

Р.С. Мадатов, А.И. Наджафов, Т.Б. Тагиев, М.Р. Газанфаров

МЕХАНИЗМ ТОКОПРОХОЖДЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ TlInSe₂ ПРИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, AZ1143, г. Баку, Республика Азербайджан, msrahim@rambler.ru*

Введение

Селеноиндат таллия TlInSe₂ относится к группе низкомерных полупроводниковых соединений, обладающих цепочечной структурой. Их полупроводниковые свойства объясняются на основе модели химической связи и Пирсона [1–3]. Возросший в последние годы интерес исследователей к этим материалам обусловлен сильной анизотропией физических свойств, а также наличием высокой фотопроводимости в этих кристаллах. Кристаллы TlInSe₂ перспективны для создания на их основе детекторов и приемников излучения, а также функциональных устройств, управляемых электрическим полем, работающих в условиях жесткой радиации [9, 10].

Одним из представителей таких полупроводниковых соединений является TlInSe₂, который кристаллизуется в тетрагональной решетке типа TlSe (пространственная группа симметрии *I4/mcm*) [4–8]. Атомы Tl и In в структуре занимают два независимые положения и соответственно имеют разные координационные числа: Tl⁺ находится в октаэдрическом, а In³⁺ – в тетраэдрическом окружении атомов халькогена [7–9].

Представляется интересным выяснение механизма токопрохождения в нитевых монокристаллах TlInSe₂ при различных температурах и электрических полях.

Монокристаллы выращивались методом направленной кристаллизации, описанным в работе [11], имели тетрагональную структуру (параметры решетки: $a=8,061 \text{ \AA}$, $c=6,822 \text{ \AA}$), обладали *p*-типом проводимости с концентрацией дырок $2,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Поверхности кристаллов TlInSe₂ были зеркально-гладкими, что позволило использовать их для исследований без какой-либо дополнительной обработки. Омические контакты к кристаллам наносились плавлением индия к торцам образцов. Площадь электродов составляла 0,2–0,3 мм², а расстояние между ними равнялось 0,2–0,4 мм. Были исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ), электропроводимость и фотопроводимость в интервалах электрических полей 20–104 В/см и температур 120–300 К.

Экспериментальная часть

На рис. 1 приведены вольт-амперные характеристики монокристалла TlInSe₂ при различных температурах и освещении. Как следует из рисунка, на ВАХ темного тока при температурах 120–300 К отчетливо видны линейные и сверхлинейные участки зависимости $I \sim U_n$, где $n=0,9-5,0$ и характерны для режима тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). Первый участок соответствует закону Ома и с увеличением температуры переходного напряжения I и II участков перемещается к меньшим значениям напряжений.

На втором участке наблюдается квадратичная зависимость тока от напряжения ($n=2$). На третьем ток экспоненциально растет с напряжением в степени $n>2$, причем с увеличением температуры уменьшается от 5 ($T=120 \text{ К}$) до 4 ($T=300 \text{ К}$). Как видно из рис. 1, протяженность линейного участка при 5–70 В ($T=120 \text{ К}$), где выполняется закон Ома, оказывается значительно большей по сравнению с имеющимися место при $T=300 \text{ К}$. Это, по-видимому, связано с увеличением концентрации равновесных носителей по мере роста температуры (до $T=300 \text{ К}$). Следует отметить тот факт, что с ростом температуры квадратичная область постепенно перекрывается I и III участками. Квадратичный участок ВАХ исчезает также при воздействии на исследуемые образцы собственного или же белого света (рис. 1). При больших освещенностях ВАХ TlInSe₂ состоит из начального линейного и экспоненциального участков.

С учетом [12] нами вычислены концентрация ловушек и фактор захвата, которые оказались соответственно равны: $N_t \approx 2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $\theta \approx 2 \cdot 10^{-6}$ при комнатной температуре. Концентрация носи-

телей и энергия активации, вычисленные из температурной зависимости θ с учетом μ [10], оказались соответственно равны: $n_t = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $\Delta E_t = 0,45 \text{ эВ}$.

