

ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРОВ, ОКРУЖЕННЫХ ОТТАЛКИВАЮЩИМ БАРЬЕРОМ, НА НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В CdIn₂S₄

КАДЫРОГЛЫ З., КЕРИМОВА Т.Г., ГУСЕЙНОВ Д.Т.

Институт Физики НАН Азербайджана г. Баку, 370143, пр.Г.Джавида, 33 E-mail:ktaira@physics.ab.az; zafark58@mail.ru

Изучены термостимулированные токи (ТСТ), оптическое и температурное гашения фототока (ОГФ и ТГФ), а также температурное тушение фотолюминесценции (ТТФЛ) в монокристаллах CdIn₂S₄. Эксперименты объясняются существованием центров захвата окруженных отталкивающим потенциальным барьером для электронов. При нагревании образцов в области температур 200÷250 К электроны освобождаются из центров захвата, окруженных отталкивающим барьером, переходят в зону проводимости и участвуют в процессах рекомбинации. В результате изменяется характер кривых ТСТ, ТГФ, ТТФЛ, а также величины оптического гашения фототока.

введение

Тройные полупроводниковые материалы типа $A^2B_2{}^{3}C_4{}^{6}$ привлекают внимание исследователей рядом интересных свойств. В них обнаружены эффекты переключения, световой памяти, генерация токовых колебаний и др. Среди соединений $A^2B_2{}^{3}C_4{}^{6}$ особый интерес вызывают широкозонные материалы и, в том числе $CdIn_2S_4$. Интенсивная фотолюминесценция (ФЛ) и высокая фоточувствительность в сочетании с большой шириной запрещенной зоны обусловливает перспективность данного материала для применения в оптоэлектронике.

Монокристаллы $CdIn_2S_4$ выращиваются либо путем газотранспортных реакций с использованием йода в качестве транспортера, либо кристаллизацией из расплава. Удельная темновая проводимость кристаллов $\sigma_{\rm T}$ обычно изменяется в пределах $10^{-3} \div 10^{-9}$ $Om^{-1}cm^{-1}$, величина ее зависит от степени содержания серы (недостаток, стехиометрия, избыток). Избыток по сере увеличивает фоточувствительность и удельное сопротивление [1,2]. CdIn₂S₄ всегда имеет проводимость n-типа.

В отличие от бинарных аналогов в структуре $CdIn_2S_4$ имеется два различных катиона, которые упорядочены относительно друг друга. Благодаря сложной кристаллической структуре, в $CdIn_2S_4$ встречается большое разнообразие собственных дефектов. Это приводит к наличию богатого спектра локальных состояний в запрещенной зоне.

Исследование рекомбинации носителей в CdIn₂S₄ показало, что в этих кристаллах имеются центры

фоточувствительности двух типов (m и r) с различными сечениями захвата электронов [3]. Центры г-типа расположены ближе к v-зоне на энергетическом расстоянии $E_{vr}^{0}=0,73$ эВ от нее и их обмен с v-зоной наступает при температурах около 140 К. Центры m-типа расположены ближе к середине запрещенной зоны ($E_{vm}^{0}=0,96$ эВ) и их обмен с v-зоной наступает при более высоких температурах (обычно выше 250 К). Кроме того в кристаллах имеются центры с большим сечением захвата электронов, объединенные под названием s-центры быстрой рекомбинации, а также t-центры прилипания.

В полупроводнике как центры прилипания, так и центры рекомбинации могут быть окружены отталкивающим барьером. Ранее было показано, что в $CdIn_2S_4$ существуют центры окруженные отталкивающим кулоновским барьером для основных носителей. Сечение захвата, концентрация и энергетическое расположение относительно зоны проводимости для этих центров составляют ~ 10^{-23} см², ~ 10^{15} см⁻³ и 0,23 \div 0,25 эВ, соответственно [4-6].

Долговременная релаксация неравновесной отрицательной остаточной проводимости, (σ_n) эффекты изменения спектра термостимулированной проводимости (ТСП) под действием света В зависимости от температуры засветки и скачкообсостояния разный переход ИЗ повышенной относительно темновой проводимости в состояние с проводимостью ниже темновой в CdIn₂S₄ объясняется существованием отталкивающих потенциальных барьеров для электронов [7].

