



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
Iyun
June 2005
Июнь

səhifə
№100 page 384-387
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В СЛОИСТО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ ЭЛЕМЕНТОВ III Б ПОДГРУППЫ

МУСТАФАЕВА С.Н.

*Институт физики Национальной АН Азербайджана
Аз 1143 проспект Г.Джавида 33
E-mail: itpcht@itpcht.ab.az*

В настоящей работе приведены результаты систематических исследований локализованных состояний в слоисто-цепочечных полупроводниковых халькогенидах с участием элементов III Б подгруппы, в том числе легированных и интеркалированных.

В последние годы интенсивно исследуются процессы переноса зарядов в твердых телах с широкой запрещенной зоной и малой подвижностью. Это обусловлено практической значимостью и большой перспективностью таких веществ для изготовления твердотельных электронных приборов. Большинство полупроводников этого класса, в особенности легированные компенсирующими примесями, имеют достаточно высокое электрическое сопротивление и малую концентрацию свободных носителей заряда. Они характеризуются обилием локализованных состояний в запрещенной зоне. Локализованные уровни обусловлены присутствием в кристаллах структурных дефектов, таких как вакансии, примеси внедрения и дислокации. Достаточно высокая концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне приближает такие кристаллы по энергетической структуре к аморфным полупроводникам. Для аморфного состояния характерным является наличие сильно деформированных и даже разорванных связей, которые склонны к проявлению акцепторных свойств. Роль таких дефектов должна быть особенно высока для материалов со слоистой или цепочечной структурой. Существованию таких дефектов приписывается, в частности, высокая плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми. Ловушки, порожденные разнообразными дефектами в веществах, играют основную роль в явлениях переноса заряда. Одним из возможных механизмов

переноса заряда в сильно легированных и компенсированных полупроводниках являются термически активированные перескоки. При этом носители заряда перескакивают от одного центра, локализованного в запрещенной зоне полупроводника, к другому с испусканием или поглощением фононов. Прыжки носителей заряда по локализованным центрам ответственны за проводимость как на постоянном токе (dc-проводимость), так и на переменном токе (ac-проводимость). Из измерений прыжковой проводимости на постоянном и переменном токе может быть получена ценная информация о локализованных состояниях в запрещенной зоне полупроводника.

При наличии инжекции носителей заряда из контакта в полупроводник становится возможным протекание инжекционного тока по глубоким уровням захвата носителей и аккумуляции объемного заряда в высокоомных полупроводниках. Исследование релаксационных электронных процессов, связанных с эффектом накопления заряда, является одним из методов изучения физических свойств различных материалов и используется для определения ряда физических характеристик. Указанные исследования имеют прикладное значение для создания различных полупроводниковых приборов и устройств современной техники, а также для научно обоснованного установления природы деградации полупроводниковых материалов и

приборов на их основе под действием внешнего электрического поля.

Представленная работа посвящена результатам цикла (1994 – 2005 гг) систематических исследований локализованных состояний в слоисто-цепочечных полупроводниковых халькогенидах с участием элементов III Б подгруппы, в том числе легированных и интеркалированных. Ниже приведены основные полученные результаты и выводы проведенных исследований [1 – 23].

Экспериментально установлено, что при температурах $T \leq 200$ К в слоистых монокристаллах GaSe, TlGaSe₂, TlGaS₂ и TlInS₂ как вдоль, так и поперек их естественных слоев в постоянном электрическом поле имеет место прыжковый механизм переноса заряда с переменной длиной прыжка по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям [1 – 3, 22]. Оценены: радиус локализации ($a \approx 30$ Å), плотность состояний в окрестности уровня Ферми ($N_F = 2 \cdot 10^{18} \div 10^{19}$ эВ), их разброс ($\Delta I = 10^{-1} \div 10^{-3}$ эВ), расстояния прыжков при различных температурах ($R = 100 \div 170$ Å). В области температур 110 ÷ 150 К в монокристаллах TlGaS₂ и TlInS₂ установлено наличие безактивационной прыжковой проводимости и оценен перепад потенциальной энергии носителей заряда на длине прыжка: $eFR = 3 \cdot 10^{-3}$ эВ (F – напряженность постоянного электрического поля).

