

- [1] Бедный Б. И., Шилова М. В., Тихов С. В., Карпович И. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 11. С. 2134—2137.
- [2] Берман Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л., 1981. 176 с.
- [3] Lang D. V. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 7. P. 3023—3032.
- [4] Bleicher M., Lange E. // Sol. St. Electron. 1973. V. 16. N 3. P. 375—380.
- [5] Hasegawa F., Onomura M., Mogi Ch., Mannichi Ya. // Sol. St. Electron. 1988. V. 31. N 2. P. 223—228.
- [6] Fang Zh.-Q., Schlesinger T. E., Milnes A. G. // J. Appl. Phys. 1987. N 11. P. 5047—5050.
- [7] Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М., 1984. 472 с.
- [8] Деицсов А. А., Дорджин Г. С., Лактюшкин В. Н., Садофьев Ю. Г. // Обзоры по электрон. техн. 1986. Сер. 7. № 8 (1202). С. 56.
- [9] Болтакс Б. И., Колотов М. Н., Скорятина Е. А. // Изв. вузов СССР. Физика. 1983. Т. 26. В. 10. С. 56—66.
- [10] Мурель А. В., Касаткин А. П., Шптова Э. В. // Тез. докл. IX Всес. симп. «Электронные процессы на поверхности и в тонких слоях полупроводников». Новосибирск, 1988. Ч. 2. С. 88—89.
- [11] Pearce N. O., Hamilton B., Peaker A. R., Graven R. A. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 2. P. 576—581.
- [12] Мурель А. В., Касаткин А. П. // Тр. V Респ. конф. «Физические проблемы МДП интегральной электроники». Киев, 1987. С. 245—247.
- [13] Zerbst M. // Z. Angew. Phys. 1966. V. 22. N 1. P. 30—33.
- [14] Свойства структур металл—диэлектрик—полупроводник / Под ред. А. В. Ржанова. М., 1976. Гл. 2.

Горьковский исследовательский
физико-технический институт ГГУ
им. Н. И. Лобачевского

Получено 24.02.1989
Принято к печати 19.04.1989

ФТП, том 23, вып. 9, 1989

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ В CuInS_2 , СВЯЗАННЫЕ С СОБСТВЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Аксенов И. А., Корзун Б. В.,
Маковецкая Л. А., Соболев Н. А., Жуков С. П.

Электрофизические и люминесцентные свойства тройного полупроводникового соединения CuInS_2 , являющегося перспективным материалом для светоизлучающей и фотогальванической техники [1, 2], определяются собственными дефектами. Выяснение природы донорных и акцепторных уровней в CuInS_2 представляет собой сложную задачу, так как даже рассмотрение простейших дефектов кристаллической структуры, а именно вакансий, атомов внедрения и атомов замещения приводит к двенадцати типам точечных дефектов, каждый из которых может образовывать электрически и оптически активные уровни в запрещенной зоне этого полупроводника. В связи с большим количеством возможных типов точечных дефектов литературные данные о природе энергетических уровней в CuInS_2 , определенных из спектров фото- и катодолуминесценции [3—5], являются противоречивыми.

С целью выяснения природы энергетических уровней в CuInS_2 в настоящей работе проведены исследования фотолуминесценции (ФЛ) при 4.2 К и электрофизических свойств монокристаллов этого соединения, выращенных методом химических газотранспортных реакций и отожженных в вакууме и в присутствии серы, меди и индия в течение 60 ч при температурах 873—973 К. Отжиг осуществляли в вакуумированных до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па кварцевых ампулах длиной 10 см с внутренним диаметром 10 мм, в один конец которых помещали монокристаллические образцы CuInS_2 , а в другой — навеску 0.05 г меди или индия, или серы. При отжиге в присутствии серы давление паров серы составляло $\sim 3 \cdot 10^5$ Па (~ 3 атм).

Фотолюминесценция возбуждалась Ag^+ -лазером, анализировалась решеточным монохроматором и регистрировалась охлаждаемым ФЭУ с фотокатодом типа С-1. Спектральное разрешение составляло 0.25—1.3 нм.

Электрофизические параметры монокристаллов определяли из исследования температурной зависимости электропроводности σ и эффекта Холла в диапазоне температур 77—1000 К. Использовали стандартный метод постоянного тока и магнитного поля. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами $8 \times 1.5 \times 0.6$ мм. Токовые, холловские и потенциальные контакты изготавливались методом микросварки.

