

Д.М. Фреїк, О.М. Возняк, Т.О. Паращук, В.М. Чобанюк, І.В. Горічок
Локалізовані стани електронів у напівпровідниках.
II. Експериментальні методи дослідження
(огляд)

*Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, Україна*

Представлено аналіз експериментальних методів визначення мілких і глибоких центрів у напівпровідникових кристалах. Особлива увага звернута на кінетичні, релаксаційні та оптичні методи визначення енергії йонізації дефектів. Підкреслено особливості використання відзначених експериментальних методів та отриманих на їх основі результатів.

Ключові слова: локалізовані стани, донорні рівні, акцепторні рівні, енергія йонізації дефектів.

Стаття постуила до редакції 15.04.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Зміст

Вступ

1. Кінетичні методи

1.1. Температурна залежність електропровідності

1.2. Температурна залежність коефіцієнта Холла

1.3. Термо-ЕРС

2. Релаксаційні методи

2.1. Методи релаксаційної і нестандартної спектроскопії глибоких рівнів

2.2. Термостимульовані методи

3. Оптичні методи

3.1. Оптичне поглинання

3.2. Температурна залежність фотопровідності

3.3. Фотолюмінесценція

Висновки

Література

ВСТУП

У тих областях концентрацій носіїв заряду і температур, які є робочими для напівпровідникових пристроїв, електронні властивості самих матеріалів дуже чутливі до характеру і концентрації різного роду дефектів кристалічної ґратки. Тому цілком природно, що вивчення останніх, являє собою один з провідних напрямків досліджень напівпровідників вже на протязі довгого часу.

У розрахунку зонної структури різних напівпровідників теорія досягла значних успіхів [1], однак, при необхідності кількісного визначення

параметрів локалізованих станів електронів, її можливості часто виявляються обмеженими. Справа в тому, що, якщо енергетичні рівні розраховуються з точністю $\sim(0,3-0,5)eV$, то такі диференціальні характеристики, як, наприклад, ефективна маса, не можуть бути знайдені з допустимою точністю. Тому для визначення зонних параметрів потрібно звертатися до експериментальних методів дослідження. Також отримані в експерименті дані, використовуються для уточнення результатів теоретичних розрахунків і створення адекватної картини електронного енергетичного спектру.

Така взаємодія теорії і експерименту дала прекрасні плоди при вивченні зонної структури багатьох напівпровідників – германію, кремнію, сполук типу III-V, II-VI та ін. Без такої взаємодії неможливі дослідження, які могли б привести до надійних кількісних результатів. Очевидно, що та чи інша експериментальна методика може виявитися ефективною лише при використанні впливів (електричних, магнітних і теплових полів, опромінення, стиснення і т.д.), до яких достатньо чутливі характеристики зонної структури. При вивченні локалізованих станів електронів використовуються явища переносу, а також кінетичні, оптичні, магнітні явища у напівпровідниках. Використання різних методів вивчення дозволяє знайти параметри як «мільких», так і «глибоких» та резонансних станів.

I. Кінетичні методи

1.1. Температурна залежність електропровідності

Одним з найпростіших і найчастіше використовуваних методів визначення енергії йонізації дефектів є вивчення залежності електропровідності від температури.

Електропровідність S напівпровідників, як відомо, залежить від концентрації носіїв заряду n і їх рухливості μ , тобто

$$S = en\mu. \quad (1.1)$$

Розглянемо залежність електропровідності від температури для випадку домішкового напівпровідника, наприклад електронного. Нехай N_d – концентрація атомів донорної домішки, а E_d – енергія йонізації донорної домішки, тобто відстань від рівня донорів до нижньої границі зони провідності E_c . У цьому випадку, коли N_d не є занадто малим, а $\Delta E_0 > kT$, число електронів, вивільнених з атомів домішки в стані теплової рівноваги, дорівнює:

$$n' = \sqrt{N_d} \sqrt{N_{A0}} \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right), \quad (1.2)$$

де $N_{A0} = \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{2kT}\right)$, k – стала Больцмана, T – температура, ΔE_0 – ширина забороненої зони.

Знайдемо відношення числа n' електронів, які створюються атомами домішки, до числа n_0 електронів, що надходять від основної ґратки напівпровідника:

$$\frac{n'}{n_0} = \frac{\sqrt{N_d}}{\sqrt{N_{A0}}} \exp\left(\frac{\Delta E_0 - E_d}{2kT}\right). \quad (1.3)$$

Аналіз температурної залежності n'/n_0 показує, що при низьких температурах електропровідність домішкового напівпровідника буде, в основному, обумовлена електронами домішки. А при високих температурах практично всі

атоми домішки будуть йонізовані і дійсне зростання провідності відбуватиметься лише за рахунок власних електронів напівпровідника.

В загальному вигляді ми можемо виразити електропровідність S як суму провідності основної ґратки $S_{i\bar{n}}$ і провідності S_{aii} , обумовленої домішками, тобто:

$$S = S_{i\bar{n}} + S_{aii} = S_0 e^{\frac{\Delta E_0}{2kT}} + S'_0 e^{\frac{E_d}{2kT}}. \quad (1.4)$$

Величини S_0 і S'_0 визначають власну і домішкову електропровідність при $\dot{O} \rightarrow \infty$, що відповідає відриву валентних електронів від усіх атомів. У тих областях температур, при яких вивчаються напівпровідники, величини S_0 і S'_0 вважаються сталими.