Наличие прыжкового переноса заряда по локализованным в запрещенной зоне состояниям установлено и в монокристаллах TlGaSe₂, легированных железом [4, 23], а так же в TlFeSe₂, TlFeS₂ [5], TlNiS₂ [6]. В образцах состава TlFeSe₂ и TlNiS₂ изучена термо-эдс в области прыжковой проводимости. Показано, что при низких температурах 80 ÷ 240 К термо-эдс подчинялась закономерности $\alpha(T) = A + BT$, характерной при прыжковом механизме переноса заряда. В TlNiS₂ в области температур 80 ÷ 110 К, где наблюдалась безактивационная прыжковая проводимость с испусканием фононов, температурный коэффициент термо-эдс составлял $B = 0.13$ мкВ/К², а при $T > 110$ К, когда имело место монотонное изменение энергии активации проводимости с изменением температуры, $B = 0.8$ мкВ/К², т.е. в ~ 6 раз больше. Поскольку термо-эдс. в основном определяется плотностью состояний, в перескоковой области ее знак был положителен как в TlFeSe₂, так и в TlNiS₂.

Исходя из наличия прыжковой проводимости в данных кристаллах вдоль оси С, по соотношению

$$\sigma_{\perp C} / \sigma_{\parallel C} \sim \exp(\Delta\phi / kT) \quad (1)$$

можно оценить энергетический барьер между слоями $\Delta\phi$. Здесь $\sigma_{\parallel C}$ и $\sigma_{\perp C}$ – электропроводность в направлениях, параллельном и перпендикулярном кристаллографической С оси кристалла (ось С направлена перпендикулярно плоскости слоев кристалла). Из всех трех изученных кристаллов наибольший энергетический барьер между слоями

имели монокристаллы TlGaSe₂: $\Delta\phi = 0.30$ эВ. В TlGaS₂ $\Delta\phi = 0.17$ эВ, а в TlInS₂ значение $\Delta\phi$ было самым низким: 0.04 эВ.

Наличие прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям выявлено также из измерений электрических свойств монокристаллов TlGaSe₂ [7], TlInS₂ [8], TlGaS₂ [9] и TlGaS₂ <Li⁺> [10] в переменных электрических полях частотой $10^3 \div 10^6$ Гц, где $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. Оцененные из этих измерений значения плотности локализованных состояний и их разброс по энергии находились в хорошем согласии с результатами, полученными из измерений на постоянном токе.

В слоистых монокристаллах TlInS₂ [8] изучены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Экспериментальные результаты хорошо аппроксимировались следующей эмпирической формулой:

$$\text{tg}\delta = \frac{1}{\sqrt{f}} + 5 \cdot 10^{-8} \cdot f^{0.7} \quad (2)$$

Показано, что при частотах $f < 6 \cdot 10^5$ Гц $\text{tg}\delta = f^{-0.5}$, а при $f > 10^6$ Гц $\text{tg}\delta = 5 \cdot 10^{-8} f^{0.7}$.

В монокристаллах TlGaS₂ значительная дисперсия $\text{tg}\delta$ обнаружена в диапазоне частот $10^6 \div 3 \cdot 10^7$ Гц [9]. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) образцов из TlGaS₂ изменялась от 26 до 30 в частотном диапазоне $5 \cdot 10^4 \div 3 \cdot 10^7$ Гц. В TlInS₂ [8] в этом частотном диапазоне значение ϵ изменялось от 9.6 до 13. Оцененные значения среднего времени прыжка носителя заряда из одного локализованного состояния в другое составляли в TlInS₂ и TlGaS₂ $\tau = 2$ мкс, а средняя длина прыжка на переменном токе была $R = 117$ Å для TlInS₂ и 103 Å для TlGaS₂.

При высоких частотах $f > 10^6$ Гц в TlInS₂ и TlGaS₂ имела место квадратичная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^2$, обусловленная оптическими переходами.