Спектры ФЛ $CuInS_2$ представлены на рис. 1. В спектрах исходных образцов наблюдались узкие полосы межзонной рекомбинации (A_1 ; 1.554 эВ) и рекомбинации свободного экситона (A_2 ; 1.533 эВ). Энергия связи свободного экситона,

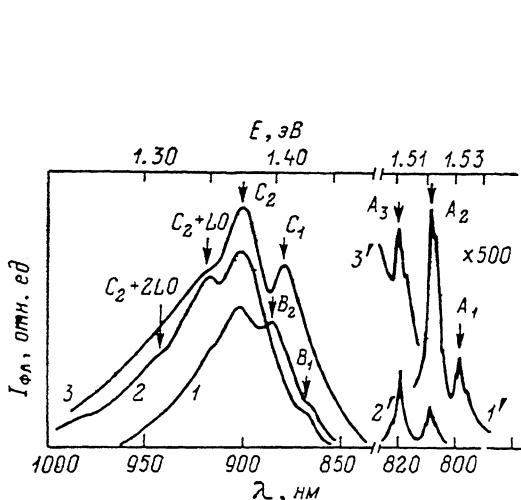


Рис. 1. Спектры ФЛ $CuInS_2$ при $T=4.2$ К. 1, 1' — исходный образец, 2, 2' — после отжига в присутствии меди, 3, 3' — после отжига в присутствии индия.

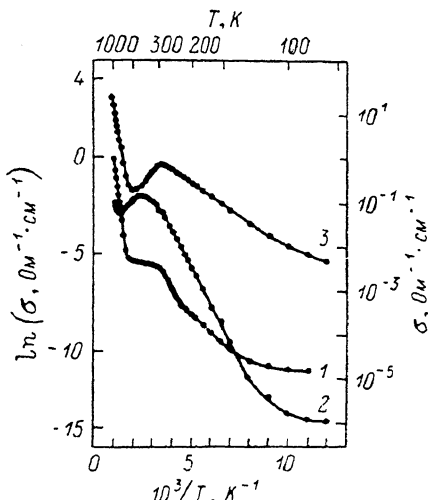


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов $CuInS_2$.

1 — исходный образец, 2 — после отжига в парах серы, 3 — после отжига в присутствии индия.

определенная из разности энергий полос A_1 и A_2 , составляет 21 мэВ. В водородоподобной модели энергия связи основного состояния экситона дается выражением

$$E_{ex} = 13.6 \frac{m_r}{m_0 \epsilon_0^2},$$

где $m_r = m_n^* m_p^* / (m_n^* + m_p^*)$ — приведенная масса системы электрон—дырка, ϵ_0 — статистическая диэлектрическая проницаемость. Используя значение эффективных масс $m_n^* = 0.16 m_0$ и $m_p^* = 1.3 m_0$, определенные для $CuInS_2$ из холловских измерений [6], а также значение $\epsilon_0 = 9.54$ [7], получаем значение энергии связи свободного экситона $E_{ex} = 21$ мэВ, что точно совпадает с нашими экспериментальными результатами.

В спектрах ФЛ исходных образцов наблюдались, кроме того, переходы зона—уровень с энергиями ионизации уровней 120 и 150 мэВ (рис. 1, полосы B_1 и B_2), а также полоса C_2 с LO-фононным повторением. Энергия LO-фонона составляет 32 мэВ, что согласуется с данными по ИК отражению [7]. Полоса C_2 обусловлена донорно-акцепторной (DA) рекомбинацией, так как спектральное положение этой полосы смещается в коротковолновую область при увеличении интенсивности возбуждения. Сумма энергий ионизации доноров и акцепторов, оцененная по красной границе DA-полосы, составляет $E_A + E_D = 240 \pm 10$ мэВ.

Исходные монокристаллы обладали p-типом электропроводности. Энергии активации акцепторных уровней, определенные из температурной зависимости σ , составляют 80 и 150 мэВ (рис. 2, кривая 1). Из исследований эффекта Холла не удалось получить информацию о механизмах рассеяния дырок,

так как значения подвижности дырок μ_p в CuInS_2 очень малы (по нашим данным, $\mu_p \approx 5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при $T=300 \text{ К}$), вследствие чего напряжение Холла было сравнимо с уровнем шумов холловских контактов.