Логарифмуючи вираз (1.4), для власної і домішкової електропровідностей отримаємо:

$$\lg S_{i\bar{n}} = \lg S_0 - 0,43 \frac{\Delta E_0}{2kT}, \quad \lg S_{aii} = \lg S'_0 - 0,43 \frac{E_d}{2kT}. \quad (1.5)$$

Тангенси нахилу цих прямих дорівнюють:

$$\text{tg } a = 0,43 \frac{\Delta E_0}{2k}, \quad \text{tg } a' = 0,43 \frac{E_d}{2k}. \quad (1.6)$$

Отже, енергії йонізації власної і домішкової провідності дорівнюють відповідно:

$$\Delta E_0 = \frac{2k}{0,43} \text{tg } a, \quad E_d = \frac{2k}{0,43} \text{tg } a'. \quad (1.7)$$

Для визначення $\text{tg } a$ і $\text{tg } a'$ розглядають графік залежності $\lg S$ від $1/T$. Ця залежність зображується кривою, яка має дві прямолінійні ділянки, що відповідають власній і домішковій електропровідностям. Замість електропровідності часто розглядають питомий опір напівпровідника.

На рис. 1, наведені найбільш характерні залежності $r(T)$ [2] для двох зразків з $r = 2 \cdot 10^9$ і $4 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при температурі $\dot{O} = 300 \text{ К}$.

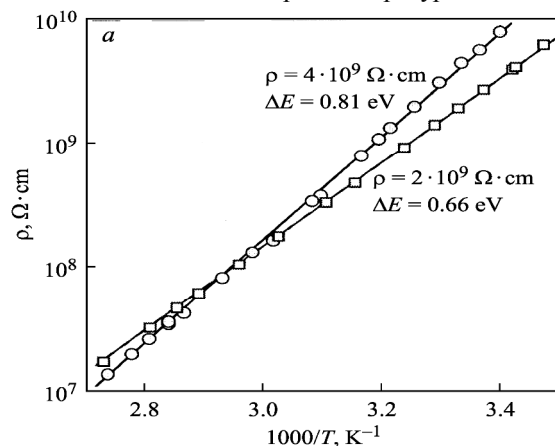


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору в напівізолюючому CdTe при $T = 300 \text{ К}$ [2].

При аналізі електропровідності в напівізолюючому CdTe автори [2] виявили два акцепторні рівні з енергіями активації, $E_a = 0,66 \text{ eV}$ і $E_a = 0,81 \text{ eV}$ відповідно.

1.2. Температурна залежність коефіцієнта Холла

Вимірювання ефекту Холла широко використовується в якості методу визначення концентрації носіїв, оскільки при зміні знаку заряду носіїв холлівська поле змінює напрям на протилежний. Тобто знак ефекту Холла вирішує питання типу провідності. Крім основного застосування, також вимірюється температурна залежність ефекту Холла, оскільки остання дає можливість визначити енергетичне положення рівнів електронів, зумовлених дефектами.

Розглянемо спочатку, як повинна змінюватися концентрація носіїв з температурою, якщо в забороненій зоні є донорні (або акцепторні) рівні, глибина залягання яких невелика (мілкі рівні).

Концентрація вільних носіїв заряду в компенсованих напівпровідниках знаходиться із рівняння електронейтральності:

$$n_0 + N_a^- = N_d^+ + p_0, \quad (1.8)$$

де n_0, p_0 – концентрації вільних електронів і дірок, N_a^-, N_d^+ – концентрації заряджених акцепторів і донорів відповідно. Розподіл електронів на донорних і акцепторних рівнях визначається функцією Фермі-Дірака з урахуванням спінового виродження рівнів:

$$n_d = \frac{N_d}{1 + g_d^{-1} \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right)}, \quad N_a^- = \frac{N_a}{1 + g_a \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right)}. \quad (1.9)$$

g_d, g_a – фактори спінового виродження [5], E_F – енергія Фермі. Для невиродженого електронного напівпровідника $N_a^- \approx N_a^{-3} n_0 \gg p_0$. Тоді рівняння (1.8) з врахуванням (1.9) набуде вигляду:

$$\frac{n_0 + N_a}{N_d - N_a - n_0} = g_d^{-1} \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right). \quad (1.10)$$

При зміні температури енергія Фермі E_F також змінюється, тому рівняння в вигляді (1.10) не використовується для аналізу температурної залежності $n_0(T)$. Зміну E_F можна ототожнити зі зміною $n_0(T)$:

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \quad (1.11)$$

тоді експоненту у (1.10), використовуючи (1.11), можна представити наступним чином:

$$\exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_c - E_d}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right) = \frac{N_c}{n_0} \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{kT}\right) \quad (1.12)$$

Підставляючи (1.12) в (1.10), отримаємо:

$$\frac{(n_0 + N_a)n_0}{N_d - N_a - n_0} = g_d^{-1} N_c \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{kT}\right). \quad (1.13)$$

Ефективна густина станів у зоні провідності N_c залежить від температури:

$$N_c = 2 \left(\frac{2p m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = 4.83 \cdot 10^{15} \left(\frac{m_n}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} = A \cdot T^{\frac{3}{2}}. \quad (1.14)$$

Тут m^* – ефективна маса електрона, m_0 – маса вільного електрона.

У випадку слабкої компенсації і при низьких температурах, коли $N_d \gg n_0 \gg N_a$ із (1.14) отримаємо:

$$n_0 = \left(g_d^{-1} N_d N_c \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{2kT}\right) \quad (1.15)$$

У логарифмічному вигляді вираз (1.15) представиться:

$$2k \ln \left(n_0 T^{-\frac{3}{4}} \right) = -\frac{\Delta E_d}{T} - k \ln g_d + \ln(\Delta N_d). \quad (1.16)$$

Таким чином, графік залежності $\ln(n_0 T^{-\frac{3}{4}})$ від $1/T$ має бути прямою лінією, із нахилу якої можна знайти ΔE_d . Взнявши крайні температури T_1 і T_2 лінійного інтервалу, отримаємо:

$$\Delta E_d = -3.968 \cdot 10^{-4} T_0 \frac{\lg \left(\frac{n_2 T_2^{-\frac{3}{4}}}{n_1 T_1^{-\frac{3}{4}}} \right)}{\frac{T_0}{T_2} - \frac{T_0}{T_1}}, \quad (1.17)$$

де T_0 – будь-яка температура (для нормування її беруть рівною 1000 К).