Изучена также частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов интеркалированных ионами лития монокристаллов TlGaS₂ [10]. Интеркалирование ионами лития приводило к модифицированию частотной зависимости $\text{tg}\delta$. Для TlGaS₂ <Li⁺> значение плотности локализованных состояний было в два раза больше, чем в TlGaS₂ и составляло $N_F = 4.4 \cdot 10^{18}$ эВ⁻¹см⁻³, а значение среднего времени прыжка составляло $\tau = 0.33$ мкс и было в 6 раз меньше, чем в TlGaS₂.

Изучено влияние частичного замещения галлия железом в слоистых монокристаллах TlGaSe₂ на диэлектрические свойства полученных монокристаллов в переменных электрических полях. Установлено, что по мере увеличения содержания железа в кристаллах TlGaSe₂ граничная частота, при которой имеет место $f^{0.8}$ – закон для ас-прыжковой проводимости, смещается в сторону более низких частот; среднее время и расстояние прыжков увеличиваются, а частота, при которой начинают проявляться релаксационные потери, понижается.

Частотная дисперсия $\operatorname{tg} \delta$ и ас-проводимости исследована также в напыленных аморфных пленках полиморфного TlInS_2 . Показано, что наряду с потерями на электропроводность вносят свой вклад и релаксационные потери (при $f > 10^6$ Гц). Установлено, что в аморфных пленках TlInS_2 вплоть до $3 \cdot 10^6$ Гц имеет место прыжковый механизм переноса заряда, а при $f > 10^7$ Гц $\sigma_{ac}(f) \sim f^2$.

Полученные выше результаты [1 – 10, 22, 23] относились к случаю, когда амплитуда приложенного к монокристаллическим образцам постоянного или переменного электрического поля соответствовала омической области вольтамперной характеристики. Представляло интерес изучить процессы переноса заряда в указанных монокристаллах в режиме инжекции носителей заряда с контакта. Перенос инжектированного с контакта в объем монокристаллического полупроводника заряда может осуществляться при помощи локальных подвижных центров, обладающих глубокими уровнями захвата свободных носителей заряда. Обилие в запрещенной зоне исследованных выше полупроводников локализованных состояний с высокой плотностью, по которым имеет место прыжковый механизм переноса заряда, позволял предположить, что в этих условиях может проявиться механизм протекания инжекционного тока по запрещенной зоне полупроводника. Проведенные нами исследования подтвердили это. Так, было показано, что в образцах $M - \text{TlGaSe}_2 - M$ спадающая релаксация тока, гистерезис ВАХ и накопление заряда обусловлены протеканием инжекционного тока по состояниям, локализованным в запрещенной зоне монокристаллов [11]. Максимальная плотность накопленного заряда была $Q_{\max} = 2.4 \cdot 10^{-7}$ Кл/см², а концентрация ловушек, ответственных за процессы накопления заряда, составляла $N_l = 10^{16}$ см⁻³.

Аналогичные результаты были получены и в легированных железом монокристаллах TlGaSe_2 [12]. Протекающие в образцах TlGaSe_2 $\langle \text{Fe} \rangle$ релаксационные электронные процессы были обусловлены аккумулярованием в них значительных зарядов. В изученных образцах монокристалла определены физические параметры, характеризующие протекающие электронные процессы: эффективная подвижность заряда, переносимого с помощью глубоких центров $\mu = 5.6 \cdot 10^{-2}$ см²/В·с при 300 К и её температурная зависимость с энергией активации $\Delta E = 0.54$ эВ; контактная емкость образца $C_k = 5 \cdot 10^{-8}$ Ф; область сосредоточения заряда в кристалле $d_f = 10^{-6}$ см, постоянная зарядки контакта $\tau = 15$ с; время пролета носителей заряда через образец $t = 1.8 \cdot 10^{-3}$ с, энергия активации ловушек, ответственных за релаксацию тока $\Delta E = 0.58$ эВ.

