

Термо- и фотопроводимость кристаллов CuI *p*-типа проводимости

© А.Н. Грузинцев[¶], В.Н. Загороднев

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 15 июня 2011 г. Принята к печати 20 июня 2011 г.)

Исследовано влияние отжига в вакууме кристаллов иодида меди (*p*-типа проводимости) на их электрическое сопротивление, прозрачность, термо- и фотопроводимость в видимой и фиолетовой областях спектра. Показано, что проводимость и прозрачность CuI увеличиваются при низких температурах отжига и уменьшаются с ростом температуры отжига в вакууме в течение 60 мин. Установлена связь данных процессов с образованием собственных дефектов донорного или акцепторного типа в кристаллической решетке иодида меди.

1. Введение

Иодид меди CuI — широкозонный ($E = 3.1$ эВ) полупроводниковый материал с энергией связи экситона 60 мэВ; большей, чем средняя тепловая энергия (25 мэВ) при комнатной температуре. Он без специального легирования имеет *p*-тип проводимости и кубическую гранцентрированную кристаллическую решетку при комнатной температуре. Благодаря интенсивной излучательной рекомбинации экситона иодид меди перспективен для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в фиолетовой области спектра. CuI часто используется в качестве прозрачного контакта с большой работой выхода в солнечных элементах и в органических электролюминесцентных ячейках [1–3]. Много работ посвящено исследованию свойств кристаллов и пленок иодида меди. Электрические и оптические свойства тонких пленок CuI, полученных методом магнетронного напыления, были изучены авторами [4]. Методом лазерного напыления были получены пленки CuI в работе [5]. Ввиду небольшой температуры плавления (606°C) данного материала и значительного давления паров над расплавом для получения пленок можно использовать простую технологию термического испарения в вакууме [6]. Авторы исследовали пленки CuI разной толщины от 10 до 3000 нм, выращенные на различных подложках из Al₂O₃, кварца и NaCl. Было обнаружено, что все пленки являются поликристаллическими с преимущественной ориентацией кристаллической оси (111) перпендикулярно поверхности подложки. В спектрах поглощения была обнаружена дублетная структура в области энергии, соответствующей экситонному поглощению. Данная особенность обусловлена тонкой структурой расщепления экситонов с участием легких и тяжелых дырок в пленке, имеющей упругую деформацию за счет взаимодействия с подложкой. Величина энергии расщепления становится меньше с увеличением температуры измерений, что говорит о природе упругой деформации — различии коэффициентов термического расширения иодида меди и материалов подложки. Исследования пленок различной толщины показали уменьшение расщепления энергии

экситонов с увеличением толщины пленки, начиная с толщин 500 нм. Расщепление полностью исчезает для толщин CuI более 3000 нм. Таким образом, из-за взаимодействия с подложкой тонкие пленки являются сильно дефектными и для изучения свойств полупроводника лучше использовать его монокристаллы.

В работе [7] довольно подробно изучены процессы аморфизации и кристаллизации иодидов различных металлов в зависимости от температуры отжига и скорости нагревания (охлаждения) материала. Дело в том, что CuI имеет несколько кристаллических фаз, устойчивых при разных температурах. Так, при температуре ниже 390°C устойчива кристаллическая структура цинковой обманки (γ -CuI), в диапазоне температур 390–440°C преобладает структура вюрцита (β -CuI), а выше 440°C — структура каменной соли (α -CuI). При этом возникает вопрос о возможном сосуществовании нескольких фаз одновременно при той или иной температуре. Такая возможность существует при быстрой кристаллизации аморфного материала, например, при лазерном отжиге. С другой стороны при резистивном нагреве материала идет процесс медленной кристаллизации, позволяющий получать совершенные монокристаллические образцы с преобладанием одной кристаллической фазы (γ -CuI). Кристаллическое качество пленок получается столь совершенным, что возможна лазерная генерация на свободных экситонах при комнатной температуре. Создание экситонного лазера на иодиде меди представляет несомненный научный и практический интерес, но требует решения нескольких технологических задач.