Якщо компенсація сильна, то $n_0 \ll N_a^{-3} n_0 \ll N_d - N_a$, тоді згідно (1.13):

$$n_0 = \left(g_d^{-1} \frac{N_d - N_a}{N_a} N_c \right) \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{kT}\right). \quad (1.18)$$

Звідки в логарифмічній формі:

$$k \ln \left(n_0 T^{-\frac{3}{2}} \right) = -\frac{\Delta E_d}{T} - k \ln g_d - \ln \left(\frac{N_a}{A(N_d - N_a)} \right). \quad (1.19)$$

Тобто, потрібно побудувати залежність $\ln(n_0 T^{-\frac{3}{2}})$ від $(1/T)$ і, якщо ця залежність лінійна, то за нахилом прямої знайти ΔE_d . Взнявши граничні температури лінійного інтервалу, аналогічно (1.17) отримаємо:

$$\Delta E_d = -1.984 \cdot 10^{-4} T_0 \frac{\lg \left(\frac{n_2 T_2^{-\frac{3}{2}}}{n_1 T_1^{-\frac{3}{2}}} \right)}{\frac{T_0}{T_2} - \frac{T_0}{T_1}}. \quad (1.20)$$

З аналізу експериментальних даних по ефекту Холла, виконаного у роботі [3] для PbTe:In було отримане положення рівня $\varepsilon_1 = (0,07 \pm 0,01) \text{ \AA} \hat{A}$ при $\dot{\sigma} = 0 \hat{E}$, зміна його з температурою $\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial T} = -(3 \pm 1) \cdot 10^{-4} \frac{e \hat{A}}{\hat{E}}$ і з тиском $\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial P} = 5 \cdot 10^{-6} \frac{e \hat{A}}{\hat{A} \hat{\sigma}}$.

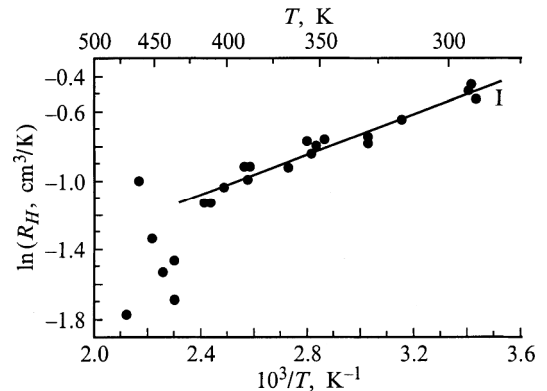


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнта Холла монокрystalу SmS [4].

У роботі [4] досліджувалися енергетичні властивості монокристалів SmS при $\tilde{O} = (290 \div 400) \text{ \AA}$. При нагріванні зразків напівпровідника в зоні провідності авторами спостерігалось зростання деякої критичної концентрації електронів, яка призводила до екранування електричного потенціалу йонів Sm^{2+} , що локалізовані в міжвузлі кристалічної ґратки SmS. Ці дефекти кристалічної ґратки утворюють донорні рівні у забороненій зоні напівпровідника.

Для знаходження положення цих рівнів у зонній структурі авторами [4] досліджувалась температурна залежність коефіцієнта Холла. За нахилом утвореної прямої (рис. 2) було визначене значення енергії активації рівня $E_d = 0,045 \text{ \AA}$.

1.3. Термо-ЕРС

При наявності градієнта температури ΔT розподіл носіїв за швидкостями має різний вигляд у різних частинах напівпровідника. Внаслідок цього в напівпровіднику при відсутності електричного поля виникає макроскопічний потік носіїв, тобто градієнт температури відіграє роль ефективного теплового поля, в деякому розумінні аналогічного електричному полю. Якщо коло розімкнуте і струм в ньому відсутній, в кожній точці зразка наявне електричне поле, яке визначається з умови рівності теплового і омичного струмів. Завдяки наявності електричного поля в колі виникає термоелектрорушійна сила (термо-ЕРС) чи ефект Зеебека. При цьому носії з великою енергією, як правило, рухаються від більш нагрітих частин зразка до більш холодних, а з малою – в протилежному напрямку, тому повний струм дорівнює нулю.

Коефіцієнт термо-ЕРС дорівнює:

$$a_0 = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T}, \quad (1.21)$$

ΔU – різниця потенціалів.

При достатньо високих концентраціях носіїв струму в напівпровіднику ($10^{15} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) у випадку сильного виродження коефіцієнт термо-ЕРС визначається із співвідношення:

$$a_0 = \frac{2p^{\frac{2}{3}} k^2 T m^*}{3^{\frac{5}{3}} e h^2 n^{\frac{2}{3}}} \left(r + \frac{3}{2} \right), \quad (1.22)$$

де r – параметр розсіювання.

В умовах домінування резонансного розсіювання параметр розсіювання дорівнює:

$$r = \frac{2E_F(E_F - E_t)}{(E_F - E_t)^2 + (\tilde{\Lambda}/2)^2}, \quad (1.23)$$

тут Γ – ширина домішкової смуги, E_t – енергія йонізації дефектів.

Ця величина змінює знак при $E_F = E_t$, а при $E_F - E_t = -\tilde{\Lambda}/2$ має мінімум, який дорівнює $-2m/\tilde{\Lambda}$, що призводить до появи глибокого мінімуму у термо-ЕРС аж до зміни її знаку. Будуючи залежність коефіцієнта термо-ЕРС a від коефіцієнта заповнення

k_h носіями заряду домішкового рівня, визначають значення енергії активації цього рівня.