Изучены процессы поляризации и деполяризации в интеркалированных ионами лития цепочечных монокристаллах TlInSe_2 при различных поляризующих полях и низких температурах [13]. Оценена подвижность локализованных зарядов,

которая при $T = 120$ К составляла $3 \cdot 10^{-2}$ см²/В·с, постоянная времени релаксации $\tau = 2$ с. Показано, что за поляризацию монокристаллов TlInSe_2 $\langle \text{Li}^+ \rangle$, т.е. за электрическую память, ответственно скопление как собственных, так и инжектированных с контакта и захваченных на глубокие уровни носителей заряда. Другими словами на фоне ионной поляризации имела место также инжекционная поляризация.

Установлено, что интеркалированные тройные слоистые и цепочечные кристаллы TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlInSe_2 и TlInS_2 обладают электрической и фотоэлектрической памятью, более широкой областью fotocувствительности и новыми структурами в спектре фототока [14].

Обнаружено, что за счет интеркалирования монокристаллов TlInS_2 ионами лития спектральная fotocувствительность в примесной области (1.8 – 2.0 эВ) спектра фототока увеличивалась в 2 раза, а максимум собственного фототока смещался в сторону более низких энергий [15].

Изучено влияние интеркалирования ионами лития на фотоэлектрические свойства монокристаллов TlGaSe_2 . Интеркалирование образцов приводило к существенному увеличению их fotocувствительности, модифицированию спектров фототока, замедлению затухания фототока в образцах после выключения света, а также к суперлинейности фототока и образованию внутренней ЭДС, управляемой различными длинами волн видимого диапазона [16].

Исследованы также экситонные состояния в интеркалированных ионами лития монокристаллах TlGaSe_2 [17]. Установлено, что интеркалирование приводит к смещению энергетического положения экситонного пика поглощения, связанного с прямым краем, в длинноволновую область спектра на $\Delta E = 15$ мэВ при 5К. В результате интеркалирования образцов TlGaSe_2 коэффициент температурного сдвига этого экситонного пика вдвое уменьшался по абсолютной величине и составлял $\partial E^{ex}/\partial T = -1.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в области $20 \leq T \leq 105$ К и $\partial E^{ex}/\partial T = -0.25 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в области $5 \leq T \leq 20$ К.

Изучены экситонные характеристики монокристаллов TlInS_2 , легированных медью [18]. На основании результатов экспериментальных исследований интерпретированы спектры поглощения монокристаллов TlInS_2 $\langle \text{Cu} \rangle$, установлен прямой разрешенный тип межзонного перехода, определены ширина запрещенной зоны, энергия связи, коэффициент температурного сдвига, борковский радиус и приведенная эффективная масса экситона.

На основе изученных сложных халькогенидных монокристаллов разработаны новые полупроводниковые устройства, в частности, fotocувствительные резисторы, рентгендетекторы [19, 20], а также ячейки – накопители [21].

