

06

## Энергетический спектр электронных центров прилипания в $\text{CuInAsS}_3$

© Е.М. Зобов<sup>1</sup>, А.Ю. Моллаев<sup>1,¶</sup>, Л.А. Сайпулаева<sup>1</sup>, А.Г. Алибеков<sup>1</sup>, Н.В. Мельникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Институт естественных наук Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: a.mollaev@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2016 г.)

Представлены результаты исследования энергетического спектра электронных состояний, обусловленных центрами прилипания, роль которых в  $\text{CuInAsS}_3$  играют дефекты кристаллической решетки. Результаты анализа кривых термостимулированного тока в  $\text{CuInAsS}_3$  показывают, что энергетический спектр центров прилипания локализован под дном зоны проводимости в интервале энергий  $E_C - (0.14 - 0.35)$  eV.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-02-00857).

### 1. Введение

Халькогениды меди обладают набором интересных физических свойств: сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических, фотоэлектрических, оптических [1–5]. Известно [6–8], что многие из этих свойств в полупроводниках и диэлектриках связаны с особенностями их кристаллической структуры и дефектными состояниями. По характеру участия в процессах генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда последние подразделяются на центры прилипания (ЦП) и центры рекомбинации (ЦР). Роль этих центров в формировании электрических свойств кристаллического  $\text{CuInAsS}_3$  не установлена [9].

Цель настоящей работы — определить энергетический спектр электронных состояний, обусловленных ЦП, и выявить особенности его влияния на электрические свойства кристаллов  $\text{CuInAsS}_3$ .

### 2. Материалы и методы исследования

Соединение  $\text{CuInAsS}_3$  со структурой, близкой к структуре халькопирита, получено кристаллизацией из расплава. Подробное описание режима синтеза материала и параметры структуры представлены в [10]. Проведенные ранее предварительные исследования показали, что ширина запрещенной зоны, оцененная по полуширине с длинноволновой стороны полосы  $h\nu_m \approx 1.5$  eV, составляла  $E_g \approx 1.32$  eV.

Наиболее ярко дефектные состояния в полупроводниках и диэлектриках проявляются в явлениях термостимулированной люминесценции, термостимулированного тока, термостимулированной деполяризации [6–9], которые и легли в основу термостимулированных методов определения характеристических параметров (энергии термической ионизации  $E_t$ , сечения захвата  $S_t$  и концентрации  $N_t$ ) ЦП. Ввиду своей простоты одним из наиболее

распространенных методов получения информации о ЦП стал метод термостимулированного тока (ТСТ) [6,7]. Методика исследования ТСТ, как правило, осуществляется по следующей схеме. Образец помещают в вакуумный криостат, охлаждают до температуры  $T_0$ , а затем возбуждают светом из области фундаментального поглощения. При однородном фотовозбуждении образца происходит накопление электронов на ЦП и дырок на ЦР. Температура  $T_0$  подбирается такой, чтобы неравновесное состояние просуществовало длительное время. После прекращения фотовозбуждения неравновесные носители заряда оказываются „замороженными“ на ЦП и ЦР. Через некоторое время производится нагрев образца с постоянной скоростью. При температурах, достаточных для термического высвобождения электронов из ЦП, увеличивается концентрация свободных электронов в зоне проводимости, что приводит к появлению ТСТ, величина которого, согласно [6,7], будет пропорциональна

$$n_i = n_i^* \exp \left[ -\frac{N_C S_t U}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_t}{kT} \right) dT \right]. \quad (*)$$

В уравнении (\*)  $\beta$  — скорость нагрева образца,  $n_i^*$  — начальное заполнение  $i$ -уровня ЦП при температуре  $T_0$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_C$  — эффективная плотность состояний в  $C$ -зоне,  $U$  — тепловая скорость носителей заряда,  $S_t$  — сечение захвата электрона ЦП,  $E_t$  — энергия термической ионизации ЦП.

Из уравнения (\*) видно, что величина концентрации электронов, освобождаемых с ЦП в процессе термической ионизации последних, определяется их характеристическими параметрами  $E_t$ ,  $S_t$  и  $n_i^*$ . В работах [7,8] было показано, что значение энергии ионизации  $E_t$  ЦП, отвечающих за элементарные полосы ТСТ, можно оценить по тангенсу угла ( $\text{tg } \alpha$ ) наклона прямых на

начальном участке роста ТСТ к оси  $10^3/T$  по формуле

$$I(T) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right),$$

а сечение захвата электронов центрами рассчитать по формуле

$$S_t = (\beta E_t / k T_m^2 N_C U) \exp(E_t / k T_m).$$

Исследуемые в экспериментах образцы изготавливались из отдельных участков слитков  $\text{CuInAsS}_3$ . Контакты к образцам были получены нанесением индия на свежие сколы кристалликов, отколотых от моноблока. Типичный размер образцов  $3.0 \times 1.0 \times 2.0 \text{ mm}$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