Прежде всего, необходимо получить низкоомные материалы *p*- и *n*-типа проводимости при сохранении их высокого оптического и кристаллического качества. Как правило, CuI имеет дырочный тип проводимости за счет собственных дефектов — вакансий меди в кристаллической решетке. Количеством и типом преобладающих собственных дефектов материала можно управлять путем отжига в вакууме или парах собственных компонентов. С другой стороны, уже при сформированной в процессе отжига структуре собственных дефектов величину проводимости можно существенным образом изменить, меняя температуру образца (термопроводимость) или облучая светом определенных длин волн (фотопробуди-

[¶] E-mail: gran@iptm.ru

мость). Такого рода внешние воздействия могут быть использованы для улучшения рабочих характеристик приборов (фотоприемников, светодиодов и датчиков) на основе данного материала.

В настоящей работе исследованы спектры пропускания и фотопроводимости (ФП) кристаллов CuI, полученных из расплава и отожженных при различных температурах. Изучено влияние отжига в вакууме на фотопроводимость, пропускание и термопроводимость образцов. Для выяснения вклада разных собственных дефектов в проводимость иодида меди, проведено сопоставление результатов, полученных на кристаллах, находящихся при комнатной температуре и температуре жидкого азота, и, вследствие этого, содержащих разную концентрацию свободных носителей. Цель работы — определение влияния собственных дефектов, температуры и облучения светом на электрические и оптические характеристики кристаллических образцов CuI. Во второй части будет проведен анализ энергетического положения мелких и глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне материала по форме спектров фото- и термопроводимости кристаллов иодида меди и высказаны предположения о возможной природе соответствующих им дефектов.

2. Эксперимент

Кристаллы CuI были получены из расплава исходного порошкообразного соединения нагретого до температуры 700°C. В результате медленного охлаждения расплава образуются кристаллические образцы, последующий отжиг которых в вакууме при различных температурах приводит к изменению состава собственных дефектов и изменению их кристаллической структуры, (отжиг образцов проводился в вакууме 10^{-3} Торр в течение 1 ч при температурах 170, 350, 430 и 500°C). Сразу после отжига кварцевая ампула с образцом вынималась из печи и довольно быстро охлаждалась на воздухе для «замораживания» состава точечных дефектов, характерных именно для температуры отжига. Спектры пропускания и фотопроводимости (ФП) измерялись при использовании излучения галогенной лампы мощностью 100 Вт, пропущенного через монохроматор МДР-12. Регистрация спектров ФП и пропускания осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-79, сопряженным с усилителем „Unipan-237“ и компьютером. Температура при этих измерениях была комнатной или азотной, а спектральное разрешение было не хуже 0.01 нм.

Для электрических измерений фото-, термопроводимости и вольт-амперных характеристик на поверхность образцов наносились металлические контакты из серебряной пасты (Silver Grease). Размер контактных площадок составлял 2×2 мм, а расстояние между ними 3 мм. Электрическое сопротивление образцов всегда измерялось в темноте и при разной температуре. При этом температурная зависимость проводимости измерялась как без, так и с предварительным облучением кристалла

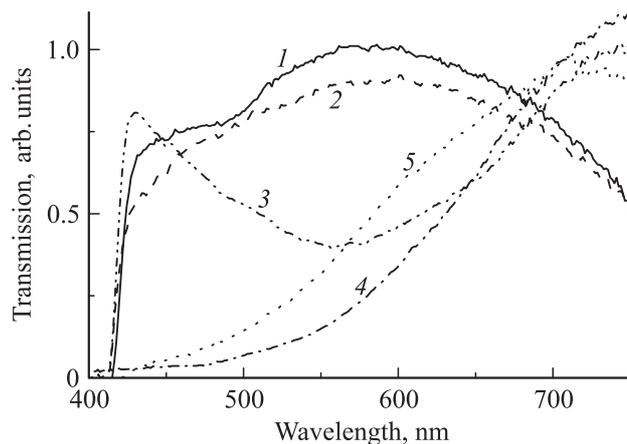


Рис. 1. Спектры пропускания в видимой области кристаллов CuI: 1 — до отжига; после отжига в вакууме при температурах, °С: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500. Температура измерений 300 К.