- [1]. Мустафаева С.Н. Прыжковая проводимость в монокристаллах р-GaSe на постоянном токе // Неорганические материалы. РАН. 1994. Т. 30. № 5. С. 619 – 621
- [2]. Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М. Анизотропия прыжковой проводимости в монокристаллах TlGaSe₂ // ФТТ. 1998. Т. 40. № 1. С. 48 – 51.
- [3]. Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах TlGaS₂ и TlInS₂ // ФТТ. 1998. Т. 40. № 4. С. 612 – 615.
- [4]. Мустафаева С.Н., Гасанов А.И., Керимова Э.М., Керимов Р.Н. Прыжковая проводимость в слоистых монокристаллах TlGa_{0.99}Fe_{0.01}Se₂ // Известия НАН Азербайджана. Серия физ.-техн. и мат наук. 2003. Т. XXIII. № 5. С. 117 – 119.
- [5]. Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Джаббарлы А.И. Перенос заряда в TlFeS₂ и TlFeSe₂ // ФТТ. 2000. Т. 42. № 12. С. 2132 – 2135.
- [6]. Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Джаббарлы А.И. Термо-эдс в области прыжковой проводимости TlNiS₂ // ФТТ. 2003. Т. 45. № 4. С. 587 – 589.
- [7]. Мустафаева С.Н., Мамедбейли С.Д., Мамедбейли И.А. Частотная зависимость проводимости монокристаллов TlGaSe₂ // Неорганические материалы. РАН. 1994. Т. 30. № 5. С. 626 – 628.
- [8]. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Рамазанзаде В.А. Диэлектрические свойства и проводимость на переменном токе монокристаллов TlInS₂ // ФТТ. 1996. Т. 38. № 1. С. 14 – 18.
- [9]. Мустафаева С.Н. Частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов слоистых монокристаллов TlGaS₂ // ФТТ. 2004. Т. 46. № 6. С. 979 – 981.
- [10]. Мустафаева С.Н. Частотно-зависимые диэлектрические коэффициенты интеркалированных ионами лития монокристаллов TlGaS₂ // Проблемы энергетики. 2004. № 3. С. 70 – 75.
- [11]. Мустафаева С.Н., Мамедбейли С.Д., Асадов М.М., Мамедбейли И.А., Ахмедли К.М. Релаксационные электронные процессы в монокристаллах TlGaSe₂ // ФТП. 1996. Т. 30. № 12. С. 2154 – 2158.
- [12]. Мустафаева С.Н., Гасанов А.И. Релаксационные явления в монокристаллах TlGa_{0.99}Fe_{0.01}Se₂ // ФТТ. 2004. Т. 46. № 11. С. 1937 – 1941.
- [13]. Hekmat-Shoar M., Mustafaeva S.N., Mehdizadeh R.N. Polarization mechanism of TlInSe₂ <Li⁺> single crystal in dc-electric field // Power Engineering Problems. 2004. № 2. P. 12 – 16.
- [14]. Мустафаева С.Н. Эффекты электрической памяти и другие свойства интеркалированных литием полупроводников A^{III}B^{III}C₂^{VI} // Неорганические материалы. РАН. 1994. Т. 30. № 8. С. 1033 – 1036.
- [15]. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Рамазанзаде В.А. Модифицирование спектров фототока монокристаллов TlInS₂ при интеркаляции // Неорганические материалы. РАН. 1995. Т. 31. № 3. С. 318 – 320.
- [16]. Мустафаева С.Н., Асадов М.М. Фотоэлектрические свойства интеркалированных ионами лития монокристаллов TlGaSe₂ // Неорганические материалы. РАН. 1997. Т. 33. № 7. С. 790 – 792.
- [17]. Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Гасанов Н.З. Экситонные характеристики интеркалированного монокристалла TlGaSe₂ // ФТП. 1998. Т. 32. № 2. С. 145 – 147.
- [18]. Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Гасанов Н.З. Экситонные характеристики кристаллов Tl_{1-x}Cu_xInS₂ // ФТТ. 2001. Т. 43. № 3. С. 427 – 430.
- [19]. Mustafaeva S.N., Ramazanzade V.A., Asadov M.M. Influence of Intercalation on Electrical and Photoelectrical Properties of Ternary Chain and Layer Semiconductors // Materials Chemistry and Physics. 1995. V. 40. № 2. P. 142 – 145.
- [20]. Mustafaeva S.N., Kerimova E.M., Asadov M.M., Kerimov R.N. Roentgenodetectors on the base of TlInSe₂ <Li⁺> // Fizika. 2003. V. 9. № 3, 4. P. 62 – 64.
- [21]. Mustafaeva S.N. TlMeX₂⁶ (Me =In, Ga; X = S, Se) Single Crystal-Based Accumulating Cells // Proceedings of First International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering. Baku. Azerbaijan. 23 – 25 April, 2002. P. 435 – 436.
- [22]. Мустафаева С.Н. Безактивационная прыжковая проводимость в монокристаллах TlInS₂ // Известия НАН Азербайджана. Серия физ.-техн. и мат наук. 2004. Т. 24. № 5. С. 106 – 108.
- [23]. Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Джаббарлы А.И. Проводимость по локализованным состояниям в монокристалле твердого раствора TlGa_{0.5}Fe_{0.5}Se₂ // ФТТ. 2005. Т. 47. № 2. С. 208 – 209.