

## КИНЕТИКА ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ЛЕГИРОВАННОМ ХРОМОМ $\text{CdIn}_2\text{S}_4$

Адомайтис Э., Викторавичюс В., Галдикас А.,  
Гребинский С., Захаров С.

Легирование  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  хромом приводит к особенностям на частотных зависимостях оптического поглощения [1], люминесценции [2] и фотопроводимости [3]. Кроме того, более слабая фоточувствительность [3] и иные временные характеристики люминесценции [4]  $\text{CdIn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$  по сравнению с нелегированными образцами указывают на влияние хрома на время жизни неравновесных электронов в данном полупроводнике. Однако непосредственные доказательства этого влияния до сих пор отсутствовали. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения кинетики фотопроводимости в легированном хромом  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , позволяющие судить о роли хрома в процессах рекомбинации в  $\text{CdIn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$ .

Монокристаллы  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  выращивали методом химических транспортных реакций [5], используя в качестве транспортера под (при выращивании нелегированных образцов) и  $\text{CrCl}_3 + \alpha\text{-CdCl}_2$  (при синтезе легированных кристаллов). Изменение степени легирования осуществлялось изменением  $\alpha$ . Концентрация хрома в образцах определялась при помощи рентгеновского микроанализа. Подвижность электронов  $\mu_0$  и их концентрация  $n_0$ , полученные из холловских измерений, в нелегированных образцах при 300 К составляли  $50 \div 100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и  $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$  соответственно. По мере увеличения концентрации хрома  $\mu_0$  и  $n_0$  уменьшались, и для  $\text{CdIn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$  с  $x=0.08$   $\mu_0 \approx 5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ,  $n_0 \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

Кинетику фотопроводимости исследовали при 300 К, освещая образцы импульсным светом от светодиода (длина волны света  $\lambda=0.56 \text{ мкм}$ , длительность импульса  $\Delta t \geq 0.5 \text{ мкс}$ ) или от лазера АИГ Nd ( $\lambda=1.06$  или  $0.53 \text{ мкм}$ ,  $\Delta t \approx 25 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ ). Методика измерений в пикосекундной области описана в [6].

Согласно [7, 8], в запрещенной зоне  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  существуют квазинепрерывно распределенные уровни прилипания с концентрацией порядка  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , обусловленные взаимозамещением ионов Cd и In в решетке соединения. Результаты [7] показывают, что при слабой интенсивности света  $I=0.01 \div 0.1 \text{ Вт/см}^2$  время релаксации фотопроводимости  $\tau$  определяется именно этими уровнями прилипания. Поэтому для определения времени жизни электронов  $\tau_0$  кинетика фотопроводимости нами изучалась в широком интервале интенсивности света  $I=10^{-2} \div 10^9 \text{ Вт/см}^2$ . Результаты измерений показаны на рис. 1. Видно, что для  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$   $\tau$  уменьшается при увеличении  $I$  до  $\approx 10^8 \text{ Вт/см}^2$ . При дальнейшем увеличении интенсивности света  $\tau$  не изменяется. Вероятнее всего, такое же поведение  $\tau$  при изменении  $I$  имеет место и в  $\text{CdIn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$ , хотя из-за меньшей фоточувствительности легированных образцов не удалось измерить  $\tau$  в промежуточном диапазоне интенсивности света.

Наблюдаемое уменьшение и насыщение  $\tau$  при увеличении  $I$  объясняются заполнением уровней прилипания, которое, как известно [9], наступает при  $MN_c^M / (N_c^M + n_0 + \Delta n)^2 < 1$ . При выполнении этого неравенства  $\tau \approx \tau_0$ . Здесь  $M$  — концентрация уровней прилипания,  $N_c^M = N_c \exp(-E_M/kT)$ ,  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости,  $E_M$  — энергия активации уровней прилипания,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — температура,  $\Delta n$  — концентрация неравновесных электронов. Оценки показывают, что для нелегированных образцов указанное выше неравенство выполняется при  $I \geq 10^8 \text{ Вт/см}^2$  ( $\Delta n \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), т. е. примерно в том диапазоне интенсивности света, где  $\tau$  не зависит от  $I$ . При оценках использовалось  $M=3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , полученное экстраполяцией данных [7] и представляющее собой концентрацию уровней прилипания в энергетическом интервале между энергией Ферми  $0.14 \text{ эВ}$  (для  $n_0 =$

$=7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) и уровнем, отстающим от дна зоны проводимости на  $kT$ . Уровни в указанном интервале, среднее значение энергии активации которых  $E_M \approx 0.09 \text{ эВ}$ , дают основной вклад в измеряемое время релаксации [9]. При расчете  $N_c$  принималась эффективная масса электрона  $m = 0.17m_0$  [10]. Концентрация  $\Delta n$  при каждом значении  $I$  определялась из измерений величины фотопроводимости в предположении, что квантовый выход равен единице, подвижность фотоэлектронов совпадает с  $\mu_0$ , а  $\Delta n = \text{const} \neq 0$  в слое образца, толщина которого  $\alpha^{-1}$ . Значение коэффициента поглощения света для  $\lambda = 0.53 \text{ мкм}$   $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$  взято из [11].