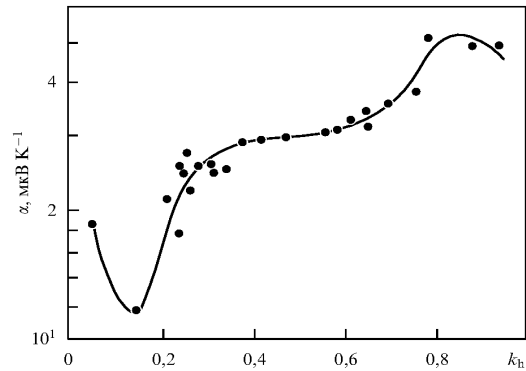


Рис. 3. Термо-ЕРС α при 120 К в РbТе як функція коефіцієнта заповнення дірками k_h смуги ТІ [5].

Залежність термо-ЕРС від концентрації акцепторів визначається тим, що коефіцієнт a лінійно залежить від параметра розсіювання r , який відповідно до (1.23) має максимум і мінімум при $E_F - E_t = -\tilde{\Lambda}/2$, що відповідає значенням k_h , рівним 0,75 і 0,25 відповідно. Як видно з рис. 3, експериментальна залежність $a(k_h)$ в РbТе:ТІ має максимум і мінімум поблизу цих значень.

II. Релаксаційні методи

За допомогою релаксаційних методів, які за своєю суттю є кінетичними, можна визначити енергетичні параметри локальних центрів. Загальні принципи цих методів такі. Напівпровідникова структура збуджується короткохвильовим електричним чи оптичним імпульсом, який викликає деяку зміну заряду досліджуваних центрів. Після зупинки дії збудження заряд релаксує, поступово повертаючись у початковий стан. Швидкість релаксаційного процесу залежить від температури. Ця залежність і використовується для визначення параметрів локальних центрів.

2.1. Методи релаксаційної і нестандартної спектроскопії глибоких рівнів

Метод релаксаційної спектроскопії глибоких рівнів (РСГР) заснований на аналізі температурної залежності зміни бар'єрної ємності напівпровідникової структури після імпульсної зміни напруги зсуву.

Розглянемо бар'єр Шотткі на напівпровіднику n -типу провідності, де поряд з дрібними донорами E_d (з концентрацією N_d) присутні електронні пастки з концентрацією N_T і енергією йонізації щодо дна зони провідності E_T .

При встановленні зворотної напруги у момент часу $t = 0$ електрони з пасток емітують в зону провідності і миттєво видаляються з області просторового заряду (ОПЗ). Тоді можна написати вираз для концентрації електронів на рівні E_T :

$$n_T(t) \approx n_T(0) \exp(-e_n^t), \quad (2.1)$$

де швидкість емісії e_n^t розраховується за формулою:

$$e_n^t = \langle V_{th} \rangle S_{\infty} N_C \frac{g_0}{g_1} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right), \quad (2.2)$$

в якій $\langle V_{th} \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{pm^*}}$ – середня теплова швидкість, S_{∞} – переріз захоплення електронів при нескінченно високій температурі, g_0/g_1 – відношення факторів виродження глибокого рівня в незаповненому і заповненому станах, N_C – ефективна густина станів у зоні провідності.

Для прямозонних напівпровідників:

$$N_C = 2 \left(\frac{2pm^*kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.3)$$

де h – стала Планка.

Наведений вираз для густини станів справедливий для емісії дірок і в непрямозонних напівпровідниках, наприклад Ge і Si. Для емісії електронів густину станів отриману за вищенаведеною формулою треба помножити на 4 (для Ge) або 6 (для Si) в залежності від кількості долин зони провідності.

Після прикладання зворотної напруги V_1 в момент часу $t=0$ ширина ОПЗ збільшується до значення $W_1 + \Delta W(0)$. При $t > 0$. Захоплені на глибокі рівні електрони будуть термічно емітувати в зону провідності і швидко виноситися електричним полем з області об'ємного заряду, де ймовірність процесів перезахоплення досить мала через невелику тривалість прольоту електронів через цю область. Тому ширина області об'ємного заряду буде релаксувати до свого стаціонарного значення $W(0)$. Високочастотна емність бар'єру Шоттки визначається за шириною ОПЗ, тому початкова зміна ширини ОПЗ може бути виражена через зміну цієї емності $\Delta C(0)$. Тоді

$$\frac{\Delta C(0)}{C_1} = -\frac{\Delta W(0)}{W_1}, \quad (2.4)$$

де C_1 – стаціонарне значення емності при V_1 , $C(0)$ – значення емності при V_1 в момент $t = 0$.

Оскільки спад напруги на розглянутому нами бар'єрі Шоттки при $t > 0$ залишається постійним і рівним V_1 , вираз, аналогічний (2.4), справедливий і для $\Delta C(t)$ та $\Delta W(t)$. Зміна ширини ОПЗ визначається зміною густини заряду в ОПЗ ($W \sim N^{1/2}$, де N – концентрація заряджених центрів в ОПЗ). Тому, якщо концентрація глибоких пасток N_T не залежить від координати, вираз для розрахунку повної концентрації глибоких рівнів N_T через концентрацію дрібних донорних домішок N_d запишеться у вигляді:

$$\frac{\Delta C(0)}{C_1} = -\frac{\Delta N}{2N} = -\frac{N_T}{2N_d}. \quad (2.5)$$

Аналогічно співвідношенню (2.5) зміна емності з часом підпорядковується співвідношенню

$$\frac{\Delta C(t)}{C_1} = -\frac{n_T(t)}{2N_d}. \quad (2.6)$$

Звідси випливає, що швидкість емісії електронів з пасток e_n^t визначає тимчасову залежність емності $\Delta C(t)$, пов'язану зі спустошенням глибокого рівня:

$$\Delta C(t) \approx \Delta C(0) \exp(-e_n^t t), \quad (2.7)$$

де $\Delta C(0)$ – зміна емності в початковий момент часу після відновлення зворотнього зміщення. З аналізу часової залежності $\Delta C(t)$ (2.7) можна визначити швидкість емісії e_n^t електронів з глибокого рівня при різних температурах. Однак, при аналізі нестационарних процесів зміни емності потрібно, щоб швидкості емісії, пов'язані з іншими пастками, були малі в тому температурному діапазоні, де вимірюється дана пастка.

