



# 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, TlGaSe<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub> и TlInS<sub>2</sub> 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  $110 \div 150$  К в монокристаллах TlGaS<sub>2</sub> и TlInS<sub>2</sub> 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 TlGaSe<sub>2</sub>, легированных железом [4, 23], а так же в TlFeSe<sub>2</sub>, TlFeS<sub>2</sub> [5], TlNiS<sub>2</sub> [6]. В образцах состава TlFeSe<sub>2</sub> и TlNiS<sub>2</sub> изучена термо-эдс в области прыжковой проводимости. Показано, что при низких температурах  $80 \div 240$  К термо-эдс подчинялась закономерности  $\alpha(T) = A + BT$ , характерной при прыжковом механизме переноса заряда. В TlNiS<sub>2</sub> в области температур  $80 \div 110$  К, где наблюдалась безактивационная прыжковая проводимость с испусканием фононов, температурный коэффициент термо-эдс составлял  $B = 0.13$  мкВ/К<sup>2</sup>, а при  $T > 110$  К, когда имело место монотонное изменение энергии активации проводимости с изменением температуры,  $B = 0.8$  мкВ/К<sup>2</sup>, т.е. в  $\sim 6$  раз больше. Поскольку термо-эдс. в основном определяется плотностью состояний, в перескоковой области ее знак был положителен как в TlFeSe<sub>2</sub>, так и в TlNiS<sub>2</sub>.

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 TlGaSe<sub>2</sub>:  $\Delta\phi = 0.30$  эВ. В TlGaS<sub>2</sub>  $\Delta\phi = 0.17$  эВ, а в TlInS<sub>2</sub> 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 TlGaSe<sub>2</sub> [7], TlInS<sub>2</sub> [8], TlGaS<sub>2</sub> [9] и TlGaS<sub>2</sub> <Li<sup>+</sup>> [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 TlInS<sub>2</sub> [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 TlGaS<sub>2</sub> значительная дисперсия  $\text{tg}\delta$  обнаружена в диапазоне частот  $10^6 \div 3 \cdot 10^7$  Гц [9]. Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) образцов из TlGaS<sub>2</sub> изменялась от 26 до 30 в частотном диапазоне  $5 \cdot 10^4 \div 3 \cdot 10^7$  Гц. В TlInS<sub>2</sub> [8] в этом частотном диапазоне значение  $\epsilon$  изменялось от 9.6 до 13. Оцененные значения среднего времени прыжка носителя заряда из одного локализованного состояния в другое составляли в TlInS<sub>2</sub> и TlGaS<sub>2</sub>  $\tau = 2$  мкс, а средняя длина прыжка на переменном токе была  $R = 117$  Å для TlInS<sub>2</sub> и  $103$  Å для TlGaS<sub>2</sub>.

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

Изучена также частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов интеркалированных ионами лития монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> [10]. Интеркалирование ионами лития приводило к модифицированию частотной зависимости  $\text{tg}\delta$ . Для TlGaS<sub>2</sub> <Li<sup>+</sup>> значение плотности локализованных состояний было в два раза больше, чем в TlGaS<sub>2</sub> и составляло  $N_F = 4.4 \cdot 10^{18}$  эВ<sup>-1</sup>см<sup>-3</sup>, а значение среднего времени прыжка составляло  $\tau = 0.33$  мкс и было в 6 раз меньше, чем в TlGaS<sub>2</sub>.

Изучено влияние частичного замещения галлия железом в слоистых монокристаллах TlGaSe<sub>2</sub> на диэлектрические свойства полученных монокристаллов в переменных электрических полях. Установлено, что по мере увеличения содержания железа в кристаллах TlGaSe<sub>2</sub> 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  $\text{TlInS}_2$ . Показано, что наряду с потерями на электропроводность вносят свой вклад и релаксационные потери (при  $f > 10^6$  Гц). Установлено, что в аморфных пленках  $\text{TlInS}_2$  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/см<sup>2</sup>, а концентрация ловушек, ответственных за процессы накопления заряда, составляла  $N_l = 10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

