

происходящие при освещении на межфазной границе раздела полупроводник—электролит при низких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Келдыш Л. В. // Природа. 1985. № 9. С. 17—33.
- [2] Арутюнян В. М. // УФН. 1987. Т. 158. В. 2. С. 255—291.
- [3] Паносян Ж. Р., Арутюнян В. М., Меликсетян В. А. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 9. С. 1633—1637.
- [4] Паносян Ж. Р., Касаманян З. А., Манляян А. Р. // Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 41. В. 6. С. 251—254.
- [5] Harutunian V. M., Margarian H. L., Melicksetian V. A., Panossian J. R. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. N 5. P. 847—854.
- [6] Аснин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. В. 6. С. 284—287.
- [7] Аснин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // ФТП. 1987. Т. 29. В. 6. С. 1713—1722.
- [8] Соболев В. В. // Зоны и экситоны халькогенидов галлия, индия и таллия. Кишинев, 1982. С. 171—193.
- [9] Арутюнян В. М., Маргарян А. Л., Меликсетян В. А. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 1. С. 203—206.
- [10] Варданян А. А., Гаспарян В. М., Касаманян З. А. // Изв. вузов СССР. Физика. 1979. № 6. С. 123.

Ереванский государственный университет

Получено 10.06.1991

Принято к печати 22.10.1991

ФТП, том 26, вып. 3, 1992

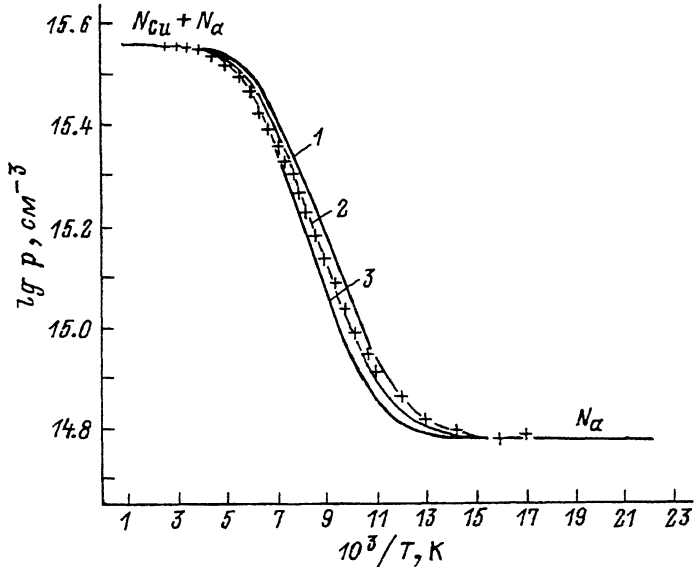
АКЦЕПТОРНЫЕ УРОВНИ ЗАМЕЩАЮЩИХ АТОМОВ ПРИМЕСИ МЕДИ В КРИСТАЛЛАХ $Ge_{1-x}Si_x$

Аждаров Г. Х., Кязимзаде Р. З., Мир-Багиров В. В.

Медь как в германии, так и в кремнии относится к разряду глубоких примесных центров. Установлено, что замещающие атомы меди Cu_i в германии ведут себя как трехкратные акцепторы в соответствии с моделью тетраэдрических ковалентных связей. Энергетические уровни этих акцепторных состояний расположены в запрещенной зоне кристалла на расстояниях $E_v + 0.04$, $E_v + 0.33$ и $E_c - 0.26$ эВ [1]. В работе [2] приводятся косвенные доказательства того, что межузельные атомы меди Cu_i в германии являются мелкими донорами. Энергетические положения этих донорных состояний не определены, что связано с выпадением Cu_i в преципитаты в процессе закалки и их малой растворимостью. В кристаллах кремния, легированных медью, обнаруживаются два глубоких уровня: акцепторный $E_v + 0.49$ эВ и донорный $E_v + 0.24$ эВ [1,3]. Авторы [2] считают, что эти уровни относятся, скорее, к выпавшей в преципитаты меди, чем к растворенной. Результаты [2] косвенно свидетельствуют о донорном характере Cu_i и трехкратном акцепторном поведении Cu_i . Об энергетическом положении этих состояний в литературе сведений нет.

В настоящей работе представлены результаты исследований энергии активации ΔE акцепторных состояний Cu_i в твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$, направленных на установление закономерностей изменения ΔE с составом кристалла, а также на определение кратности возможных зарядов состояний Cu_i и их энергетических положений в кремнии.