У багатьох випадках ця умова не дотримується, і аналіз релаксації емності стає більш неоднозначним і трудомістким. Тому широке розповсюдження отримав метод нестандартної спектроскопії глибоких рівнів (НСГР) (або Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)), запропонований Ленгом [6], який дозволяє краще розділити процеси емісії з різних глибоких рівнів, що відбуваються в одній і тій же температурній області, дуже наочно і швидко отримувати інформацію про існування пасток у напівпровіднику та легко обробляти дані експерименту для визначення параметрів цих пасток.

У класичному варіанті DLTS аналіз температурної залежності емності $\Delta C(t)$ (2.7) проводиться за допомогою двостробного інтегратора, що вимірює різницю значень емності в моменти часу t_1 і t_2 :

$$S(T) = \Delta C(t_1) - \Delta C(t_2). \quad (2.8)$$

Функція $S(T)$ має максимум при певній температурі, яку можна знайти з умови $dS/dT = 0$. Використовуючи вирази (2.7) і (2.8), знаходимо вираз для швидкості емісії e_n^t в максимумі функції $S(T)$:

$$e_n^t(T_m) = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1}. \quad (2.9)$$

Змінюючи значення часів t_1 і t_2 , можна для кожної електронної пастки знайти залежність швидкості емісії e_n^t від температури і побудувати залежність $e_n^t(T)/T^2 = f(1/T)$. Ця залежність має експоненціальний характер і за нахилом прямих на підставі виразу (2.2) можна визначити енергію активації домішки E_T (рис.4). Обробка експериментальних даних для отримання спектру DLTS здійснюється за допомогою ЕОМ з використанням двостробного інтегратора або інших корелюючих функцій.

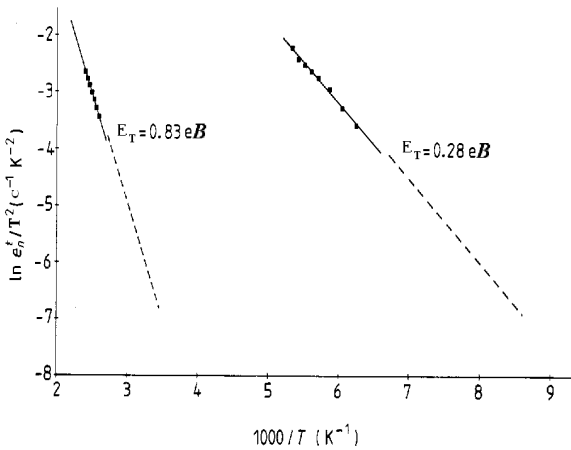


Рис. 4. Енергії активації електронних пасток, знайдені під час вимірювань DLTS-спектрів у n-GaAs (суцільні лінії) [7]. Пунктирні лінії представлені для порівняння із [8] та [9].

У роботі [7] вивчалися діоди Шоттки, виготовлені на основі Al і n-GaAs. У процесі дослідження були виявлені електронні пастки з енергіями активації 0,83 eV і 0,28 eV. Ці дослідження підтверджуються у роботах [8] та [9], де показано, що розглядувані дефекти належать до антиструктурних (рис. 4).

2.2. Термостимульовані методи

До групи релаксаційних методик потрібно віднести методи визначення параметрів локальних центрів, які використовують так звані термостимульовані ефекти (термостимульовану провідність (ТСП), термостимульовані струми (ТСС), термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ)). Для напівпровідників найчастіше використовується методика ТСП [10]. Відмітимо кілька її особливостей.

Принцип методики ґрунтується на низькотемпературному збудженні електронної структури напівпровідника, яке створює нерівноважне заповнення локальних центрів з наступним рівномірним нагрівом напівпровідника, в ході якого відбувається термойонізація нерівноважних носіїв заряду на локальних центрах. При цьому в залежності провідності від часу будуть спостерігатися піки, кожен з яких відповідає одному з локальних центрів. Положення піку на температурній шкалі визначається глибиною рівня локального центру. Таким чином, маючи набір кривих ТСП, отриманих при різній тривалості збудження, можна визначити енергетичне положення рівня.

При наявності центрів різних типів з близько розміщеними один до одного рівнями піки, які їм відповідають можуть зливатися. Це відбувається тоді, коли відстань між рівнями менша $2kT_M$, де T_M – температура, яка відповідає максимуму кривих ТСП. Щоб у цьому широкому максимумі розрізнити елементарні складові, потрібно вплинути на нерівноважне заповнення близьких рівнів (тобто

змінити співвідношення їх заповнення) і порівняти отримані при цьому криві ТСП. Змінити вказане співвідношення можна за допомогою підсвітки, яка селективно поглинається. А також, шляхом неповного вивільнення локальних центрів за рахунок термойонізації, з наступним швидким охолодженням і повторним нагрівом (так звана «розчистка» рівнів).

У роботі [10] представлено положення енергетичних рівнів, визначені за вимірюванням термостимульованої провідності методом повторного нагріву. Величина термостимульованої провідності сильно залежить від індивідуальних властивостей кожного з досліджуваних зразків, тому в різних зразках проявляються різні рівні.

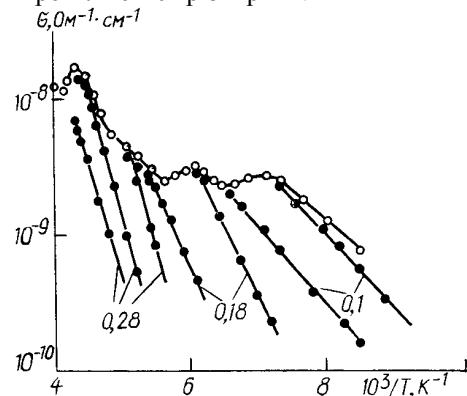


Рис. 5. Криві термостимульованої провідності низькоомного кристалу CdP₂, виміряні методом повторного нагріву [10].

