

УРОВНИ ПРИЛИПАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ В $ZnIn_2Se_4$

Мехтиев Н. М., Гусейнов З. З.

Представлены результаты исследования электрических и фотоэлектрических свойств монокристаллов $ZnIn_2Se_4$ n -типа проводимости в интервале температур $77 \div 300$ К. Обнаружены термостимулированная проводимость, токи, ограниченные объемными зарядами, долговременная релаксация и остаточная проводимость. Установлено, что в запрещенной зоне монокристаллов $ZnIn_2Se_4$ присутствуют медленные, экспоненциально распределенные в энергетическом интервале $0.12 \div 0.3$ эВ уровни прилипания для электронов. Определены параметры уровней прилипания и рекомбинаций в $ZnIn_2Se_4$.

Высокая фоточувствительность монокристаллов $ZnIn_2Se_4$ со структурой титгаллата делает их одним из весьма перспективных соединений полупроводникового класса $A^{IV}B^{III}C_4^{VI}$ [1, 2]. На наличие уровней прилипания для основных носителей в этом соединении указано в работах [3-5]. Непосредственные эксперименты для определения природы электронных ловушек в $ZnIn_2Se_4$ и их количественных параметров не проводились. Представленная работа посвящена этой проблеме, и в ней приводятся результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств $ZnIn_2Se_4$ в температурном интервале $77 \div 300$ К. Результаты этих исследований в совокупности с ранее опубликованными данными работ [2, 3] позволяют установить энергетический спектр и основные параметры электронных ловушек в $ZnIn_2Se_4$.

Монокристаллы $ZnIn_2Se_4$ n -типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho \sim 10^4$ Ом·см и концентрацией электронов $\sim 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³ при 300 К выращивались газотранспортным методом. Индиевые контакты наносились вакуумным испарением без химических обработок. Расстояние между контактами варьировалось в интервале $0.15 \div 2$ мм. При исследовании термостимулированных токов (ТСТ) образцы нагревались с постоянными скоростями в интервале $0.1 \div 1$ К/с и ток регистрировался самописцем КСП-4.

На рис. 1 представлены низкотемпературные (77 К) вольтамперные характеристики (ВАХ) одного из монокристаллов $ZnIn_2Se_4$ в темноте (кривая 1) и при двух значениях интенсивности возбуждающего света с энергией квантов, большей ширины запрещенной зоны ($h\nu \geq 1.95$ эВ). Как следует из рис. 1, ВАХ кристаллов $ZnIn_2Se_4$ в общем виде описывается выражением

$$I \sim U^m. \quad (1)$$

В темноте при малых U , согласно закону Ома, ВАХ линейная ($m=1$). При напряжениях $\sim 10^2$ В/см наблюдается отклонение от закона Ома и темновой ток с напряжением растет более резко. Начиная с $E \geq 3 \cdot 10^2$ В/см наблюдается очень резкий рост тока. На последнем участке ВАХ значение m оказывается в интервале 5-7 для разных образцов. Освещение образцов слабым собственным светом (кривая 2) вызывает рождение свободных носителей, и значения тока и напряжения, соответствующие началу нарушения закона Ома, увеличиваются. При этом в области резкого роста тока значение m , оставаясь всегда меньшим темнового, зависит от интенсивности подсветки (на кривой 2 $m \approx 3.5$). При больших значениях интенсивности (кривая 3) m становится равным 2, т. е. наблюдается квадратичная зависимость тока от напряжения. ВАХ с перечисленными особенностями соответствует протеканию через $ZnIn_2Se_4$

токов, ограниченных объемными зарядами (ТООЗ) с присутствием экспоненциально распределенных уровней прилипания для инжектированных носителей [6]. Причем показатель $m > 2$ соответствует заполнению пустых ловушек инжектируемыми носителями. Из рис. 1 также следует, что в темновой ВАХ ZnIn_2Se_4 участку с $m > 2$ не предшествует четкая квадратичная зависимость тока от напряжения (ловушечная квадратичная область [6]). Согласно теории ТООЗ [6], это показывает, что уровни прилипания для электронов в ZnIn_2Se_4 расположены в окрестности и ниже равновесного уровня Ферми, и по значению напряжения резкого роста тока нельзя определить концентрацию ловушек. Освещение кристаллов собственным светом вызывает рождение электронно-дырочной пары. При этом дырки захватываются r -центрами [3] акцепторного