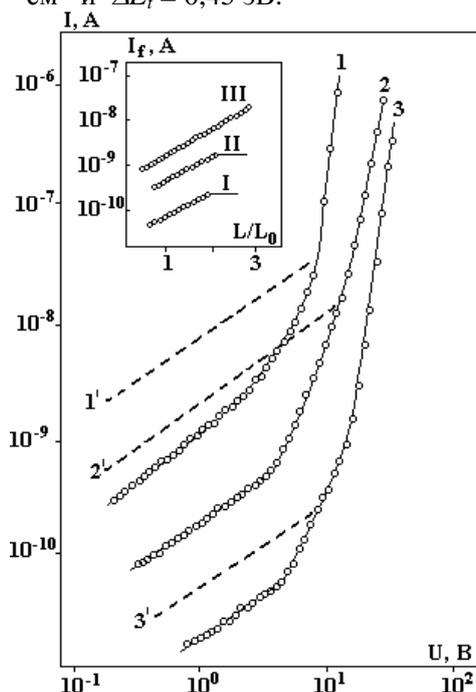


Рис. 1. ВАХ монокристалла TIInSe₂ при температурах: 1 – 300, 2 – 200, 3 – 120 К; 1*, 2* и 3* – при освещении (вверху – зависимость фототока от освещенности при 1 – 120, 2 – 200 и 3 – 300 К)

Таким образом, ВАХ, измеренная при различных температурах, зависимость плотности тока (J , А/см²) от межэлектродных расстояний, а также температурная зависимость θ (доля свободных носителей) полностью удовлетворяются током, ограниченным пространственным зарядом.

На рис. 2 (кривая 2) показана температурная зависимость $\sigma \sim f(10^3/T)$, вычисленная в омической области ВАХ, состоящая из двух прямых с различными наклонами. Энергии активации уровней в монокристаллах TIInSe₂, определенные по этим наклонам, соответственно равны 0,15 и 0,50 эВ.

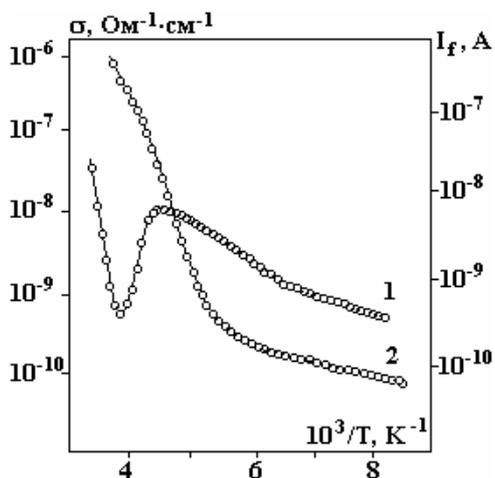


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (2) и фототока (1) для монокристалла TIInSe₂

Температурная зависимость фототока при различных электрических полях показана на рис. 2 (кривая 1). Как видно из рисунка, фототок экспоненциально увеличивается в интервале 120–170 К с ростом температуры при электрическом поле $E = 10^2 \text{ В/см}$. Однако с дальнейшим увеличением температуры в интервале 170–180 К наблюдается температурное гашение фототока и рост электрического поля ($E > 10^3 \text{ В/см}$), глубина гашения фототока постепенно уменьшается. В области температур $T > 170 \text{ К}$ отмечается ТГФ в связи с развитием термической генерации электронов из r -уровней в s -зону и последующим захватом их на s -уровни. При уменьшении температуры ниже 170 К значения фототока уменьшаются, что, по-видимому указывает на локализацию дырок на

t -уровнях и соответственно – электронов на r -уровнях рекомбинации. В результате образования $N_r = N_i$, согласно [14], происходит уменьшение времени жизни дырок и фототока.