излучением 365 нм ртутной лампы ДРШ-100. Это позволяло разделить вклад электронных и дырочных мелких ловушек в проводимость материала. Тип проводимости определялся при измерении термоэлектродвижущей силы (тэдс), возникающей при нагревании одного из серебряных контактов. Сразу отметим, что при всех температурах отжига кристаллы имели дырочный тип проводимости, а вольт-амперные характеристики для серебряных контактов имели линейный вид. Кристаллическость образцов CuI исследовалась методом рентгенофазового анализа.

3. Результаты и обсуждение

Для начала мы исследовали электрическое сопротивление и тэдс кристаллов CuI, отожженных при различной температуре (см. таблицу). Было обнаружено, что увеличение температуры отжига до 500°C приводит к необратимому увеличению сопротивления образца почти на 2 порядка величины, с 3.9 до 1650 кОм. При этом, его тэдс уменьшается в несколько раз. Вероятно, проводимый нами отжиг приводит к изменению состава собственных кристаллических дефектов внутри иодида меди, которое сохраняется при быстром охлаждении об-

Электрические характеристики кристаллов CuI, отожженных в вакууме при различных температурах. Температура измерений 300 К.

Номера образцов	Температура отжига, °С	Сопротивление, кОм	тэдс, мЭВ
1	Исходный	3.9	25
2	170	3.0	38
3	350	4.8	27
4	430	250	10
5	500	1650	3.5

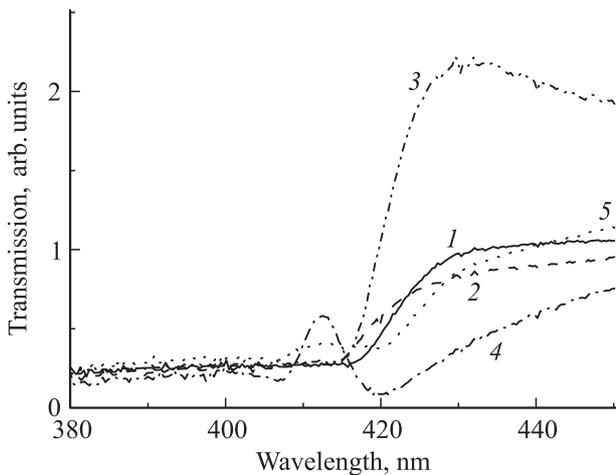


Рис. 2. Спектры пропускания в фиолетовой области кристаллов CuI: 1 — до отжига; после отжига в вакууме при температурах, °С: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500. Температура измерений 300 К.

разцов после отжига. Процесс адсорбции кислорода или других примесей в данном случае мало вероятен. Чтобы проверить данную гипотезу, мы исследовали влияние отжига на спектры пропускания тех же образцов в видимой (рис. 1) и фиолетовой (рис. 2) областях спектра. Если полосы поглощения в видимой области связаны с точечными дефектами материала, то в фиолетовой области определяющим является межзонное краевое поглощение иодида меди. Видно, что для образцов с малой температурой отжига до 350°С прозрачность материала в видимой области довольно велика (кривые 1–3, рис. 1). Хотя и здесь можно выделить полосу поглощения с максимумом 480 нм для исходных кристаллов (кривая 1) и широкую полосу поглощения с максимумом 560 нм для кристаллов, отожженных при температуре 350°С (кривая 3). При увеличении температуры отжига прозрачность кристаллов CuI сильно падает по всему видимому спектру (кривые 4–5, рис. 1). Рассмотрим более подробно кривые пропускания кристаллов в фиолетовой области спектра, которые могут содержать информацию не только о зонной структуре материала, но и о дефектах с малой глубиной залегания в запрещенной зоне (рис. 2). Эти дефекты определяют электрическую проводимость соединения и форму кривых термопроводимости. Отметим, что в этой области спектра кривые пропускания образцов 1–3 также имеют схожий вид с резким спадом с коротковолновой стороны в районе 415 нм. Такое поведение типично для начала межзонного поглощения в кристаллической структуре цинковой обманки соединения (γ -CuI) [8]. При увеличении температуры отжига кристаллов выше 390°С видно появление на кривых пропускания максимума при 412 нм (кривые 4–5, рис. 2). Вероятнее всего, это обусловлено наличием в кристаллах иодида меди включений другой более широкозонной гексагональной фазы со структурой вюрцита (β -CuI),