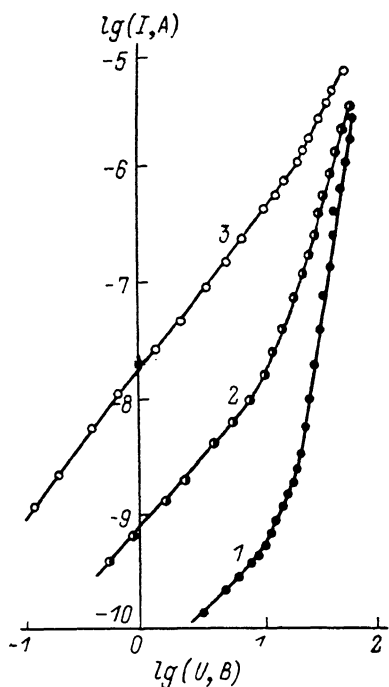


Рис. 1. Вольтамперные характеристики при 77 К в темноте (1) и при освещении собственным светом (2, 3).

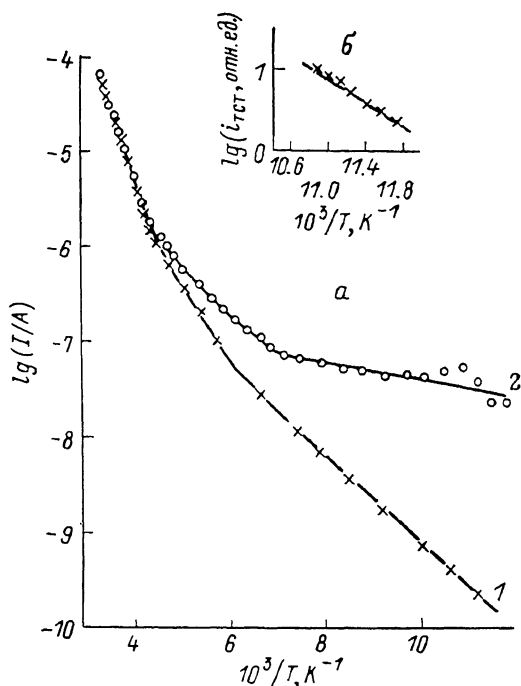


Рис. 2. Температурные зависимости темнового (1) и квазитемнового (2) токов (а), температурная зависимость начального роста ТСТ (б).

типа мгновенно, а электроны — уровнями прилипания. Квазиуровень Ферми двигается в сторону свободной зоны, что и приводит к уменьшению значения m . При высоких интенсивностях подсветки ловушки полностью заполняются и наблюдается безловушечный ТООЗ ($m=2$) [6]. Заметим, что наличие экспоненциально распределенных ловушек у других представителей соединений $\text{A}^{II}\text{B}_2^{III}\text{C}_4^{\text{VI}}$ отмечается в [1, 7, 8].

На рис. 2 представлены температурные зависимости темнового и квазитемнового токов в монокристаллах ZnIn_2Se_4 . Как следует из рисунка, зависимость темнового тока от температуры (кривая 1) носит экспоненциальный характер с различными наклонами в области высоких и низких температур. Энергии активации донорных уровней в запрещенной зоне, найденные из рис. 2, оказываются 0.12 и 0.34 эВ от дна зоны проводимости (наши исследования показали, что в области 77–300 К подвижность электронов растет незначительно).