Отжиг монокристаллов в парах серы приводит к гашению ФЛ. В температурной зависимости σ в этом случае наблюдается акцепторный уровень с энергией активации 150 мэВ (рис. 2, кривая 2). Отжиг в парах серы должен приводить к образованию вакансий в катионной подрешетке, причем наиболее предпочтительным в данном случае является образование вакансий атомов меди, так как прочность химической связи атомов меди в кристаллической решетке CuInS_2 мала по сравнению с прочностью химической связи атомов индия [8]. Следовательно, можно предположить, что акцепторный уровень с энергией ионизации 150 мэВ, обнаруженный из температурной зависимости σ и участвующий в образовании полосы B_2 и DA -полосы C_2 , обусловлен дефектами, связанными с вакансиями атомов меди V_{Cu} .

Термообработка образцов в вакууме, а также в присутствии меди и индия приводит к p - n -инверсии типа электропроводности (подвижность электронов $\mu_n = 10 \div 15 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при $T=300 \text{ К}$). Энергия ионизации донорного уровня в случае отжига в присутствии индия составляет 60 мэВ (рис. 2, кривая 3). В спектрах ФЛ наблюдается уменьшение интенсивности полосы рекомбинации свободного экситона A_2 и появляется полоса рекомбинации связанного экситона A_3 . Интенсивность DA -полосы при этом увеличивается, причем наблюдаются как LO -, так и $2LO$ -фононные повторения этой полосы.

Получение образцов n -типа и увеличение интенсивности DA -полосы в результате отжига в вакууме в присутствии индия и меди обусловлены увеличением концентрации дефектов, включающих вакансии атомов серы V_S . Энергия ионизации донорных уровней V_S , определенная из спектрального положения красной границы DA -полосы с учетом энергетического положения акцепторного уровня V_{Cu} , составляет 90 мэВ, что согласуется с данными работы [4]. Таким образом, DA -полоса C_2 появляется вследствие рекомбинации электрона, находящегося на уровне V_S ($E_D=90 \text{ мэВ}$), и дырки, находящейся на уровне V_{Cu} ($E_A=150 \text{ мэВ}$).

Полоса ФЛ B_1 обусловлена переходами между зоной проводимости и акцепторным уровнем с $E_A=120 \text{ мэВ}$. Она проявляется только в спектрах ФЛ исходных и отожженных в присутствии меди образцов и исчезает в результате отжига в присутствии индия или в вакууме. Акцепторный уровень с $E_A=-120 \text{ мэВ}$ образуется в результате замещения атомами меди узлов в подрешетке индия Cu_{In} . Это следует из того, что отжиг в присутствии меди должен привести к увеличению концентрации дефектов Cu_{In} и к увеличению интенсивности полосы B_1 , а отжиг в присутствии индия и в вакууме должен приводить к уменьшению концентрации этих дефектов и к исчезновению полосы B_1 , что и наблюдается экспериментально.

Отличительной чертой спектров ФЛ образцов, отожженных в присутствии индия, является наличие полосы DA -рекомбинации C_1 с $E_A+E_D=180 \pm 10 \text{ мэВ}$. С учетом энергии ионизации акцепторного уровня, участвующего в формировании полосы B_1 , можно предположить, что DA -полоса C_1 обусловлена переходами между донорным уровнем с $E_D=60 \text{ мэВ}$, обнаруженным из температурной зависимости σ для образцов n -типа, и акцепторным уровнем с $E_A=120 \text{ мэВ}$, образованным дефектами Cu_{In} . DA -полоса C_1 проявляется только в спектрах ФЛ образцов, отожженных в присутствии индия. Следовательно, можно предположить, что донорный уровень, участвующий в формировании DA -полосы C_1 , образуется в результате замещения атомами индия узлов в подрешетке меди In_{Cu} . Энергия ионизации этого уровня согласуется с данными работы [3]. DA -полоса C_1 появляется вследствие рекомбинации электрона, находящегося на уровне In_{Cu} ($E_D=60 \text{ мэВ}$), и дырки, находящейся на уровне Cu_{In} ($E_A=-120 \text{ мэВ}$).