В настоящей работе сообщается о влияние центров окруженных отталкивающим барьером на процессы TCT, температурного и оптического гашения фототока ($T\Gamma\Phi$ и $O\Gamma\Phi$), а также температурного тушения фотолюминесценции в $CdIn_2S_4$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы CdIn₂S₄ получены нами сплавлением исходных компонентов в стехиометрическом соотношении. Продукты синтеза были использованы для выращивания монокристаллов. Монокристаллы выращивались газотранспортным методом (в качестве транспортера использовался йод) и представляли собой прозрачные октаэдры красного цвета с четко выраженной огранкой. Для проведения измерений образцам придавался вид плоскопараллельных пластин размерами 3x2x1 мм³. В качестве омических контактов использовался металлический инлий. Для исследований отбирались фоточувствительные, высокоомные в темноте образцы с удельным сопротивлением 10⁶ ÷10⁸ Ом .см , кратностью темнового и светового сопротивлений $R_{\rm r}/R_{\rm c} = 10^2 \div 10^5$ при освещенности 200 лк белым светом при Т=300 К. Образцы монтировались в специальном криостате, в котором BO время экспериментов поддерживался вакуум. Напряженность электрического поля прикладываемая к образцам не превышала 20 V/см. При таких напряженностях вольт амперная характеристика (ВАХ) линейна и предотвращены эффекты, связанные с токами объемного заряда. При измерении ТСТ нагрев образцов производился с постоянной скоростью 0,08 К/сек.

При изучении ОГФ постоянный фоновый фототок создавался освещением из области собственного поглощения. Для подсветки использовался монохроматор. Измерения проводились по стационарной методике в области длин волн $0,4\div2,0$ мкм. Возбуждение люминесценции осуществлялось линией ($\lambda = 365$ нм) ртутной лампы..

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для измерения ТСТ образцы выдерживали в темноте и не прикладывали напряжение. Образцы охлаждались до температуры 110 К. Освещение образцов производились при 110К светом с энергией квантов, больше ширины запрещенной зоны (hv≥E_g) в течении определенного времени. После выключения освещения с целью создания квазиравновесия, образцы выдерживали при 110К несколько минут.

CdIn₂S₄ при На рис.1 приведены кривые TCT в различных временах засветки. Как следует из рисунка, кривые TCT имеют два пика с максимумами при температурах T_{M1} =165 К и T_{M2} =190 К. Увеличение дозы облучения (L·t, где L интенсивность освещения, t-время освещения) приводит к возрастанию значений токов, соответствующих максимумам TCT. При этом положение максимумов не меняется.

Если образец освещать при комнатной температуре, а затем не прерывая освещение охладить до температуры 110 К, тогда на спектре ТСТ появляется третий пик в области температур 200÷250 К. Несмотря на то, что доза облучения кривой 4

больше дозы облучения остальных кривых, значения токов максимумов TCT при T_{M1} =165К и T_{M2} =190К, не возрастает



Рис.1. Спектр ТСТ монокристаллов CdIn₂S₄ при различных временах засветки. С ростом номера кривых время засветки увеличивается. Кривые 1-3 соответствуют освещению образца при 110 К, а кривая 4 соответствует освещению при комнатной температуре с последующим охлаждением на свету до температуры 110 К.



Рис.2. Температурная зависимость ТСТ в монокристаллах CdIn₂S₄ с примесью Cu (время засветки 5 мин., скорость нагревания 0,24 К/сек)

Аналогичное явление наблюдается в монокристаллах CdIn₂S₄ легированных примесью Cu.

На рис.2 приведен спектр ТСТ в этих кристаллах при скорости нагревания 0,24 К/сек (время засветки 5 минут). Второй максимум ТСТ находящийся в области температур 200÷250К отсутствует, если освещение образца производить при температуре 110 К. Если освещение образца производить при комнатной температуре, то пик ТСТ является в области температур 200÷250 К.

На рис.3 приведено температурная зависимость эффекта гашения фототока в монокристаллах CdIn₂S₄. По оси ординат отложено значение $i = i_{ph} - i_{ir}$, где i_{ph} и i_{ir} фототок в отсутствии и при наличии подсветки из области оптического гашения. Длина волны гасящего света соответствует максимальному значению гашения (λ =850 nm) в спектре ОГФ. Интенсивность собственного и гасящего света постоянна. Вид кривого позволяет выделить два интервала температур: 100÷200 К и 200÷250 К.

ТГФ исследовали как при собственном, так и при примесном монохроматическом возбуждении. Полученные результаты показали, что форма спектров ТГФ сильно зависит от длины волны возбуждающего света. На рис.4 приведено кривые ТГФ в монокристаллах CdIn₂S₄. Как видно из рисунка при возбуждении λ =560 nm (кривая 4) в температурном интервале 200÷250 К появляется плечо, искажается кривая ТГФ.







Рис.4. ТГФ в монокристаллах CdIn₂S₄ при различных длинах волн возбуждающего света.