Кривая 2 на рис. 2 соответствует температурной зависимости «квазитемнового» тока. Для получения квазитемнового состояния образцы при 77 К облучаются сильным собственным светом. При отключении света ток через образец в течение 2–3 мин уменьшается экспоненциально с характерным временем τ согласно выражению $i \sim \exp(-t/\tau)$, где $\tau \approx 10^2$ с. Дальнейшая релаксация тока не экспоненциальная, т. е. величина τ со временем растет. Через ~15 мин на-

блюдается квазинасыщение, которое и названо «квазitemновым» состоянием. Характер спада фототока и установление квазitemнового состояния показывают, что для монокристаллов $ZnIn_2Se_4$ свойственны долговременная релаксация и остаточная проводимость [9], как и в [10]. Величина σ_{on}/σ_T , где σ_T и σ_{on} — значения проводимости в темновом и квазitemновом состояниях соответственно, достигает $10^3 \div 10^4$ при 77 К и с ростом T уменьшается. Из рис. 2 видно, что в квазitemновом состоянии низкотемпературная активация тока не происходит, а при высоких T , когда эффект остаточной проводимости отсутствует, кривые 1 и 2 сливаются. Отметим, что в [10] остаточная проводимость в $ZnIn_2Se_4$ объясняется наличием двухзарядных акцепторов в запрещенной зоне, вследствие чего появляются отталкивающие барьеры для электронов высотой ~ 20 мэВ. Измерения кинетики фототока $ZnIn_2Se_4$ в широкой области изменения интенсивности и температуры показывают, что в процессе рекомбинации участвуют однозарядные акцепторы (r -центры [3]) с глубиной залегания 0.54 эВ от потолка валентной зоны. Зарядовое состояние акцепторов установлено опре-

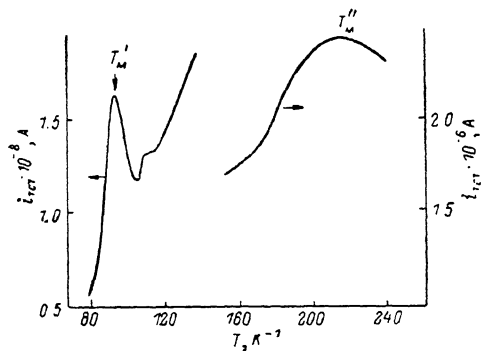


Рис. 3. Температурная зависимость ТСТ.

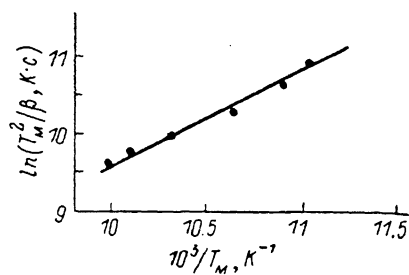


Рис. 4. Зависимость T_m^2 от скорости нагрева.

делением сечения захвата электронов и дырок r -центрами, которые оказались $S_{nr} \approx 5 \cdot 10^{-19}$ и $S_{pr} \approx 10^{-15}$ см². Такие значения S_{pr} и S_{nr} реализуются обычно при однозарядном кулоновском захвате дырок и нейтральными центрами — электронов [11]. Что касается природы оптической памяти, нам кажется, что, как и в большинстве материалов [9], в $ZnIn_2Se_4$ она обусловлена наличием макроскопических неоднородностей в виде рекомбинационных барьеров высотой ~ 0.1 эВ из-за неоднородного распределения r -центров. Оценка высоты барьера φ проведена, согласно [9], по формуле $\tau = \tau_0 \exp(\varphi/kT)$, где k — постоянная Больцмана.

На рис. 3 приведена температурная зависимость ТСТ в $ZnIn_2Se_4$ при скорости нагрева ~ 0.35 К/с. Как следует из рисунка, кривая ТСТ имеет два пика (T_m^I и T_m^{II}) при температурах, где наблюдаются низкотемпературная и высокотемпературная активации темнового тока (рис. 1). В области T , соответствующих второму пику ТСТ, одновременно происходит и термическое гашение остаточной проводимости. С учетом того, что последний процесс довольно инерционный и происходит в широкой области температур, анализ высокотемпературного пика затруднен, и определить тип и характеристические параметры глубоких ловушек не удалось, оценена лишь приближенным методом [12] глубина залегания, которая оказалась $\Delta E_1 \approx 0.3$ эВ.