которая не успевает полностью перейти в фазу (γ -CuI) при используемом нами быстром охлаждении после отжига. Напомним, что при температуре выше 390°С происходит фазовый переход и иодид меди имеет именно структуру вюрцита. Автор [8] подробно исследовал при температуре жидкого гелия спектры поглощения пленок CuI, полученных испарением из порошка на разогретые подложки кварца. В результате были обнаружены экситонные пики поглощения кубической и гексагональной фаз иодида меди, соотношение интенсивности которых зависело от температуры подложки в процессе испарения. Фактически, при малых температурах (297 К) подложки пленки получались поликристаллическими, а при больших (400 К) — монокристаллическими. В нашем случае образцы 4–5 также можно считать поликристаллическими. Наличие гексагональной фазы в них было подтверждено рентгенофазовым анализом.

На рис. 3 представлены спектры фотопроводимости (ФП) кристаллов CuI, измеренные при комнатной температуре. Видно, что на всех образцах в той или иной степени присутствует максимум ФП с длиной волны 410 нм (или 3.00 эВ), возникающий при межзонных переходах электронов из валентной зоны в зону проводимости. Кроме этого, для высоких температур отжига 430 и 500°С в примесной области возникает широкая полоса ФП с максимумом 680 нм (или 1.82 эВ) (кривые 4–5, рис. 3). Если связать ее с переходами электронов из валентной зоны на дефектный уровень энергии в запрещенной зоне, то глубина залегания этого уровня по отношению к зоне проводимости должна составлять $3.0 - 1.82 = 1.18$ эВ. Спектры фотопроводимости образцов, измеренные при температуре жидкого азота, имеют аналогичный вид, только характерные полосы более узкие и сдвинуты в коротковолновую область спектра (рис. 4). Интересно отметить, что при облучении красным светом 680 нм абсолютная

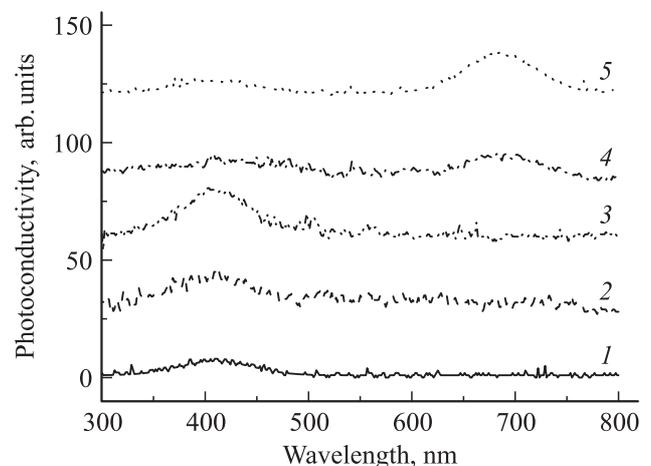


Рис. 3. Спектры фотопроводимости кристаллов CuI: 1 — до отжига; после отжига в вакууме при температурах, °С: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500. Температура измерений 300 К.

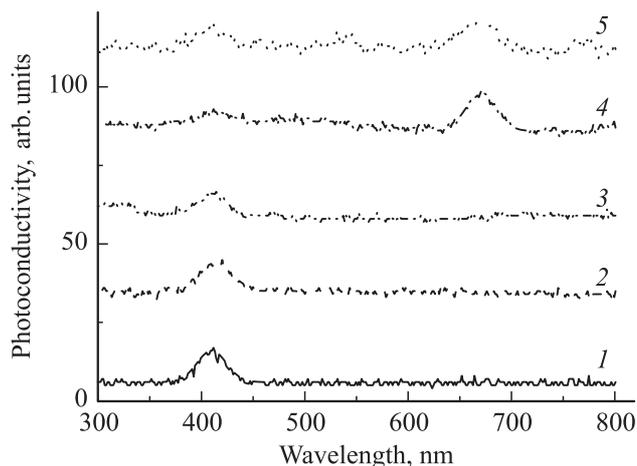


Рис. 4. Спектры фотопроводимости кристаллов CuI: 1 — до отжига; после отжига в вакууме при температурах, °C: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500. Температура измерений 80 К.

