

АМФОТЕРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ В ФОСФИДЕ ИНДИЯ

Н. Н. Прибылов, С. И. Рембеза, А. А. Сустретов

Воронежский политехнический институт, Воронеж, Россия

(Получена 26 марта 1993 г. Принята к печати 15 сентября 1993 г.)

Приведены результаты исследования поведения примеси меди в *n*- и *p*-InP. На основе холловских измерений, исследования спектров оптического поглощения и результатов изотермических отжигов делается вывод об амфотерном характере электрической активности меди. Обнаружен донорный уровень с энергией $E_V + 0.1$ эВ, связываемый с межузельной медью. Делается предположение о природе этого уровня.

1. Введение

Наши предварительные исследования электрической активности примеси меди в фосфиде галлия и индия показали ее амфотерное поведение [1,2]. Природа обнаруженных эффектов до конца не выяснена, однако можно рассматривать две модели, объясняющие экспериментальные результаты. Одна из них предполагает существование двух центров меди с различной локализацией в решетке, причем за акцепторное поведение ответственны узельные состояния Cu_{In} , а за донорное — дефекты, включающие межузельные атомы меди Cu_j . Поскольку медь диффундирует в соединениях $A^{III}B^V$ по диссоциативному механизму [3], существование обоих типов дефектов в закаленных образцах InP весьма вероятно. Другая возможность состоит в наличии у центров меди отрицательной энергии электронной корреляции. В таком случае просто объясняется известное явление автокомпенсации полупроводниковых материалов, легированных при высоких температурах [4]. Цель настоящей работы — исследование энергетического спектра дефектов в образцах с разным типом проводимости, легированных медью.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовался монокристаллический фосфид индия, выращенный по методу Чохральского и легированный при выращивании цинком, оловом или теллуром. Исходные концентрации свободных носителей в этих образцах приведены в таблице. Образцы диффузионно насыщались медью в течение 24 ч в откачанных кварцевых ампулах при температурах 715—960 °С из пленок, напыленных на поверхность образцов. После диффузии меди образцы *p*-InP(Zn) сохраняли дырочную проводимость с компенсацией до концентрации дырок $p \sim 4 \cdot 10^{15}$ см⁻³. В образцах *n*-InP(Cu) компенсация была значительно сильнее, причем в зависимости от температуры диффузии получался либо низкоомный материал с концентрацией электронов

Исходная примесь	Исходная концентрация при $T = 300$ К, $n(p), 10^{17} \text{ см}^{-3}$	Температура легирования, °С	Концентрация после диффузии при 300 К, $n(p), \text{ см}^{-3}$
Sn	n {	850	n {
Sn		880	
Sn		900	
Sn		930	
Sn		900	
Sn		950	
Te		800	
Te	850	p {	
Te	920		
Zn	715		
Zn	850		
Zn	960		

$n \sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, либо полуизолирующий с удельным сопротивлением $\rho \sim 1 \cdot 10^4 \div 1 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Результаты измерений концентрации носителей заряда методом эффекта Холла в образцах после диффузии меди сведены в таблицу. Данные таблицы однозначно указывают на амфотерность примеси меди с точки зрения электрической активности.

Электрические параметры легированных медью образцов обладали некоторой нестабильностью. Типичные зависимости изменения концентрации свободных носителей заряда в образцах n - и p -InP(Cu) при 300 К от времени изотермического отжига при 300 и 400 °С приведены на рис. 1. Видно, что темп распада пересыщенного твердого раствора в дырочном материале существенно выше, чем в материале с электронным типом проводимости.

Результаты измерений зависимости удельного сопротивления образцов p -InP(Cu) от температуры представлены на рис. 2. Типичная энергия термической активации составляет величину $\sim 0.05 \pm 0.003 \text{ эВ}$, что, по нашему мнению, соответствует компенсирующему уровню доноров с энергией $E_d + 0.1 \text{ эВ}$, который определяет концентрацию дырок при температуре 300 К. Полученное значение энергии активации проводимости близко по величине к энергии активации основной примеси цинка в фосфиде индия, однако факт вымораживания дырок и сравнительные измерения с контрольным образцом показывают, что ионизуется уровень более глубокий, чем уровень цинка. В образцах после распада твердого раствора меди и в исходном p -InP(Zn) концентрация дырок в указанном интервале температур практически неизменна и определяется мелкой примесью цинка.