Аналогичные результаты были получены и в легированных железом монокристаллах  $\text{TlGaSe}_2$  [12]. Протекающие в образцах  $\text{TlGaSe}_2$   $\langle \text{Fe} \rangle$  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  $\mu = 5.6 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/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  $\text{TlInSe}_2$  при различных поляризующих полях и низких температурах [13]. Оценена подвижность локализованных зарядов,

которая при  $T = 120$  К составляла  $3 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/В·с, постоянная времени релаксации  $\tau = 2$  с. Показано, что за поляризацию монокристаллов  $\text{TlInSe}_2$   $\langle \text{Li}^+ \rangle$ , 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  $\text{TlGaS}_2$ ,  $\text{TlGaSe}_2$ ,  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  обладают электрической и фотоэлектрической памятью, более широкой областью fotocувствительности и новыми структурами в спектре фототока [14].

Обнаружено, что за счет интеркалирования монокристаллов  $\text{TlInS}_2$  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  $\text{TlGaSe}_2$ . 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  $\text{TlGaSe}_2$  [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  $\text{TlGaSe}_2$  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  $\text{TlInS}_2$ , легированных медью [18]. На основании результатов экспериментальных исследований интерпретированы спектры поглощения монокристаллов  $\text{TlInS}_2$   $\langle \text{Cu} \rangle$ , 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 TlGaSe<sub>2</sub> // 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 TlGaS<sub>2</sub> и TlInS<sub>2</sub> // 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<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>Se<sub>2</sub> // 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 TlFeS<sub>2</sub> и TlFeSe<sub>2</sub> // ФТТ. 2000. Т. 42. № 12. С. 2132 – 2135.
- [6]. Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Джаббарлы А.И. Термо-эдс в области прыжковой проводимости TlNiS<sub>2</sub> // ФТТ. 2003. Т. 45. № 4. С. 587 – 589.
- [7]. Мустафаева С.Н., Мамедбейли С.Д., Мамедбейли И.А. Частотная зависимость проводимости монокристаллов TlGaSe<sub>2</sub> // 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 TlInS<sub>2</sub> // ФТТ. 1996. Т. 38. № 1. С. 14 – 18.
- [9]. Мустафаева С.Н. Частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов слоистых монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> // ФТТ. 2004. Т. 46. № 6. С. 979 – 981.
- [10]. Мустафаева С.Н. Частотно-зависимые диэлектрические коэффициенты интеркалированных ионами лития монокристаллов TlGaS<sub>2</sub> // 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 TlGaSe<sub>2</sub> // ФТП. 1996. Т. 30. № 12. С. 2154 – 2158.
- [12]. Мустафаева С.Н., Гасанов А.И. Релаксационные явления в монокристаллах TlGa<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>Se<sub>2</sub> // ФТТ. 2004. Т. 46. № 11. С. 1937 – 1941.
- [13]. Hekmat-Shoar M., Mustafaeva S.N., Mehdizadeh R.N. Polarization mechanism of TlInSe<sub>2</sub> <Li<sup>+</sup>> 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<sup>III</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup> // Неорганические материалы. РАН. 1994. Т. 30. № 8. С. 1033 – 1036.
- [15]. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Рамазанзаде В.А. Модифицирование спектров фототока монокристаллов TlInS<sub>2</sub> 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 TlGaSe<sub>2</sub> // Неорганические материалы. РАН. 1997. Т. 33. № 7. С. 790 – 792.
- [17]. Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Гасанов Н.З. Экситонные характеристики интеркалированного монокристалла TlGaSe<sub>2</sub> // ФТП. 1998. Т. 32. № 2. С. 145 – 147.
- [18]. Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Гасанов Н.З. Экситонные характеристики кристаллов Tl<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>InS<sub>2</sub> // 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 TlInSe<sub>2</sub> <Li<sup>+</sup>> // Fizika. 2003. V. 9. № 3, 4. P. 62 – 64.
- [21]. Mustafaeva S.N. TlMeX<sub>2</sub><sup>6</sup> (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 TlInS<sub>2</sub> // 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<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> // ФТТ. 2005. Т. 47. № 2. С. 208 – 209.