Однородные кристаллы $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием Si до 30 ат% выращивались методом твердой подпитки расплава вторым компонентом (Si) и кристаллизацией из большого объема. Для исследования уровней Cu_i использовались кристаллы как с дырочной, так и электронной проводимостями с исходной эффективной концентрацией мелких акцепторных N_A и донорных N_D центров порядка $\sim 10^{14} + 10^{16}$ см⁻³. Легирование кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ медью производилось диффузионным



Зависимость $\lg p$ от $10^3/T$ для образца $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с 15.2 ат% Si и $N_a = 0.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Cu}} = 3.0 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Крестики — эксперимент; 1—3 — расчет, соответствующий значениям ΔE_1 , равным 0.076, 0.080 и 0.084 эВ.

методом при температурах $\sim 800 \div 950^\circ \text{C}$. Концентрация электрически активных атомов меди в кристаллах при этих условиях составляла $\sim 10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Энергетический спектр основных акцепторных состояний меди в кристаллах определялся на основании экспериментальных данных температурной зависимости коэффициента Холла в интервале 60—350 К. Анализ температурных зависимостей концентрации свободных электронов или дырок в кристаллах, в которых проявляется определенный уровень меди, производился на основании соответствующих уравнений электронейтральности [4,5]. Концентрации свободных носителей заряда рассчитывались из данных коэффициента Холла и холл-фактора электронов и дырок в кристаллах [6].

Результаты анализа экспериментальных данных большого набора образцов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с различной степенью компенсации акцепторных уровней Cu_2 в исследованном диапазоне составов кристаллов показывают следующие особенности: энергия активации уровней Cu_2 растет с увеличением степени их компенсации; температурные зависимости концентрации свободных носителей заряда, связанные с ионизацией соответствующего уровня Cu_2 , не описываются в рамках локального уровня с определенной энергией ионизации. Эти особенности косвенно свидетельствуют о размытии (расщеплении) уровней Cu_2 в пределах определенного энергетического интервала в запрещенной зоне кристаллов. Для демонстрации этого на рисунке для примера представлены результаты сравнения расчетных кривых p от T с экспериментальными для образца с 15.2 ат% Si. До легирования медью образец обладал дырочной проводимостью с $N_a = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Здесь в области низких T проводимость обусловлена в основном мелкими акцепторными центрами, играющими роль шунтирующих центров первого акцепторного уровня меди ΔE_1 . Рост p с повышением T связан с заполнением этого уровня, который при дальнейшем увеличении T насыщается. Расчетные кривые 1 и 3 построены с использованием значений ΔE_1 , полученных из данных p , близких к области истощения и насыщения уровня меди соответственно. Кривая 2 отвечает значению ΔE_1 , рассчитанному из данных p в области промежу-

точных T , где ионизирована примерно $1/2$ часть уровней Cu_s . Величины фактора вырождения и эффективной массы плотности состояний, входящие в уравнение электронейтральности, при расчетах взяты из [7]. Изучение характера расщепления между экспериментальными и расчетными данными p и T указывает на расщепление уровней Cu_s в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$. В Ge такое расщепление практически не имеет места и ход зависимости p от T удовлетворительно описывается в рамках локального уровня с $\Delta E_1 = 0.04$ эВ. В рассматриваемом примере различие в ΔE_1 , вычисленных при низких и высоких T , составляет $\sim 10\%$ и равно ~ 0.008 эВ.

Расщепление примесных уровней в $Ge_{1-x}Si_x$ имеет место и в случае второго и третьего акцепторных состояний меди и носит общий характер. Аналогичное явление наблюдалось и в твердых растворах $A^{III}B^V$, легированных глубокими примесными центрами, и объясняется следующим образом [8]. Волновые функции глубоких центров локализованы в непосредственной близости от этого центра и охватывают относительно небольшие объемы кристалла. Эти объемы в силу хаотического распределения компонентов в решетке кристалла будут отличаться друг от друга по составу. Поскольку величина ΔE глубоких уровней в основном зависит от композиции ближайшего окружения примеси, в котором волновая функция примеси отлична от нуля, вместо локальных уровней с одинаковой ΔE , отвечающих энергии активации центра в простом полупроводнике, в твердых растворах будет иметь место размытие этих уровней в зону.

Как видно из рисунка, кривая 2, соответствующая значению ΔE_1 , рассчитанному из значений p в области промежуточных T , наиболее близка к экспериментальному ходу зависимости p от T , и это значение, очевидно, может быть принято за среднее значение ΔE_1 в кристалле с 15.2 ат% Si. Аналогичным сравнением экспериментальных и расчетных кривых p от T были определены средние значения энергии связи второго ΔE_2 и третьего ΔE_3 акцепторных состояний Cu_s в кристаллах. Результаты исследований показывают, что усредненные значения энергии связи всех трех акцепторных уровней меди в кристаллах изменяются практически линейно с содержанием x кремния и описываются следующими соотношениями:

$$\Delta E_1^x = (\Delta E_1^0 + 0.27x) \text{ эВ} = (0.04 + 0.27x) \text{ эВ},$$

$$\Delta E_2^x = (\Delta E_2^0 + 0.4x) \text{ эВ} = (0.33 + 0.4x) \text{ эВ}, \quad (1)$$

$$\Delta E_3^x = (\Delta E_3^0 + 0.5x) \text{ эВ} = (0.50 + 0.5x) \text{ эВ}.$$

Здесь отсчет энергии для всех уровней ведется от потолка валентной зоны. Для верхнего уровня Cu из экспериментов определялись энергетические расстояния от дна зоны проводимости. Перерасчет энергии к валентной зоне для этого уровня производился с помощью данных [9].