Данные об уровнях прилипания в  $\text{CdIn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$  отсутствуют, однако можно предположить, что наблюдаемое насыщение  $\tau$  в области  $I \geq 10^8 \text{ Вт/см}^2$  также обусловлено заполнением уровней прилипания.

Из сказанного выше следует, что время релаксации фотопроводимости  $\tau$ ,

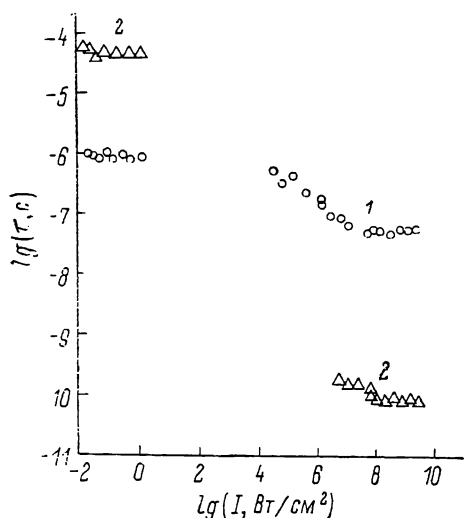


Рис. 1. Зависимость времени релаксации фотопроводимости  $\tau$  от интенсивности света  $I$  для  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  (1) и  $\text{CdIn}_{0.92}\text{Cr}_{0.08}\text{S}_4$  (2).

$\lambda = 0.56 \text{ мкм}$  для  $I < 1 \text{ Вт/см}^2$ ;  $\lambda = 0.53 \text{ мкм}$  для  $I > 1 \text{ Вт/см}^2$ .

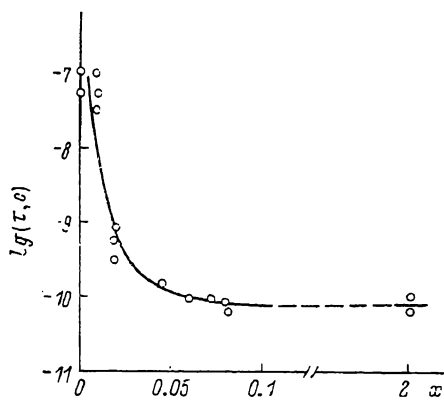


Рис. 2. Зависимость времени релаксации фотопроводимости  $\text{CdIn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$  при  $I = 10^8 \text{ Вт/см}^2$  от концентрации хрома.

$\lambda = 0.53 \text{ мкм}$ .

измеренное при  $I \geq 10^8 \text{ Вт/см}^2$ , совпадает с временем жизни электронов  $\tau_0$ . Зависимость этого времени от количества хрома в  $\text{CdIn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$  показана на рис. 2. Видно, что время жизни электронов в  $\text{CdIn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$  резко уменьшается при увеличении  $x$  до  $\approx 0.08$  (концентрация ионов хрома  $N_{\text{Cr}} \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Дальнейшее увеличение концентрации хрома вплоть до  $x = 2$  (это значение  $x$  соответствует ферромагнитному полупроводнику  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ) не приводит к заметным изменениям времени жизни.

Такую зависимость  $\tau_0$  от  $x$  можно объяснить, предполагая, что центрами рекомбинации являются не отдельные ионы хрома, а комплексы, образованные ионами хрома с другими дефектами решетки, скорее всего вакансиями по сере. Из закона действующих масс [12] следует, что концентрация комплексов  $N$  пропорциональна  $N_{\text{Cr}}N_{\text{V}} / (N_{\text{Cr}} + N_{\text{V}})^{-1}$ , где  $N_{\text{V}}$  — концентрация вакансий.  $N$ , а тем самым и  $\tau_0$  не зависят от  $N_{\text{Cr}}$ , если  $N_{\text{Cr}} \gg N_{\text{V}}$ . Для  $\text{CdIn}_{0.92}\text{Cr}_{0.08}\text{S}_4$  последнее неравенство выполняется, так как  $N_{\text{V}}$  в тройных полупроводниках типа  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  [8, 13].

Авторы благодарят Т. Г. Аминова за предоставление образцов  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  и А. Кроткуса за плодотворную дискуссию.]