На рис. 3 для области резкого роста тока представлены зависимости электропроводности от электрического поля (10^3 – 10^4 В/см) при различных температурах в координатах $\lg \sigma \sim f(\sqrt{F})$. По наклону прямых были определены значения β (β –коэффициент Френкеля) при различных температурах. Температурная зависимость β , определенная из зависимости $\lg \sigma \sim f(\sqrt{F})$ при различных температурах, приведена на вставке к рис. 3. Как видно из рисунка, с уменьшением температуры наблюдается линейный рост значений β . Такое температурное поведение β согласуется с теорией Френкеля. По экспериментальным значениям β сделана оценка диэлектрической проницаемости исследованных монокристаллов, где $\epsilon_0 \approx 10$, которое согласуется с литературными данными [10]. Согласно [13] оценена концентрация ионизованных дефектов, ответственных за термополевую ионизацию центров с учетом минимального значения электрического поля, с которого начинается нелинейная зависимость σ от F для кристаллов TlInSe₂. Получено значение $N_i = 2,1 \cdot 10^{14}$ см⁻³.

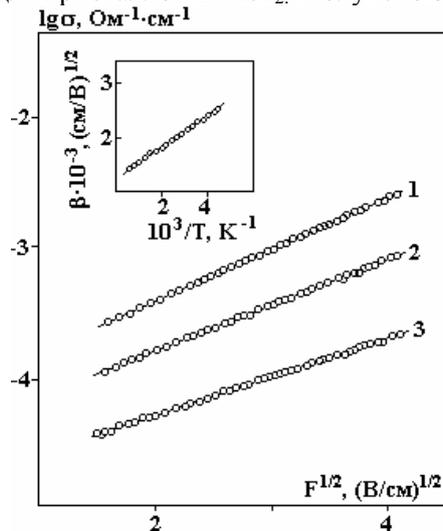


Рис. 3. Зависимость $\lg \sigma$ от \sqrt{F} для монокристалла TlInSe₂ при температурах, K: 1 – 300, 2 – 200, 3 – 120 (вверху – температурная зависимость коэффициента Френкеля)

На рис. 4 приведено спектральное распределение фототока в монокристаллах TlInSe₂ при различных электрических полях при комнатной температуре. Видно, что спектр фотопроводимости TlInSe₂ охватывает область длин волн 0,4–1,6 мкм и имеет интенсивный максимум при $\lambda = 1,1$ мкм. Следует отметить, что положение максимума фотопроводимости не зависит от напряженности электрического поля, в то же время рост электрического поля приводит к экспоненциальному росту величины фототока и полуширины максимума фотопроводимости (рис. 3). В длинноволновой области спектра наблюдается мелкий максимум при $\lambda = 1,3$ мкм, величина которого уменьшается с ростом электрического поля.

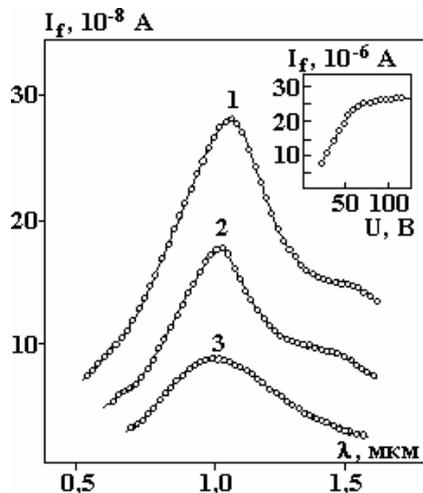


Рис. 4. Спектральное распределение фототока в монокристаллах при различных электрических полях, В/см: 1– 50, 2 – $3 \cdot 10^2$ и 3 – $1,7 \cdot 10^3$ (вверху – зависимость фототока от приложенного напряжения)

Результаты и их обсуждение

Как известно [14], причины нелинейного хода ВАХ в сложных полупроводниках однозначно не установлены. Возможной причиной нелинейности ВАХ в TlInSe₂ могут служить механизмы, известные как ток, ограниченный объемным зарядом, и ионизация центров при сильных электрических полях [12, 14]. Согласно [12] при приложении напряжения к высокоомному образцу в цепи возникает ток, обусловленный инжекцией носителей заряда из металлического электрода, который описывается $I \sim E^2$. Нелинейный участок ВАХ в высокоомных кристаллах, содержащих мелкие и глубокие ловушки, связывался с реализацией монополярной или двойной инжекции.