Излучательная рекомбинация $CdIn_2S_4$ исследована в работах [8-10]. Установлено, что интегральный спектр ФЛ является сложным и состоит из четырех отдельных полос ФЛ с максимумами около 1.89, 1.67, 1.45 и 1.35 эВ. Учитывая, что в монополярных фоточувствительных полупроводниках захват на медленные центры обычно является излучательным,



Рис.5. Температурное тушение ФЛ при различных энергиях излучающего света: 1 – 1.45 эВ; 2 – 1.67 эВ

ранее предполагали, что полосы с максимумами 1.67 и 1.45 эВ обусловлены излучательным захватом электронов на г- и m- центры медленной рекомбинации, соответственно [3]. Учитывая это, мы исследовали температурное тушение интенсивности ФЛ при 1.45 и 1.67 эВ. Как видно из рис.5 с ростом температуры интенсивность ФЛ уменьшается. В области температур 200÷250 К на кривых появляется плато.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При наличии в кристалле отталкивающих центров для основных носителей, захват носителей на эти центры определяется энергией электронов и их способностью преодолевать отталкивающий барьер. Поэтому с ростом температуры может наблюдаться заметное увеличение сечения захвата. Если освещать образец CdIn₂S₄ из области собственного поглощения при низких температурах. (например, около 110 К), то эти центры остаются незаполненными, в результате этот уровень не появляется на спектрах ТСТ. Если освешение производится при высоких температурах. то эти центры начинают заполняться. С ростом температуры и времени засветки степень заполнения этих центров увеличивается. При нагревании предварительно освещенных образцов электроны освобождаются из центров захвата окруженных отталкивающим барьером переходят В зону проводимости и в спектрах ТСТ появляется пик в области температур 200÷250 К. Заполнение центров окруженных отталкивающих барьеров приводит к уменьшению значения других двух пиков ТСТ.

Уменьшение величины гашения і с ростом температуры обусловлено тем, что в этой области температур начинается термическое освобождение дырок из очувствляющих (медленных) центров. Изменение характера зависимости величины гашения в области температур 200÷250 К можно объяснить освобождением электронов из центров захвата окруженных отталкивающим барьером. Освобожденные электроны переходят в зону проводимости и в результате проводимость растет. Эти электроны в дальнейшем участвуют в процессах рекомбинации. Мы полагаем, что появление плеча на кривой ТГФ при возбуждении длины волны λ =560 nm также связано с опустошением центров захвата окруженных отталкивающим барьером. По видимому при возбуждении длины волны λ=560 nm создается благоприятное условие для заполнения указанных центров захвата. Освобожденные из центров электроны переходят в зону проводимости и далее захватываются дырками на локальные центры, которые играют роль центров излучательной рекомбинации. В результате в области температур 200÷250 К уменьшение интенсивности ФЛ с ростом температуры замедляется.

Таким образом, поведение кривых TCT, TГ Φ , температурного тушения Φ Л и величины оптического гашения фототока в CdIn₂S₄ в области температур 200÷250 К свидетельствуют об освобождении электронов из центров захвата, окруженных отталкивающим барьером

- [1]. Абдуллаев Г.Б., Антонов В.Б. Беленький Г.Л., Гусейнов Д.Т, Нани Р.Х., Салаев Э.Ю. Изв.АН ССР. Серия физ.-тех. и мат. наук, 1971, №4, стр.127-131.
- [2]. Абдуллаев Г.Б.,Антонов В.Б., Нани Р.Х., Гусейнов Д.Т.,Салаев Э.Ю. ФТП,1968, т.2, в.7, стр.1048-1050.
- [3]. Гусейнов Д.Т., Мамедов З.Г., Гасанов Н.Э., Асадов Ю.Г. ФТП, 1988, т.21, в.4, стр. 738-740.
- [4]. Абдуллаев Г.Б., Беленький Г.Л., Ларионкина Л.С.,Нани Р.Х., Салаев Э.Ю. ФТП, 1973, т.7, в.4, стр.821-822.
- [5]. Беленький Г.Л., Ларионкина Л.С., Маркевич Н.В., Нани Р.Х. - Изв.Ан Азерб. ССР, сер.физ.мат.1975,№4,стр.62-64._ J.of the Physical Sosiety of Japan, 1986,vol.55, №10, p.3503-3515.

- [6]. Гусейнов Д.Т.,Керимова Т.Г., Зафар Л.Кадыроглы . ФТП, 1996, т.30, в.6, стр.974 979.
- [7]. GeorgobianiA.N., Gruzintsev A.N.,Ilukhina Z.P.,Tezlevan V.E. and Tiginyanu I.M. Phys.St. Sol.(a), 1984, v.82, p.207-212.
- [8]. Grilli E., Guzzi M., Cappeleti P. and Moskelonov A.V Levels- Phys.St. Sol.(a), 1980, v.59,p.755-765.
- [9]. Seki.Y, Endo S.,and Irie T. Japan J.of Appl. Phys., 1980, v.19, №9, September,p.1667-1674.