги 1.2 еВ.

Відомо з [1,2], що домішкові стани міді на місці кадмію в кристалах CdSe проявляють акцепторні властивості й утворюють домішкові рівні на глибині 1.05 еВ — вище від вершини валентної зони. У спектрах ФҐС кристала CdS:Cu спостерігається смуга акцепторної йонізації в межах $1.7 \div 1.9$ еВ з максимумом 1.75 еВ. Враховуючи властивості енерґетичних рівнів домішкових $3d$-йонів однакового зарядового стану розміщуватись на однаковій глибині щодо рівня вакууму для кристалів групи A_2B_6 [3,5] і те, що валентна зона кристала CdSe знаходиться на 0.69 еВ вище, ніж для кристала CdS, можна вважати, що домішковий рівень $E_V + 1.75$ еВ в кристалах CdS:Cu аналогічний до описаного вище рівня для кристалів CdSe:Cu. Ізотропні властивості цього центра дозволяють ідентифікувати його як одинарний ізольований йон міді на місці кадмію, а відповідну неґативну смугу ФҐС віднести до такого фотойонізаційного процесу:

$$\mathrm{Cu}^{2+} + h\nu \Rightarrow \mathrm{Cu}^{+} + h(\text{В.З.}).$$

У праці [2] виявлено акцепторний рівень домішкових йонів міді на 0.64 еВ вище від вершини валентної зони. Для кристалів CdS:Cu ми спостерігаємо смугу акцепторної йонізації з максимумом 1.20 еВ. Ураховуючи різницю в ширинах заборонених зон цих кристалів, можна стверджувати, що цей рівень утворений домішковими йонами міді однакового зарядового стану. Відомо [1], що в цих системах рівні домішкових йонів міді розміщуються знизу вверх за зменшенням їхнього зарядового стану. Тому смуга від'ємної полярности 1.2 еВ може відповідати фотойонізаційним переходам з валентної зони на домішковий рівень Cu^{3+}, тобто описуватись таким фотойонізаційним процесом:

$$\mathrm{Cu}^{3+} + h\nu \Rightarrow \mathrm{Cu}^{2+} + h(\text{В.З.}).$$

Максимум смуги ФҐС від'ємної полярности при енерґії 2.53 еВ спостерігається в усіх кристалах CdS — як леґованих, так і спеціяльно нелеґованих — і відповідає зона–зонним переходам. Особливість спектра ФҐС при енерґії 2.39 еВ є результатом накладання смуги додатної полярности на від'ємний фоновий сиґнал ФҐС і відповідає фотойонізаційному процесу:

$$V_{\rm Cd} + h\nu \Rightarrow V_{\rm Cd}^{2-} + e(\text{З.П.}).$$

Смуга додатної полярности з максимумом 1.60 еВ, як показано раніше, викликана процесом, що конкурує з тим, який спричиняє від'ємну смугу 1.20 еВ. Отже, вона може бути зумовленою фотойонізацією:

$$\mathrm{Cu}^{2+} + h\nu \Rightarrow \mathrm{Cu}^{3+} + e(\text{З.П.}).$$

Смуга додатної полярности 1.10 еВ проявляє анізотропні властивості. Це означає, що вона відповідає йонізації складного центра-асоціята. Про існування такого асоціята йшлося в [4] при обговоренні фотовтомлюваности. Відомо також [2], що міжвузлові йони Cu утворюють донорні рівні на глибині 0.51 еВ від зони провідности. При кімнатній температурі такі міжвузлові атоми міді досить добре міґрують по кристалу і утворюють асоціяти типу $(\mathrm{Cu'}_{\rm Cd} - \mathrm{Cu}_i^+)^*$. Під дією кванта світла з енерґією 1.1 еВ ці асоціяти захоплюють електрон валентної зони і розпадаються, утворюючи нейтральний атом Cu^{2+} і міжвузловий атом міді. Така перезарядка йонів міді сприяє більшій їх дифузії в кристалі. У результаті проведених досліджень можна запропонувати таку схему розміщення енерґетичних рівнів у кристалах: CdS:Cu, CdSe:Cu (рис. 2).

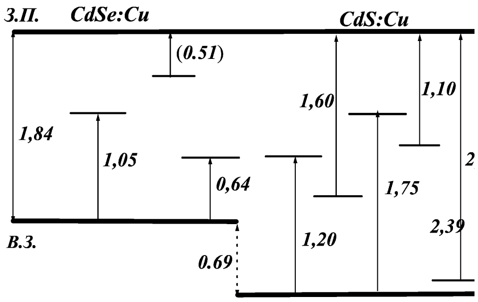

Рис. 2. Схема розміщення енерґетичних рівнів домішкових йонів міді в кристалах CdSe, CdS.

IV. ВИСНОВКИ

Отже, домішкові йони міді в кристалі CdS можуть бути в таких зарядових станах: Cu^{+}, Cu^{2+}, Cu^{3+}. Йони Cu^{2+} є ізозарядними й ізотропними, а йони Cu^{+}, Cu^{3+} потребують компенсації заряду, тому утворюють домішкові комплекси осьової симетрії.

Автори висловлюють вдячність професорові Гнатенкові Ю. П. (Інстут фізики НАНУ, Київ) за допомогу при обговоренні результатів.

[1] A. L. Robinson, R. H. Buble, J. Appl. Phys. **42**, 5280 (1971).
[2] R. H. Bube, L. A. Barton, J. Chen, Phys. Rev. **29**, 128 (1958).
[3] A. Zunger, Solid State Phys. **39**, 129 (1986).
[4] А. Н. Георгобиени, М. К. Шейкман, *Физика соединений A_2B_6* (Наука, Москва, 1986).
[5] К. А. Кикоин, *Электронные свойства примесей переходныхметаллов в полупроводниках* (Энергоиздат, Москва, 1991).
[6] А. С. Крочук, Р. В. Гамерник, О. А. Грипа, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. **33**, 51 (2000).

OPTICAL AND PHOTO-ELECTRIC PROPERTIES OF ACCEPTOR COPPER IONS IN CRYSTALS CdS

R. V. Gamernik[1], O. A. Grypa[1], A. S. Krochuk[1], B. V. Tybinka[2]
[1]*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physics,*
8 Kyryla i Mefodia Str., Lviv, 79005, Ukraine
Superlab@Franko.Lviv.UA
[2]*State University "Lvivska Politekhnika",*
Bandera Str., Lviv, UA–79013, Ukraine

Photoionization of the different charging states in CdSe:Cu, CdS:Cu single crystals has been investigated by methods of the optical absorption, photoconductivity and barrier-layer photocurrent. Anisotropic character of the doped complex, which includes Cu^{+}, Cu^{3+} ions is revealed. The compensation in CdSe:Cu, CdS:Cu single crystals by the Cu^{+}, Cu^{3+} ions is determined.