Для идентификации вклада ЦП в температурную зависимость электропроводности кристаллов  $\text{CuInAsS}_3$  первоначально была исследована температурная зависимость „темнового“ тока. Как показали эти исследования в  $\text{CuInAsS}_3$  (образцы № 1 и 2), в области температур  $T > 202 \text{ K}$  наблюдается рост тока, который подчиняется зависимости  $I_D = A \exp(-E_a/kT)$  (кривые 1 на рис. 1, 2). Энергия активации этого процесса составляет величину  $E_a \approx 0.51-0.58 \text{ eV}$ , что свидетельствует о присутствии в данном полупроводниковом материале глубоких центров с уровнями  $0.51-0.58 \text{ eV}$  ниже дна зоны проводимости. Данные центры заполнены электронами и находятся в равновесии с зоной проводимости. Термическая ионизация последних и рост концентрации электронов в зоне проводимости в области  $T > 202 \text{ K}$  и обуславливают ход зависимости  $I_D \sim f(T)$  (кривые 1).

Кривые ТСТ (рис. 1, 2, кривые 2) в обоих образцах  $\text{CuInAsS}_3$  представляют собой широкие структурно сложные полосы, проявляющиеся в температурном интервале  $100-250 \text{ K}$ , что свидетельствует об участии в процессе термической ионизации нескольких ЦП.

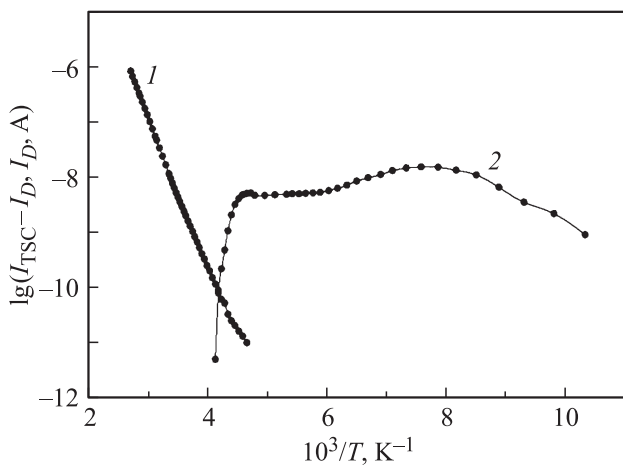


Рис. 1. Температурные зависимости „темнового“ тока  $I_D$  (кривая 1) и термостимулированного тока после вычета  $I_D$  (кривая 2) в  $\text{CuInAsS}_3$  (образец № 1).

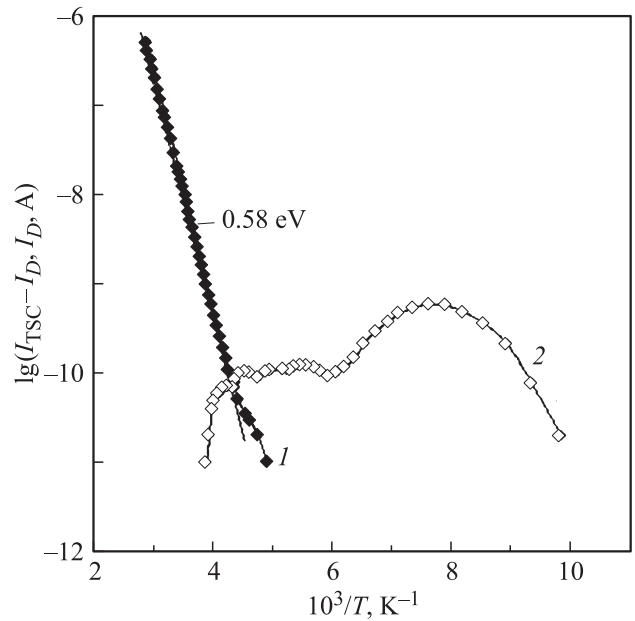


Рис. 2. Температурные зависимости „темнового“ тока (кривая 1) и термостимулированного тока (кривая 2) в  $\text{CuInAsS}_3$  (образец № 2).