С учетом вышесказанного и с помощью формулы $\Delta F = kT \ln U_m / U_{1-2}$ [12], где U_m – наибольшее значение напряжения, U_{1-2} – напряжение перехода от линейного к квадратичному, оценены смещение квазиуровня Ферми, а также полная концентрация ловушек (N_t) в исследуемых кристаллах TlInSe₂, вызванных накоплением объемного заряда за счет инжектированных носителей тока на ловушках. Оказалось, что величины ΔF и N_t составляют $\sim 0,13$ эВ и $4,0 \cdot 10^{14}$ см⁻³ соответственно.

Наличие в кристаллах TlInSe₂ r - (медленные) и s - (быстрые) центров рекомбинации, а также t -уровня прилипания ($E = 0,50$ и $0,15$ эВ) позволяет предположить, что в полях $I \sim E^2$ в ВАХ осуществляется ловушечный характер проводимости. Полученные расчетные и экспериментальные данные в квадратичной области ВАХ ($j \sim L^{-3}$, где L – толщина образца, $\theta \approx 2 \cdot 10^{-6}$) показывают, что в монокристаллах TlInSe₂ перенос носителей заряда в электрических полях ($E < 10^2$ В/см) обусловлен монополярной инжекцией и согласуется с теорией Ламперта. При этом учитывается, что при температурах $T > 250$ К и освещенности за счет увеличения концентрации избыточных носителей условия ТОПЗ не реализуются и выполняется условие $n_t \geq n_o$ [12] ($n_t = 2 \cdot 10^{13}$ см⁻³, $n_o = 2 \cdot 10^{11}$ см⁻³).

Однако уменьшение значения напряжения перехода от омического участка к квадратичному с ростом температуры указывает, что в исследуемых монокристаллах имеется слабая компенсации. Это доказывает, что в исследуемом интервале температур темновые заполнения центров, определяемые положением равновесного уровня Ферми, зависят от расположения и суммарной концентрации центров [14].

Сравнение температурных зависимостей фототока показывает, что в интервале 120–170 К наблюдается термоактивация фототока, которая обусловлена присутствием центров прилипания (t -центров, $\Delta E_t = 0,10$ – $0,15$ эВ и r -центров, $\Delta E_r = 0,45$ – $0,50$ эВ) для неосновных носителей. Температурное гашение фототока в области 180–200 К происходит в результате интенсивного обмена носителей между r -центром и v -зоной, так как этот фактор является определяющим во многих электрических и фотоэлектрических процессах, протекающих в объеме полупроводника при различных внешних воздействиях.

Анализ полученных экспериментальных данных при $E > 10^2$ В/см показывает, что увеличение проводимости с ростом напряженности электрического поля ($E > 10^2$ В/см) связано с ростом концентрации избыточных носителей тока. Это позволяет нам предполагать, что наличие участка более резкого роста тока в ВАХ, где $n > 3$, можно объяснить тем, что в кристаллах TlInSe₂ при электрических полях $E > 10^2$ В/см имеет место полевая ионизация ловушек. Это предсказывается теорией Френкеля, согласно которой при ионизации центров энергия активации носителей тока уменьшается с ростом поля на величину $2e(eE/\epsilon)^{1/2}$. Линейная температурная зависимость коэффициента $\beta \sim 1/T$, определенная из зависимости $\lg \sigma \sim f(\sqrt{F})$ при различных температурах (рис. 3), указывает на применимость теории Френкеля для объяснения полученных данных.

С использованием экспериментальных данных и согласно [14] определена глубина потенциальной ямы обнаруженных центров, а также вычислена длина свободного пробега носителей тока. При этом длина свободного пробега в кристаллах TlInSe₂ составляет $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ см. Полученные данные позволяют предположить, что в электрических полях более 10^3 В/см выполняется условие [14] для полевой ионизации ловушек.