Спектры оптического поглощения α образцов p -InP(Zn, Cu) до и после распада твердого раствора приведены на рис. 3. Наблюдается рост поглощения в результате низкотемпературного от-

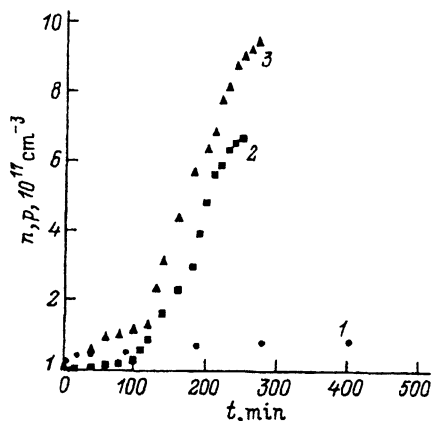


Рис. 1. Зависимости концентрации свободных носителей заряда при 300 К в образцах n - и p -InP(Cu) от времени изотермического отжига. 1 — образец n -InP(Cu): отжиг при 400 °С. 2 — образец p -InP(Cu): диффузия при 960 °С, $t = 0 \div 100$ мин; отжиг при 300 °С, $t = 100 \div 250$ мин; отжиг при 400 °С. 3 — образец p -InP(Cu): диффузия при 715 °С, $t = 0 \div 120$ мин; отжиг при 300 °С, $t = 120 \div 260$ мин; отжиг при 400 °С.

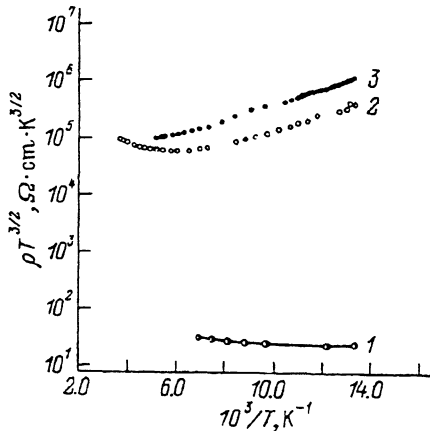


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления ρ образцов p -InP (Zn, Cu) от температуры. 1 — контрольный образец: отжиг при 850°C . 2 — образец p -InP (Zn, Cu): диффузия при 715°C . 3 — образец p -InP (Zn, Cu): диффузия при 850°C .

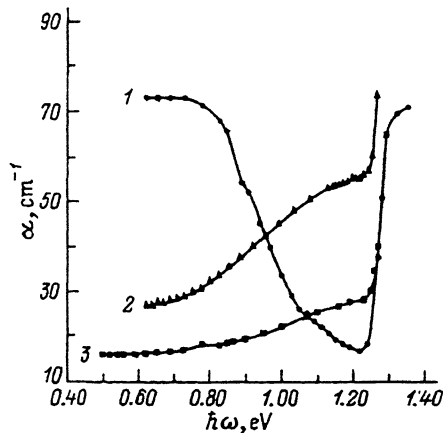


Рис. 3. Спектры оптического поглощения образцов p -InP (Zn, Cu). 1 — контрольный образец. 2 — p -InP (Zn, Cu): диффузия при 850°C , отжиг при 400°C в течение 2 ч. 3 — p -InP (Zn, Cu): диффузия при 850°C .

жиг. Обращает на себя внимание отсутствие полос поглощения, связанных с акцепторным уровнем меди с энергией $E_v + 0.3$ эВ, который обнаруживается в образцах n -InP(Cu) из измерений переходной фотоемкости [5]. Этот спектр фотовозбуждения дырок имеет вид широкой полосы с порогом вблизи 0.3 эВ, максимумом вблизи 0.65 эВ и приблизительно описывается простой моделью фотоионизации глубоких центров Луковского.

3. Обсуждение

Если исходить из предположения о наличии у центров меди отрицательной энергии электронной корреляции и протекании реакции типа $2D^0 \rightarrow D^+ + D^- + Q$, можно попытаться объяснить стабилизацию уровня Ферми в запрещенной зоне сильно легированного медью фосфида индия. При этом положение энергетического уровня состояния D^- можно принять для оценок равным $E_{Cu^-} = E_v + 0.3$ эВ из измерений [5]. Так как сильно компенсированный материал имеет электронный тип проводимости, уровень состояния D^+ следует ожидать лежащим в верхней части запрещенной зоны, чего нельзя усмотреть в экспериментальных результатах, в том числе и на материале p -типа проводимости.

Другой подход в объяснении наших данных предполагает наличие у примеси меди двух состояний — акцепторного Cu_a с энергией уровня $E_A = E_v + 0.3$ эВ и донорного, связанного с межузельной медью Cu_i , с уровнем, лежащим вблизи потолка валентной зоны, $E_D = E_v + 0.1$ эВ. Диффузия в материале с электронным типом проводимости приводит к преимущественному замещению медью индиевых вакансий из-за смещения квазихимической реакции



вправо до тех пор, пока для концентраций центров не начинает выполняться условие $N_{Cu} > N_D$ или $N_{Cu} > N_v$. При выполнении условия электронное равновесие останавливает процесс замещения и вновь вводимая медь локализуется в междоузлиях. Очевидно, что при сильном легировании ($N_{Cu_i} \gg N_D$) поло-

жение уровня Ферми стабилизируется посредине между полностью заполненным уровнем $E_v + 0.3$ эВ с концентрацией $N_{Cu} = N_D$ и дном зоны проводимости, т. е. вблизи значения $E_F \approx E_c - 0.5$ эВ. Связанный с межузельными атомами меди энергетический уровень оказывается при этом неионизованным, поскольку лежит ниже уровня акцепторных состояний Cu_s и не оказывает решающего влияния на электрические свойства материала.