Согласно (1), энергетические уровни акцептора Cu_s в Si будут отвечать энергиям: $\Delta E_1 = E_v + 0.31$ эВ, $\Delta E_2 = E_v + 0.73$ эВ = $E_c - 0.37$ эВ, $\Delta E_3 = E_v + 1.00$ эВ = $E_c - 0.1$ эВ.

Резюмируя полученные данные, можно сделать следующее заключение. В твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$, а также в кремнии замещающие атомы меди ведут себя как трехкратные акцепторы, как и в германии. Энергии активации уровней меди в $Ge_{1-x}Si_x$ растут линейно с концентрацией кремния в кристалле. Размытие акцепторных уровней Cu_s в твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$ обусловлено хаотическим распределением компонентов матрицы.

- [1] Милнс Л. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 512 с.
 [2] Hall R. N., Racette J. H. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. N 2. P. 379—397.
 [3] Weiser K. // Phys. Rev. 1962. V. 126. N 4. P. 1427—1436.
 [4] Блекмор Д. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964. 392 с.
 [5] Алиева Б. С., Таиров В. И. // ФТП. 1970. Т. 4. В. 11. С. 2182—2186.
 [6] Агаев Н. А., Мир-Багиров В. В., Аждаров Г. Х. // Матер. VII координационного совещания по исследованию и применению твердых растворов германий—кремний. Баку, 1988.
 [7] Аждаров Г. Х. // Автореф. докт. дис. Баку, 1980.
 [8] Samuelson L. // Proc. of the XIII Int. Conf. on Def. in Semicond. California, 1984.
 [9] Srinivasan K., Sher A., Chen A. // Phys. Rev. (B). 1986. V. 33. N 2. P. 1026—1035.

Институт физики
 АН Азербайджана
 Баку

Получено 19.06.1991
 Принято к печати 22.10.1991

ФТП, том 26, вып. 3, 1992

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИЗОТИПНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ n -CuInSe₂

Магомедов М. А., Медведкин Г. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В.

В настоящий период признана перспективность использования тройного соединения CuInSe₂ в преобразователях солнечной энергии и ведется разработка методов создания эффективных потенциальных барьеров на его основе [1]. Недавно была открыта новая возможность создания гетероструктур из CuInSe₂ за счет взаимодействия вещества с кислородом воздушной среды при температурах 400—600 °С [2]. Таким методом были получены и исследованы анизотипные гетероструктуры, представляющие собой контакт p -CuInSe₂ со слоем широкозонного окисла In₂O₃ n -типа проводимости [3]. В данной работе представлены первые результаты по получению на основе монокристаллов n -CuInSe₂ изотипных структур и изучению их фотоэлектрических параметров.

В качестве исходного для окисления вещества использовали ориентированные в плоскости {112} монокристаллические однородные пластины CuInSe₂ с концентрацией свободных электронов $n \approx 10^{17}$ см⁻³ при 300 К, поверхность которых перед окислением подвергали механической и химической полировке. Процесс термообработки пластин проводили при постоянной температуре ≈ 550 °С на воздухе и времени окисления от 10 до 70 мин. После завершения процесса образцы охлаждали до комнатной температуры со скоростью ≈ 300 град/мин. В результате такого процесса на поверхности пластины образовывались однородно окрашенные слои, цвет которых контролировался временем термообработки t_{0x} и изменялся от желтого до темно-синего. После завершения процесса окисления образовавшиеся слои удалялись со всех сторон пластин, за исключением одной. На полученных структурах, представлявших собой с учетом результатов [4] контакт слоя n -In₂O₃ с n -

Фотоэлектрические свойства изотипных гетероструктур на основе n -CuInSe₂ при $T=300$ К

№ образца	t_{0x} , мин	Тип проводимости слоя	P=20 мВт/см ²		K	ω_m , эВ	$i_m/i_{1.2}$ эВ	$\Delta\omega_{1/2}$, мэВ	S_j , мА/Вт
			$U_{ХХ}$, мВ	$I_{КЗ}$, мкА					
1	10	n	0.6	45	1.1	1.05	0.66	290	8
2	30	n	0.6	60	1.2	0.99	0.16	100	10
3	50	n	0.2	50	1.2	0.99	0.16	70	8
4	70	n	0.4	20	1.1	0.99	0.08	90	2