Найбільш типові криві для кристалів CdP₂ представлені на рис. 5. За ними можна визначити три акцепторні рівні з наступними енергіями йонізації: $E_T = 0,1 \pm 0,03 \text{ eV}$; $E_T = 0,18 \pm 0,03 \text{ eV}$; $E_T = 0,28 \pm 0,03 \text{ eV}$ [10].

Із перерахованих термостимульованих методів найчастіше використовується РСГР завдяки їх високій чутливості та можливості отримувати точну інформацію на досить малих об'ємах матеріалу. Однак для цього методу потрібні зразки з спеціально виготовленими контактами і досить складна вимірвальна апаратура. Методи ТСП, ТСЛ значно простіші і застосовуються у випадках, коли не можна використати метод РСГР.

III. Оптичні методи

Оптичні властивості речовин представляють значний інтерес як з практичної, так і з теоретичної сторони. Зокрема, вивчення оптичного поглинання, фотопровідності і фотолюмінесценції дозволяє отримати інформацію відносно структури енергетичних зон напівпровідника.

3.1. Оптичне поглинання

Поглинання випромінювання в напівпровідниках може бути пов'язане із зміною

коливальної енергії атомів ґратки, а також із зміною енергетичного стану вільних чи зв'язаних з атомами електронів. В зв'язку з цим розрізняють кілька видів поглинання в напівпровідниках: вільне чи фундаментальне поглинання вільними носіями заряду, домішкове поглинання і ґраткове поглинання.

Значний практичний інтерес становить домішкове поглинання, оскільки останнє дозволяє визначити енергетичні параметри локальних центрів у напівпровідниках.

Домішковим є оптичне поглинання, яке обумовлене йонізацією чи збудженням домішкових центрів у кристалі. Мілкі воднеподібні домішки можуть знаходитися в кристалі у нейтральному або йонізованому стані. У першому випадку в спектрі поглинання проявляються переходи локалізованого на центрі носія заряду із основного стану в збуджений або в найближчу дозволена зону; відповідні воднеподібні серії і їх смуги поглинання розміщені в інфрачервоній області спектру, далеко від межі власного поглинання.

В другому випадку, в спектрі поглинання проявляються переходи носіїв заряду із віддаленої зони дозволених енергій в основний стан домішки:

$$a = AN_T \sqrt{(hm - \Delta E_0 - E_T)}, \quad (3.1)$$

де A – константа; відповідна область поглинання лежить поблизу $hm = \Delta E_0$.

Для глибоких домішкових рівнів немає єдиного аналітичного виразу, який би описував параметри смуг поглинання в різних матеріалах. Як правило, спектр поглинання, який відповідає переходу носія з таких рівнів в дозволена зону, має вигляд смуги, ширина якої тим більша, чим менша ефективна маса в відповідній зоні.

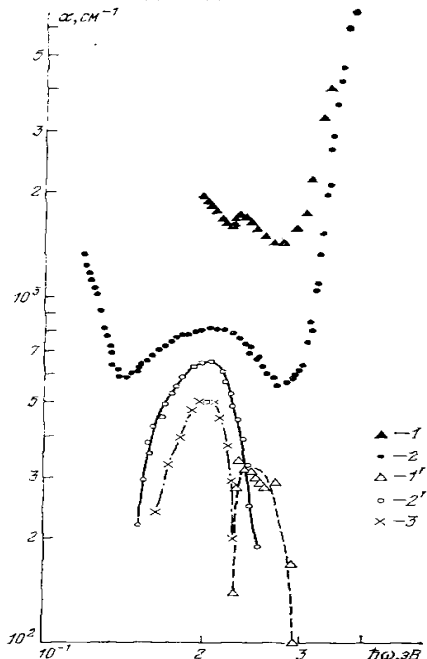


Рис. 6. Оптичне поглинання в PbSe:Tl . $N_{\text{Tl}} = 0,5 \text{ \AA} \cdot \%$; 1 – PbSe , $T = 358 \text{ \AA}$, 1' – $a_{\text{ai a}}$; 2 – $\text{PbSe}_{0,7}\text{S}_{0,3}$, $T = 300 \text{ \AA}$, 2' – $a_{\text{ai a}}$; 3 – $a_{\text{ai a}}$ \AA $\text{e\ddot{y}}$ PbS , $T = 300 \text{ \AA}$ [11].

Оптичне поглинання детально вивчалось Вейсом і ін. [11] при дослідженні домішкових станів у халькогенідах свинцю. Було виявлено, що в спектрах поглинання PbSe:Tl явно спостерігаються смуги додаткового поглинання, які виникають внаслідок оптичних переходів електронів з домішкової смуги в вершину валентної зони (рис. 6). Розміщення цих смуг в спектрі при 300 K змінюється від $0,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$ для PbS до $0,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$ для PbSe .

3.2. Температурна залежність фотопровідності

Одним з найбільш інформативних методів дослідження фізичних властивостей високоомних напівпровідників являється дослідження температурної залежності фотопровідності.

Явище фотопровідності ґрунтується на збільшенні електропровідності напівпровідника під дією світла. В основі явища лежить внутрішній фотоефект: електрон поглинає фотон і переходить на більш високий енергетичний рівень. У випадку домішкової фотопровідності електрон закидається з донорного рівня в зону провідності або з валентної зони на вільний акцепторний рівень.

Для знаходження значень енергій домішкових рівнів вивчають спектральні характеристики, тобто залежність фотоструму від довжини хвилі при постійній інтенсивності падаючого випромінювання:

$$I_0 = f(I)_{E=\text{const}}. \quad (3.2)$$

Фотострум у власному напівпровіднику появляється, починаючи з довжини хвилі I_0 , яка дорівнює:

$$\frac{hc}{I_0} = \Delta E_0, \quad (3.3)$$

I_0 – границя власного поглинання.