В дырочном фосфиде индия, напротив, именно уровень $E_v + 0.1$ эВ играет решающую роль, так как избыток дырок приводит к преимущественному растворению меди в междоузлиях и ионизации донорного уровня с одновременной компенсацией мелких акцепторов. Концентрация дырок в валентной зоне определяется при этом тепловыми забросами электронов на опустошенный уровень $E_v + 0.1$ эВ, связанный с Cu_s^+ . Факт преимущественного растворения меди в межузельном положении подтверждается видом спектра оптического поглощения, в котором отсутствует полоса, связанная с переходами на уровень $E_v + 0.3$ эВ. Природа спектра поглощения в диффузионно-легированных медью образцах p -InP до конца нами не выяснена, как и не выяснены причины роста коэффициента поглощения в образце после низкотемпературного отжига (рис. 3, кривая 2).

В такой интерпретации данных эксперимента понятной становится и различная стабильность твердых растворов меди в образцах InP с разным типом проводимости. Распад раствора замещения в n -InP идет медленнее, чем распад раствора внедрения в p -InP. То обстоятельство, что связанный с межузельной медью донорный уровень лежит вблизи потолка валентной зоны, объясняется следующим образом. Можно предполагать, что межузельный атом значительно возмущает ковалентные связи решетке, что приводит к повышению энергии связывающей орбитали и соответственно к «выталкиванию» заполненного электронами энергетического уровня над потолком валентной зоны, т. е., по-видимому, уровень донорной меди лишь спровоцирован примесью, но генетически принадлежит кристаллу. Кроме того, деформация связей должна привести к понижению энергии антисвязывающих орбиталей и появлению акцепторных состояний вблизи дна зоны проводимости [6]. По-видимому, это обстоятельство может объяснить факт получения низкоомного n -InP(Cu) (см. таблицу). Это должно произойти в том случае, когда растворение меди в узлах лимитируется не концентрацией доноров, а концентрацией вакансий. Тогда появление межузельных атомов происходит без достижения значительной компенсации, когда $N_{Cu} = N_v < N_D$ и иницилируемые ими акцепторные состояния вблизи дна зоны проводимости выступают как ловушки для электронов.

Как следует из изложенного выше и данных таблицы, результат диффузионного легирования материала с электронным типом проводимости наперед предсказать не представляется возможным, но можно считать, что полученное значение концентрации электронов после легирования определяется качеством слитка — если материал компенсируется значительно, то концентрация дефектов вакансионного типа в нем велика. Эта концентрация в общем случае определяется не только температурой диффузии, но и исходной дефектностью слитка — высокая плотность дефектов упаковки и дислокаций стимулирует появление вакансий, тогда как включения металлической фазы индия [7] способствуют уменьшению их концентрации.

По-видимому, наши экспериментальные данные согласуются с результатами [8], где на основе исследования фотолюминесценции монокристаллов InP(Cu) был обнаружен изоэлектронный центр неустановленной природы с энергией связи дырки при $4 \text{ К} \sim 127 \text{ мэВ}$ и энергией связи электрона $\sim 7.5 \text{ мэВ}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ю. В. Захаров, Н. Н. Прибылов, С. И. Рембеза, А. А. Сустретов. Электрон. техн., сер. 6. Материалы, вып. 4 (241), 8 (1989).
- [2] Ю. В. Захаров, Н. Н. Прибылов, С. И. Рембеза, А. Н. Рябцев, А. А. Сустретов. В кн.: Тез. докл. I Нац. конф. «Дефекты в полупроводниках», 31. СПб. (1992).
- [3] Х. Кейзи. В кн.: Атомная диффузия в полупроводниках (под ред. Д. Шоу), 406. М. (1975).
- [4] И. А. Драпкин, Б. Я. Мойжес. ФТП, 15, 625 (1981).
- [5] Ю. В. Захаров, Н. Н. Прибылов, С. И. Рембеза, А. Н. Рябцев, А. А. Сустретов. Физико-химические аспекты технологии микро- и оптоэлектроники. Межвуз. сб. научн. тр., 103. Воронеж (1991).
- [6] R. Jones. Phil. Mag. B, 42, 213 (1980).
- [7] С. И. Рембеза, Е. А. Глушков и др. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 21, 2103 (1985).
- [8] M. S. Skolnick, E. J. Foulkes, V. Tuck. J. Appl. Phys., 55, 2951 (1984).

Редактор Л. В. Шаронова