Низкотемпературный пик ТСТ достаточно чувствителен к скорости нагрева и значению приложенного поля. На рис. 4 представлена зависимость значений T_m^2 от скорости нагрева в масштабах $T_m^2/\beta \sim 10^3/T$, где β — скорость нагрева. Прямолинейная зависимость показывает, что в кристаллах $ZnIn_2Se_4$ реализуется случай медленного повторного захвата и проводимость имеет максимум при выполнении условия [12]

$$\frac{\Delta E_2}{kT_m} = \ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) + \ln\left(\frac{N_a S v k}{\Delta E_2}\right), \quad (2)$$

где ΔE_2 — глубина залегания, S — сечения захвата, v — тепловая скорость. С другой стороны, линейная зависимость $T^2/\beta \sim 10^3/T$ показывает, что сечение захвата электронов пропорционально T^{-2} и второй член в правой части (2) является не зависящим от температуры. Тогда наклон прямой на рис. 4 определяет ΔE_2 , а точка ее пересечения с осью абсцисс позволяет оценить величину сечения захвата. Проведенные расчеты показывают, что для ZnIn_2Se_4 эти параметры оказываются $\Delta E_2 = 0.12$ эВ, $S \approx 10^{-18}$ см². Из теории ТСТ [12] следует, что независимо от природы центра прилипания наиболее достоверным результатом для определения ΔE является измерение температурной зависимости начального роста ТСТ. Для низкотемпературного пика она представлена на рис. 2, б и дает $\Delta E_2 \approx 0.13$ эВ, что удовлетворительно согласуется с вышеуказанным.

Л и т е р а т у р а

- [1] Георгобиани А. Н., Радауцан С. И., Тигиняну И. М. — ФТП, 1985, т. 19, в. 2, с. 193—212.
- [2] Мехтиев Н. М., Гусейнов З. З., Салаев Э. Ю. — ФТП, 1984, т. 18, в. 6, с. 1088—1090.
- [3] Мехтиев Н. М., Гусейнов З. З., Салаев Э. Ю. — Изв. АН АзССР, сер. физ.-тех. и мат. наук, 1984, № 6, с. 72—75.
- [4] Manca P., Raga F., Spiga A. — Nuovo Cimento, 1974, v. 19B, N 1, p. 15—28.
- [5] Grilli E., Guzzi M., Molteni R. — Phys. St. Sol. (a), 1976, v. 37, N 1, p. 399—406.
- [6] Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973. 416 с.
- [7] Мехтиев Н. М., Гусейнов З. З. — Изв. АН АзССР, сер. физ.-тех. и мат. наук, 1986, № 3, с. 72—76.
- [8] Guzzi M., Grilli E., Materials. — Chem. Phys., 1984, v. 11, N 3, p. 295—304.
- [9] Шейнкман М. К., Шик А. Я. — ФТП, 1976, т. 10, в. 2, с. 209—233.
- [10] Filipowicz J., Romeo N., Tarricone L. — Sol. St. Commun., 1980, v. 38, N 10, p. 619—623.
- [11] Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев, 1981. 264 с.
- [12] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 562 с.

Институт физики АН АзССР
Баку

Получена 19.01.1987
Принята к печати 2.11.1987

Микроэлектроника: учебн. пособие для втузов / Под ред. Л. А. Коледова. Кн. 5. Козырь И. Я. Качество и надежность интегральных микросхем. М.: Высшая школа, 1987. 144 с.

Книга посвящена вопросам надежности полупроводниковых интегральных микросхем (ИМС). Представлены основные понятия теории качества и надежности; описаны эксплуатационные воздействия и требования к надежности ИМС и виды испытаний ИМС. Изложены методы и средства контроля механических и электрических параметров структур после каждой из основных операций приготовления кристаллов, таких как эпитаксия, фотолитография, металлизация и т. д. Освещены контроль гибридных ИМС и микросборок (МСБ), тестовый контроль БИС и МСБ, измерение параметров и контроль функционирования ИМС, оценка качества ИМС по контрольным испытаниям. Обсуждаются расчет надежности ИМС, в том числе по внезапным и постоянным отказам, а также тестовые оценки надежности ИМС и оценки по результатам испытаний. Дана полная программа анализа отказов МДП—БИС. Рассмотрены основные виды и причины отказов ИМС и пути повышения качества и надежности.