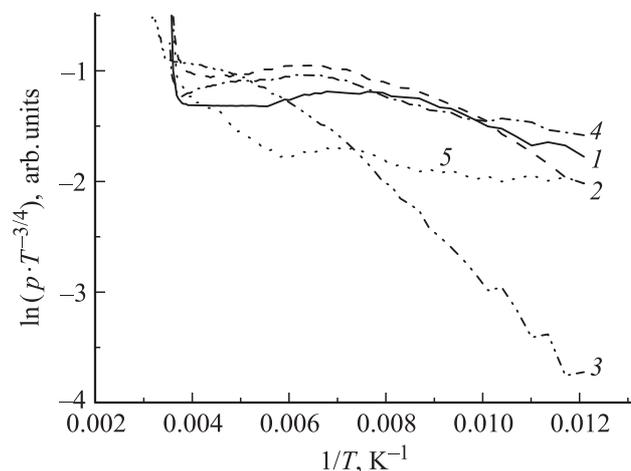


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости *p*-кристаллов CuI: 1 — до отжига; после отжига в вакууме при температурах, °C: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500.

величина проводимости образцов 4–5 возрастает в несколько раз и это можно использовать для улучшения рабочих параметров конкретных приборов (светодиодов, солнечных элементов и т.д.) на основе иодида меди. Приведенные выше результаты по пропусканию и фотопроводимости свидетельствуют о возрастании числа глубоких дефектов кристаллической решетки CuI после высокотемпературного отжига с последующей „закалкой“. Однако, изменение сопротивления образцов при отжиге (см. таблицу) говорит и об изменении количества мелких дефектов в материале.

Для изучения структуры мелких дефектов мы проводили измерения проводимости образцов в зависимости от температуры (термопроводимость) в диапазоне температур от 80 до 300 К (рис. 5). Видно, что проводимость всех кристаллов падала с уменьшением

температуры. При этом, можно предположить, что основной вклад дает изменение концентрации свободных носителей (дырок) с температурой, считая изменение их подвижности не столь существенным. Тогда концентрация дырок p будет зависеть от температуры T по экспоненциальному закону [9]:

$$p \propto T^{3/4} \cdot \exp(-E/2kT), \quad (1)$$

где E — энергия ионизации акцептора, а k — постоянная Больцмана.

При высоких температурах можно считать, что все акцепторы уже ионизованы и больше не могут влиять на концентрацию дырок. Здесь она определяется уже переходами зона–зона, которые дают резкое изменение проводимости на начальном участке кривых 1–5 (рис. 5). В области низких температур, аппроксимируя кривые линейной зависимостью, можно определить согласно формуле (1) энергии ионизации основных акцепторов в кристаллах CuI. Таким образом, были получены следующие значения энергии ионизации преобладающих акцепторов в кристаллах с различной температурой отжига: без отжига — $E_1 = 0.039$ эВ, 170°C; $E_2 = 0.039$ эВ, 350°C; $E_3 = 0.0875$ эВ, 430°C; $E_4 = 0.011$ эВ и 500°C; $E_5 = 0.011$ эВ. Получается, что изменение температуры отжига кристаллов в вакууме с последующим быстрым охлаждением меняет не только концентрацию, но и тип акцепторного дефекта материала.