Енергію активації домішки можна знайти, оцінивши межу домішкового поглинання I_1 .

$$\frac{hc}{I_1} = E_T. \quad (3.3')$$

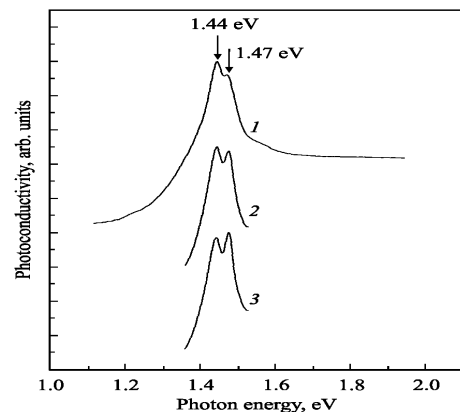


Рис. 7. Спектри фотопровідності n-CdTe при різній інтенсивності випромінювання: 2, 3 – інтенсивність збільшена в 1,5 і 2,2 рази відповідно, порівняно з інтенсивністю в 1 [12].

У роботі [12] досліджувались спектри фотопровідності високоомних полікристалів n-CdTe. На рис. 7 представлений типовий для даних матеріалів спектр фотопровідності (крива 1). На цій кривій спостерігається чітко виражений максимум при збудженні фотонами з енергією 1,44 еВ і менш чіткий максимум з енергією фотонів ~ 1,47 еВ.

Отримані результати автори інтерпретували наступним чином. Пік з енергією фотонів 1,44 еВ обумовлений переходами електронів з валентної зони на рівень $\dot{A}_n - 0,03 \text{ \AA}$. Сигнал фотопровідності в цьому випадку визначається нерівноважними дірками. Пік, що відповідає енергії фотонів 1,47 еВ обумовлений переходами електронів з валентної зони в зону провідності, і сигнал фотопровідності визначається як нерівноважними дірками, так і нерівноважними електронами. Також, на рис. 7 представлено спектри фотопровідності того ж зразка, виміряні при більших інтенсивностях випромінювання.

3.3. Фотолюмінесценція

У процесах, що викликають люмінесценцію в напівпровідниках, активну роль відіграють домішкові центри, введені в кристал. Енергетичні параметри цих центрів визначаються зі спектрів люмінесценції. Спектральний склад світлового випромінювання, в основному, представляють у вигляді залежності яскравості люмінесценції L від довжини хвилі λ . Розглянемо характер цієї залежності детальніше.

При стаціонарній концентрації надлишкових носіїв Δn (для електронів) швидкість їх генерації G повинна дорівнювати швидкості рекомбінації, яку можна представити у вигляді $R = \frac{\Delta n}{t_n}$, де t_n – час життя нерівноважних електронів.

Таким чином, можна записати

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - R. \quad (3.4)$$

Число безвипромінювальних переходів зазвичай сильно зростає з підвищенням температури:

$$R_a = \dot{A}_1 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right), \quad (3.5)$$

де R_a – швидкість безвипромінювальних переходів; \dot{A}_1 – коефіцієнт, що не залежить від температури.

Оскільки ймовірність випромінювальних переходів при зміні температури вважається незмінною, то квантовий вихід процесу випромінювання h , який визначається, як відношення числа поглинутих фотонів до числа створених за цей же час, в результаті збудження носіїв заряду або електронно-діркових пар, записується у вигляді:

$$h = \frac{R_1}{G} = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)}. \quad (3.6)$$

де $G = R = R_1 + R_a$, $\tilde{N} = \frac{\dot{A}_1}{R_1}$ – константа.

При зовнішньому і внутрішньому гасінні температурна залежність яскравості фотолюмінесценції добре описується формулою

$$L(T) = L_0 \left[1 + C \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) \right], \quad (3.7)$$

яка відповідає залежності $\eta(T)$, де L_0 – яскравість при $T = 0$ К.

При внутрішньому гасінні величина E_T має зміст енергетичної відстані від мінімуму енергії збудженого стану центру свічення до енергії, при якій електрон із збудженого стану може перейти в основний без випромінювання фотона. При зовнішньому гасінні E_T являє собою енергетичну відстань від рівня центру свічення до зони, взаємодія з якою призводить до гасіння.

При дослідженні спектрів фотолюмінесценції PbSe [13] було виявлено випромінювальні переходи, які трактуються, як переходи на локальні рівні в забороненій зоні. Показано, що при високих температурах роль таких переходів по відношенню до міжзонних досить істотна. Для деяких зразків число виявлених додаткових переходів досягало трьох. Їм відповідали зломи на спектрах фотолюмінесценції, положення яких при кімнатній температурі відповідали енергіям 225, 250 і 265 меВ відповідно.

Висновки про енергетичне положення рівнів, що належать акцепторним центрам у CdTe, зробили автори роботи [10], досліджуючи фотолюмінесценцію нелегованих (крива 1), легованих високоомних (крива 2) та легованих низькоомних (крива 3) кристалів (рис. 8). Для легованих зразків спостерігається люмінесценція в області 1,55 еВ.

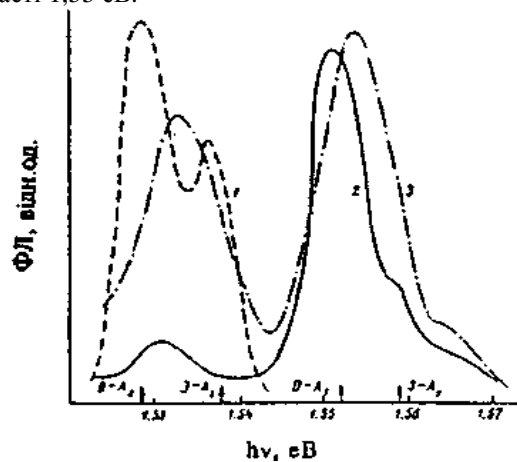


Рис. 8. Спектри фотолюмінесценції кристалів CdTe при 4,2 К: 1 – нелегований зразок, $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; 2, 3 – зразки, леговані хлором ($2 - p = 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $3 - p = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) [10].