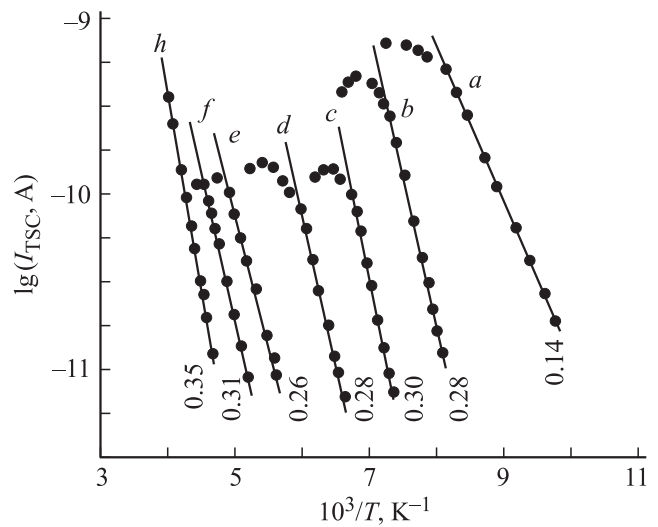


Рис. 3. Дискретные полосы ТСТ (a–h), выделенные методом „термической очистки“ [11] из интегральной полосы ТСТ (кривая 2 на рис. 2). Числа под полосами a–h — глубины залегания уровней ЦП под дном зоны проводимости (в eV).

Анализ кривой ТСТ в  $\text{CuInAsS}_3$  (образец № 2) методом „термической очистки“ [11] (рис. 3) приводит к выводу об ответственности за данные полосы ЦП, у которых энергетический спектр электронных состояний локализован под дном зоны проводимости в интервале энергий  $E_C - (0.14-0.35) \text{ eV}$ . Сечения захвата электрона этих центров варьируются в широких пределах  $S_t = 8 \cdot 10^{-18} - 6 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ .

Исследования фотопроводимости  $\text{CuInAsS}_3$  (образцы № 1 и 2) показали, что данные центры не проявля-

ются в спектрах фотопроводимости, что свидетельствует об их оптической неактивности.

Локализация кривых ТСТ в одном и том же температурном интервале для образцов № 1 и 2, скорее всего, свидетельствует о реализации в них одинаковых центров захвата электронов. При этом допущении различная структура кривых ТСТ свидетельствует о неоднородном концентрационном распределении ЦП в монокристалле, из которого были приготовлены эти образцы.

Обращает на себя внимание и тот факт, что наблюдаются полосы, за которые ответственны ЦП с одинаковой энергией термической ионизации (например, 0,28 eV), термоопустошение которых происходит в разных температурных интервалах. Данный факт, скорее всего, связан с тем, что одни из них (те, которые обуславливают  $d$ -полосу ТСТ на рис. 3) расположены в макроскопических неоднородностях кристалла, создающих энергетические барьеры для электронов.

Таким образом, исследования ЦП в кристалле  $\text{CuInAsS}_3$  оптическими и термическими методами показывают, что уровни  $E_C - (0.14 - 0.35)$  eV оптически неактивны, несмотря на их донорную природу, имеют малые сечения захвата электрона и, следовательно, могут относиться к медленным  $\beta$ -центрам прилипания [6].

#### 4. Заключение

Таким образом, в результате исследований кристаллов  $\text{CuInAsS}_3$  оптическими и термическими методами установлено, что ЦП оптически неактивны, несмотря на их донорную природу, имеют малые сечения захвата электрона ( $S_t = 8 \cdot 10^{-18} - 6 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ ) и их спектр электронных состояний локализован под дном зоны проводимости в интервале энергий  $E_C - (0.14 - 0.35)$  eV.

„Темновая“ электропроводность кристаллов  $\text{CuInAsS}_3$  в температурном интервале  $T > 202$  К контролируется глубокими донорными центрами с уровнями 0,51–0,58 eV, которые находятся в равновесии с зоной проводимости.

Работа посвящается светлой памяти Ф.С. Габибова.

#### Список литературы

- [1] О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева. ЖТФ **77**, 1, 90 (2007).
- [2] О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин. В сб. тр.: Междунар. конф. „Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах“. Махачкала (2007). С. 334.
- [3] O. Kheifets, N. Melnikova, L. Saipulaeva, A. Alibekov, A. Mollaev, A. Babushkin, G. Tikhomirova. High Press. Res. **29**, 2, 261 (2009).
- [4] Н.В. Мельникова, А.Ю. Моллаев, А.Г. Алибеков, С.Н. Каллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.М. Ферзалиев. ФТТ **53**, 12, 2352 (2011).
- [5] Ф.С. Габиров, Е.М. Зобов, Л.А. Сайпулаева, А.Г. Алибеков, Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец. ФТТ **57**, 6, 1192 (2015).
- [6] С.М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, М. (1963). 494 с.
- [7] В.Н. Вертопрахов, Е.Г. Сальман. Термостимулированные токи в неорганических веществах. Наука, Новосибирск (1979). 330 с.
- [8] А. Милис. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. Мир, М. (1977). 562 с.
- [9] Электреты / Под ред. Г. Сеслера. Мир, М. (1983). С. 430.
- [10] Л.А. Сайпулаева, Ф.С. Габиров, Н.В. Мельникова, А.Г. Алибеков, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, К.В. Курочка. ЖЭТФ **142**, 5(11), 1044 (2012).
- [11] H. Gobrecht, D. Hofmann. Phys. Chem. Solids **27**, 509 (1966).