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Wittekoek A., Bongers P. F. // Sol. St. Commun. 1969. V. 7. N 23. P. 1719—1722.
- [2] Жеру И. И., Кулюк Л. Л., Радауцан С. И., Струмбан Э. Е., Тэзлэван В. Е., Цыцану В. И. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 9. С. 1707—1709.
- [3] Sato K., Yokoyama Y., Tsushima T. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 42. N 2. P. 559—563.

- [4] Кулюк Л. Л., Радауцан С. И., Струмбан Э. Е., Тэзлеван В. Е., Цицану В. И. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 3. С. 534—535.
- [5] Yokoyama Y., Tsukahara S., Satoh T. // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 32. N 4. P. 1149.
- [6] Адомайтис Э., Добровольский Э., Кроткус А. // ФТП. 1984. Т. 16. В. 8. С. 1422—1425.
- [7] Anedda A., Garbato L., Raga F., Serpi A. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 50. N 1. P. 643—650.
- [8] Георгобиани А. Н., Радауцан С. И., Тигивяну Н. М. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 2. С. 193—212.
- [9] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 494 с.
- [10] Gagliardi K., Schwerdtfeger C. F. // J. Phys. Chem. Sol. 1973. V. 34. N 7. P. 1281—1283.
- [11] Nakanishi H., Endo S., Irie T. // Japan. J. Appl. Phys. 1980. V. 19 (Suppl. 19-3). P. 261—266.
- [12] Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. М., 1968. 314 с.
- [13] Nikiforow K. G., Gurevich A. G., Radautsyan S. I., Emiryanyan D. M., Tezlevan V. E. // Phys. St. Sol. (a). 1982. V. 72. N 1. P. K37—K39.

Институт физики полупроводников  
АН ЛитССР  
Вильнюс

Получено 12.12.1988  
Принято к печати 20.12.1988

ФТП, том 23, вып. 6, 1989

## ОПТИЧЕСКАЯ САМОКОМПЕНСАЦИЯ ДОНОРНЫХ ЦЕНТРОВ ЖЕЛЕЗА В КРЕМНИИ

Баграев Н. Т., Половцев И. С.

Центры с глубокими уровнями в полупроводниках характеризуются взаимосвязанностью низкосимметричных искажений решетки с зарядовыми и спиновыми корреляциями [<sup>1-4</sup>]. На основе результатов исследований двойных доноров и акцепторов в кремнии и GaAs была предложена обобщенная модель глубокого центра, туннелирующего при перезарядке между позициями off-центра и узлом решетки в условиях локальной отрицательной корреляционной энергии [<sup>4-6</sup>]. Кинетика долговременных рекомбинационных процессов, сопровождающихся туннелированием глубокого центра в решетке, может быть исследована с помощью измерений проводимости на постоянном токе после предварительной оптической накачки (persistent проводимость) [<sup>4, 7</sup>]. В данной работе это продемонстрировано на примере изучения кремния, содержащего донорные центры железа Fe<sup>0</sup>.

Образцы кремния *n*-типа с исходным удельным сопротивлением 200 Ом·см были легированы железом путем высокотемпературной диффузии (1200 °C) с последующей закалкой в масле. Persistent проводимость регистрировалась при 77 К в зависимости от времени и длины волны предварительной накачки монохроматическим светом. После каждого измерения производилось термическое восстановление образца путем нагрева до комнатной температуры.

После облучения образца монохроматическим светом с энергией  $0.24 \leq h\nu < 0.47$  эВ и  $0.79 < h\nu < E_g$  наблюдалась отрицательная persistent проводимость (рис. 1, кривая 1). Оптическая регенерация persistent проводимости стимулировалась последующей накачкой светом  $0.47 \leq h\nu \leq 0.79$  эВ (рис. 1, кривые 2, 3).

Экспериментальные результаты можно объяснить в концепции локальной отрицательной корреляционной энергии ( $U < 0$ ), в рамках которой кулоновское отталкивание электронов на центре компенсируется его туннелированием между различными положениями равновесия в решетке. При этом в процессе туннелирования могут изменяться как величина, так и знак корреляционной энергии  $U$ . Например, для донорных центров железа в кремнии двухэлектронное  $D_s^- \leftrightarrow Fe_s^{2-}$ -состояние с  $U < 0$  стабильно в узле решетки ( $Q=0$ ), а одноэлектронное  $(D_s V)^0 \leftrightarrow (Fe_s V_{Si})^0$ - и положительно заряженное  $(D_s V)^+ \leftrightarrow (Fe_s V_{Si})^+$ -состояния с  $U > 0$  существуют только в нецентральной междоузельном положении