Для изучения структуры донорных дефектов кристаллов иодида меди мы использовали методику термостимулированной проводимости. В этом случае предварительно охлажденные до жидкого азота образцы в течение получаса облучались линией 365 нм ртутной лампы. В этот момент происходило заполнение донорных ловушек неравновесными электронами. После ртутная лампа выключалась и начинался нагрев кристалла до комнатной температуры. В результате

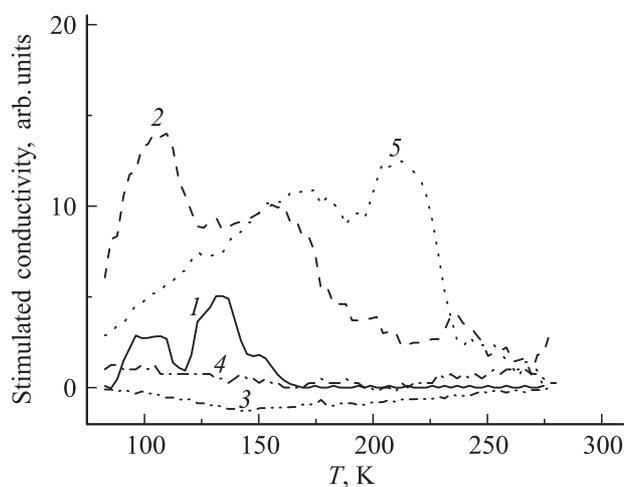


Рис. 6. Кривые термостимулированной проводимости кристаллов CuI: 1 — до отжига; после отжига в вакууме при температурах, °C: 2 — 170, 3 — 350, 4 — 430, 5 — 500.

на кривых термопроводимости возникали максимумы термостимулированной проводимости, соответствующие освобождению электронов с донорных центров. На рис. 6 построены кривые разности термопроводимости с ультрафиолетовой засветкой образца и без нее. Вычитание позволило убрать вклад акцепторных центров в изменение проводимости с температурой и оставить только вклад от ионизации доноров. Отметим для образцов с низкими температурами отжига (кривые 1 и 2) несколько пиков термостимулированной проводимости с максимумами при 110, 130, 160 и 240 К. Их появлению способствует тепловой выброс электронов с ловушек донорного типа в зону проводимости при соответствующей температуре [9]. Для широкозонного материала CuI можно по эмпирической формуле $E_i = 25kT_i$ определить глубину данных доноров по отношению к дну зоны проводимости, получив значения: 0,23, 0,27, 0,33 и 0,5 эВ соответственно. Повышение температуры отжига кристаллов иодида меди до 350 и 430°C приводит к исчезновению данных донорных дефектов (рис. 6, кривые 3–4). Можно даже выделить широкий отрицательный пик термостимулированной проводимости на кривой 3 с минимумом при температуре 145 К. Для образцов дырочного типа проводимости этот эффект возникает при освобождении электронов с глубоких акцепторных центров в валентную зону, что приводит к уменьшению концентрации свободных дырок. Таким образом, повышение температуры отжига образцов до 350°C приводит к формированию глубоких акцепторов с глубиной залегания по отношению к валентной зоне 0,3 эВ. Самая высокая температура отжига 500°C дает материал с большим числом электронных ловушек разного типа (рис. 6, кривая 5), о чем свидетельствуют широкие и интенсивные полосы термостимулированной проводимости. Два явных максимума при температурах 180 и 210 К соответствуют глубине доноров 0,38 и 0,44 эВ.

4. Заключение

Анализ электрического сопротивления, термопроводимости, спектров пропускания и ФП кристаллов иодида меди, полученных из расплава и отожженных в вакууме при различных температурах, позволяет сделать выводы о количестве и типе преобладающих мелких и глубоких собственных дефектов, формирующихся в процессе отжига. Обнаружено, что в процессе низкотемпературного отжига кристаллов CuI с поверхности образцов происходит испарение преимущественно атомов меди и уменьшение числа связанных с избытком меди дефектов донорного типа (межузельной меди — Cu_i и вакансий иода — V_I). Это обусловлено как большой подвижностью меди при низких температурах, так и ее летучестью. В результате число акцепторов V_{Cu} возрастает, что дает некоторое возрастание дырочной проводимости при отжиге 170°C (см. таблицу).