Характер зміни положень максимумів кривих 2 і 3 із збільшенням температури відповідає переходам всередині донорно-акцепторної пари, а при $T = 25 \div 30$ К домінує смуга, що відповідає переходам зона — акцептор ($E \sim 1,56$ еВ). Енергетичне положення цього акцепторного рівня $E_v + 0,047$ еВ узгоджується з даними, отриманими в результаті аналізу спектрів поглинання та фотопровідності. У спектрах спеціально нелегованих та легованих хлором кристалів спостерігається смуга люмінесценції з максимумом 1,53 еВ, яку автори пов'язують з рівнем $E_v + 0,069$ еВ, що належить першому зарядовому стану вакансій кадмію.

Висновки

1. Представлено аналіз експериментальних методів визначення локалізованих станів електронів у напівпровідниках.
2. Показано, що значення енергій активації мілких рівнів зручно визначати з використанням кінетичних методів: температурної залежності електропровідності, температурної залежності коефіцієнта Холла та термо-ЕРС.
3. Визначено основні аспекти застосування релаксаційної та нестандартної спектроскопії і термостимульованих методів для визначення

4. локалізованих станів глибоких рівнів.
4. Проаналізовано оптичні властивості напівпровідникових кристалів: поглинання, фотопровідність і фотолюмінесценцію, які дозволяють визначити параметри енергетичних рівнів дефектів.
5. Представлено деякі результати для напівпровідникових кристалів, які були знайдені з використанням описаних методів.

Робота виконується в рамках наукових проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0107U006768).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Возняк О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла, доцент;
Паращук Т.О. – магістрант;
Чобанюк В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла, доцент, проректор;
Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, завідувач лабораторіями.

- [1] Фреїк Д.М., Локалізовані стани у напівпровідниках: Теоретичні аспекти розрахунку / Д.М. Фреїк, О.М. Возняк, В.М. Чобанюк // ФХТТ – 2010. - Т. 11, № 4. – С. 797-803.
- [2] Косяченко Л.А., Особенности механизма электропроводности полупроводников CdTe / Л.А. Косяченко, О.Л. Масляничук, С.В.Мельничук, В.М. Склярчук, О.В. Склярчук, Т. Аоки // ФТП – 2010. –Т.44, №6. – С. 729-734.
- [3] Кайданов В.И., Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, Ю.И. Равич, // УФН –1985. – Т.145, №1. – С. 51-83.
- [4] Каминский В.В., Механизм возникновения электродвижущей силы при нагревании монокристаллов SmS / В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев // ФТТ – 2001. – Т.43, № 6. – С.997-999.
- [5] Немов С.А., Равич Ю.И. Примесь таллия в халькогенидах свинца. Методы исследование и особенности / С.А. Немов, Ю.И. Равич // УФН. 1998. Т. 168. № 8. С. 818–842.
- [6] Lang D., Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors / D. Lang // J.Appl.Phys. 45, 3023 (1974).
- [7] Henini M. A microcomputer-based deep level transient spectroscopy (DLTS) system / M. Henini, B. Tuck, S.E. Paull / J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 18, 1985. – P.927-929.
- [8] Martin G.M., Electron traps in bulk and epitaxial GaAs crystal / G.M. Martin, A. Mitonnean, A. Mircea // Electron. Lett. 13.191, 1977.
- [9] Sacai K., Deep levels in gallium arsenide by capacitance methods / K. Sakai, T. Ikoma // Appl. Phys. 5.165, 1974.
- [10] Сакалас А., Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях / А. Сакалас, З. Янушквичюс. – Вильнюс: Мокслас, 1988. –153 с.
- [11] Вейс А.Н., Кайданов В. И., Немов С. А // ФТП, 1978, т. 12. С. 1599.
- [12] Клевков Ю.В., Электрофизические свойства нелегированных высокоомных кристаллов n-CdTe / Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, А.Ф. Плотников // ФТП – 2007. – Т.41, №6. – С. 670-674.
- [13] Золотов С.И. // ФТП,— 1985.— 19, вып. 10.— С. 1822—1825.
- [14] Кайданов В.И., Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич // ФТП, – 1994. – Т. 28. № 3. – С. 369-393.

- [15] Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. –М.: Наука, 1977. – 678 с.
- [16] Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках / Б.М. Аскеров. – М.: Наука, 1985. –320 с.
- [17] Заячук Д.М., Власні дефекти та електронні процеси в A^4B^6 / Д.М. Заячук, В.44, А. Шендеровський, // УФЖ –1991. –Т.36, №11. – С. 1692-1713.
- [18] Харрисон У.. Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи / У. Харрисон. –М.: Мир, 1983. – 332 с.
- [19] А.И.Андреев и др., Модульная многофункциональная оптоволоконная спектрометрическая система. – М, 2008.
- [20] Наберухин. Ю.И., Лекции по молекулярной спектроскопии, Новосибирск: Изд-во НГУ, 1978.

D.M. Freik, O.M. Voznyak, T.O. Parashchuk, V.M. Chobanyuk, I.V. Gorichok

Electrons Lokalized States in Semiconductors.

I. Experimental methods of research

(Review)

*Physical-Chemical Institute,
Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str.,57, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

There are analysis of experimental methods for determination of shallow and deep centers in semiconductor crystals. Particular attention is paid to the kinetic, relaxation and optical methods to determine ionization energies of defects. Underlined the marked features of experimental methods and obtained on the basis of the results.