Заключение

Таким образом, исследования вольт-амперных характеристик и электропроводности в монокристаллах TlInSe₂ показывают, что механизм токопрохождения при $E < 10^2$ В/см обусловлен током, ограниченным пространственным зарядом, а при $E > 10^2$ В/см – полевым эффектом. Существование локализованных центров в запрещенной зоне, которые значительно влияют на электрические и фотоэлектрические свойства, обусловлено наличием структурных дефектов и неконтролируемых примесей в выращенных кристаллах TlInSe₂. Сделаны оценки основных параметров проводимости: концентрации носителей тока, полной концентрации ловушек, диэлектрической проницаемости, энергии смещения уровня Ферми и активации уровней.

Установлено, что кристаллы TlInSe_2 являются частично компенсированными полупроводниками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muller D. and Hahn H. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide XXIV. Zur Struktur des TlGaSe // Zs.anorg .allgem.Chem. 1978. 438. P. 258–272.
2. Guseinov G., Ramazanade A.M., Kerimova E.M., Ismailov M.Z. About a Growth of three Component Compounds being analogous to binari Semiconductor of the $A^{III} B^{VI}$ type // Phys. Stat. Sol. 1967. V.22. P. 117–122.
3. Mooser E., Pirson W. Chemical Bond in Semiconductors // Phys.Rev. 1956. 101. P. 492–496.
4. Mimura K., Wakita K., Arita M., Mamedov N., Orudzhev G., Taguchi Y., Ichikawa K., Namatame H., Taniguchi M. Angle-resolved photoemission study of quasi one-dimensional TlInSe_2 // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2007. 379. P. 156–158.
5. Guseinov G.D., Abdullaev G.B., Bidzinova S.M., Ismailov M.Z., Seidov F.M., Pashaev A.M. On new analogs of TlSe -type semiconductor compounds // Phys.Lett. 1970. 33A. P. 421–422.
6. Müller D., Hahn H. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide, XXIV. Zur Struktur des TlGaSe_2 // Anorg. Allg. Chem. 1977. 434. P. 124–132.
7. Kashida S., Nakamura K., Katayama S. Ferroelectric phase transition in monoclinic TlS // Sol. Stat. Commun., 1992. V. 82. № 2. P. 127–130.
8. Nakamura K., Kashida S. X-Ray Study of the Room Temperature Structure in Monoclinic TlS // J.Soc.Japan. 1993. V. 62. P. 3135–3141.
9. Rabinal M. K., Titus S.K., Asokan S., Gopal S. R., Godzaev M.O., Mamedov N. T. Effect of High Pressure on the Electrical Conductivity of TlInX_2 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) Layered Semiconductors // Phys.Status.Solidi (b). 1991. 167. P. 97–99.
10. Kerimova E., Mustafaeva S., Guseinova D., Efendieva I., Mamedov T., Babaev S., Salaev E., Allkhverdiev K. The Influence of Hydrostatic Pressure on the Electrical Conductivity and Optical Properties of Chain-Layered TlInSe_2 and TlInSe_2 - TlInS_2 Solid Solutions // Phys. Stat.Solid. 2000. 179. P. 199–201.
11. Алиев С.Н., Наджафов А.Н., Алекперов О.З. // ФТП. 1991. 2. С. 621–622.
12. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., Мир, 1973.
13. Френкель Я.И. Сб. изб. трудов. М.; Л., 1958. 2. 217.
14. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Д. К., 1981.

Поступила 16.04.10

Summary

The temperature dependence of TlInSe_2 monocrystal's volt-ampere characteristics, photoconductivity and electroconductivity has been studied. It has been established that the current flow mechanism in TlInS_2 monocrystal with a tetragonal modification is connected with the space charges at $E < 10^2 \text{V/cm}$ fields and the field effects at $E > 10^2 \text{V/cm}$ values of the field. It has been shown that the photocurrent switches off at 180 K temperature at the expense of recharging of r-centers when TlInS_2 monocrystal is illuminated by white light.