При повышении температуры отжига (более 430°C) начинает возрастать подвижность и летучесть атомов иода в соединении CuI, увеличивается вероятность его испарения из кристаллов. В результате формирования собственных дефектов теперь уже донорного типа — V_I проводимость и прозрачность кристаллов падает почти на 2 порядка величины. Характерные красные полосы фотопроводимости с максимумом 680 нм (кривые 4–5, рис. 3–4) вероятно обусловлены именно переходами электронов из валентной зоны на эти энергетические уровни вакансий иода. Полученная из спектров ФП глубина залегания этого уровня V_I по отношению ко дну зоны проводимости составляла 1,18 эВ. Доказательством того, что при высокой температуре из иодида меди испаряется преимущественно иод является остаток меди на дне ампулы, где полностью испарился расплав данного соединения при 700°C.

По своим оптическим и электрическим свойствам иодид меди, полученный нами после высокотемпературного отжига, является не просто сильнодефектным материалом, но и поликристаллическим. Рентгенофазовый анализ и спектры пропускания (рис. 1 и 2) показали наличие, кроме кубической фазы (γ -CuI), еще и включений гексагональной модификации (β -CuI) с большей шириной запрещенной зоны. Именно поглощение света собственными точечными дефектами и рассеяние его на включениях другой фазы обуславливает плохую прозрачность образцов после отжига при 430 и 500°C. Очевидно, что для повышения их прозрачности и уменьшения дефектности нужно медленное охлаждение после отжига, но тогда стехиометрия материала будет определяться не максимальной температурой в процессе отжига, а более низкой температурой замораживания диффузии атомов меди.

Другим важным результатом является обнаружение нескольких типов дефектов — акцепторов в иодиде меди при исследовании кривых термопроводимости (рис. 5). Хотя основным акцептором исторически считаются вакансии меди, но следует отметить наличие других акцепторных дефектов в наших кристаллах. Возможно, одним из них являются примесные центры кислорода, неконтролируемым образом присутствующие в материале. Выяснение их вклада в дырочную проводимость требует дальнейших исследований специально легированных образцов или использование отжига кристаллов CuI в атмосфере кислорода.

Список литературы

- [1] K. Tonnakone, G.R.R.A. Kumara, A.R. Kumarasinghe, K.U.G. Wijayantha, P.M. Sirimanne. *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 1689 (1995).
- [2] P.M. Sirimanne, T. Soga, M. Kunst. *J. Solid State Chem.*, **178**, 3010 (2005).
- [3] P.Y. Stakhira, V.V. Cherpak. *Vacuum*, **83**, 1129 (2009).
- [4] T. Tanaka, K. Kawabata, M. Hirose. *Thin Sol. Films*, **281**, 179 (1996).

- [5] P.M. Sirimanne, M. Rusop, T. Shirata, T. Soga, T. Jimbo. Chem. Phys. Lett., **366**, 485 (2002).
- [6] D. Kim, M. Nakayama, O. Kojima, I. Tanaka, H. Ichida, T. Nakanishi, H. Nishimura. Phys. Rev. B, **60**, 13 879 (1999).
- [7] S. Kondo, H. Ohsawa, H. Asada, T. Saito. J. Appl. Phys., **107**, 103 526 (2010).
- [8] M. Cardona. Phys. Rev., **129**, 69 (1963).
- [9] П.С. Киреев. *Физика полупроводников* (М., Высш. шк., 1975) гл. 8, с. 537.

Редактор Л.В. Беляков

Thermo- and photoconductivity of CuI *p*-type crystals

A.N. Gruzintsev, W.N. Zagorodnev

Institute of Microelectronics Technology Problems,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

Abstract The influence of the vacuum annealing of the copper iodide crystals (with *p*-type conductivity) on its electrical resistance, transmission, thermo- and photoconductivity in the visible and violet spectrum region is investigated. It was shown, that the conductance and transmission of the CuI crystals is increased under the low annealing temperatures and decreased under the increasing of the temperature of the annealing on vacuum during 60 min. The relationship of these processes with the generation of the donor and acceptor native defects in the copper iodide crystal lattice is determined.