Таким образом, на основе исследования спектров фотолюминесценции и электрофизических свойств монокристаллов CuInS_2 определены энергии ионизации наиболее вероятных собственных дефектов в этом соединении, включающих точечные дефекты: 1) вакансии серы V_S (донор), $E_D=90 \text{ мэВ}$; 2) индий

в подрешетке меди In_{Cu} (донор), $E_D=60$ мэВ; 3) вакансии меди V_{Cu} (акцептор), $E_A=150$ мэВ; 4) медь в подрешетке индия Cu_{In} (акцептор), $E_A=120$ мэВ.

Список литературы

- [1] Wagner S., Bridenbaugh P. M. // J. Cryst. Growth. 1977. V. 39. N 1. P. 151—159.
- [2] Bridenbaugh P. M., Migliorato P. // Appl. Phys. Lett. 1975. V. 26. N 8. P. 459—460.
- [3] Masse G., Lahlou N., Butti C. // J. Phys. Chem. Sol. 1981. V. 42. N. 6. P. 449—454.
- [4] Masse G., Redjai E. // J. Phys. Chem. Sol. 1986. V. 47. N 1. P. 99—104.
- [5] Ueng H. Y., Hwang H. L. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 2. P. 434—439.
- [6] Look D. C., Manthuruthil J. C. // J. Phys. Chem. Sol. 1975. V. 37. N 2. P. 173—180.
- [7] Koschel W. H., Sorger F., Baars J. // J. Phys. 1975. V. 36. Colloq. C3. Suppl. 9. P. 177—181.
- [8] Tell B., Bridenbaugh P. M. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 8. P. 3330—3335.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Получено 11.07.1988
Принято к печати 26.04.1989

ФТП, том 23, вып. 9, 1989

ЛЕГИРОВАНИЕ СЛОЕВ $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ САМАРИЕМ

Воробьева В. В., Егорова М. В.,
Крещук А. М., Новиков С. В., Савельев И. Г.

Известно [1, 2], что добавление редкоземельных элементов (РЗЭ) Yb, Gd, Dy, Ho в раствор-расплав при жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) слоев InP , InGaAs позволяет существенно понизить концентрацию электронов и перейти от n -типа проводимости слоя при низких концентрациях РЗЭ в жидкой фазе к p -типу при высокой концентрации ($\geq 10^{-2}$ ат%). В работе [3] показано, что причиной этого является взаимодействие РЗЭ с атомами примеси в растворе-расплаве с образованием химических соединений, не попадающих в твердую фазу. Причем в большей степени происходит снижение фона доноров VI группы. Однако область концентраций РЗЭ в жидкой фазе ($x_{\text{РЗЭ}}$), при которой происходит эффективная очистка материалов, достаточно узка [2], что затрудняет воспроизводимое получение слоев с заданными параметрами — концентрацией носителей и типом проводимости.

Отличительный характер изменения электрофизических параметров слоев наблюдается при легировании жидкой фазы Sm. Даже малые добавки Sm ($\sim 10^{-3}$ ат%) инвертируют тип проводимости растущего слоя, причем концентрация дырок плавно возрастает с увеличением x_{Sm} [2, 4]. Это позволяет надеяться на воспроизводимое получение слоев p -типа проводимости с низкой концентрацией. Установление механизма влияния Sm на свойства слоев InGaAs является важным для выяснения целесообразности их приборного применения.

С этой целью проводилось исследование свойств эпитаксиальных слоев $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, полученных методом жидкофазной эпитаксии при $T \approx 650^\circ\text{C}$ из раствора-расплава с различным содержанием Sm ($x_{\text{Sm}}=10^{-4}$ — 10^{-1} ат%). Гальваномангнитные измерения проводились по стандартной методике на образцах в форме двойного холловского креста в магнитном поле до 10 кГс.

На рис. 1, а показана экспериментальная зависимость концентрации носителей в слоях от содержания Sm в растворе-расплаве. Величина погрешности x_{Sm} определяется точностью взвешивания навески Sm. Для навесок, меньших 0.1 мг, погрешность считается равной цене деления делительного устройства весов ВЛР-20 г (0.005 мг).

При возрастании x_{Sm} от 10^{-4} до 10^{-3} ат% наблюдается снижение концентрации электронов от $(1 \div 2) \cdot 10^{16}$ до $(0.5 \div 1) \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$. При $x_{\text{Sm}} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ ат%