

УДК 621.315.592

Особенности темновой проводимости селенида цинка

© В.Я. Дегода[¶], Г.П. Подуст

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко (физический факультет),
03680 Киев, Украина

(Получена 21 марта 2013 г. Принята к печати 1 апреля 2013 г.)

Экспериментально полученные вольт-амперные зависимости темновой проводимости монокристаллов селенида цинка имеют нелинейный характер. Среди возможных причин такого поведения вольт-амперных характеристик были рассмотрены контактно-инжекционные явления, эффект Пула–Френкеля. В результате исследования было установлено: 1) контакт монокристаллического *n*-ZnSe с металлическим In является омическим; 2) в области слабых полей вольт-амперная характеристика подчиняется закону Ома; 3) в области сильных полей темновая проводимость исследованных образцов определяется эффектом Пула–Френкеля. Также было выполнено дополнение теории Пула–Френкеля для разных потенциалов взаимодействия локального центра с носителем заряда.

1. Введение

Селенид цинка (ZnSe) относится к числу наиболее перспективных широкозонных материалов типа $A^{II}B^{VI}$ и неплохо изучен [1–4]. ZnSe находит широкое применение в создании приборов полупроводниковой электроники и систем отображения информации [5]. Это обусловлено в первую очередь тем, что за последнее десятилетие научились выращивать высококачественные монокристаллы достаточно больших размеров. Благодаря этому получило развитие еще одно перспективное направление применения монокристаллического ZnSe, связанное с его использованием в качестве детекторов ионизирующего излучения непрямого (сцинтилляторы) [5] и прямого преобразования энергии высокоэнергетического излучения в электрический ток [6,7].

Использование специально не легированного ZnSe в качестве полупроводникового детектора стало возможным лишь после развития технологий выращивания достаточно качественных монокристаллов с малыми концентрациями неконтролируемых примесей и большим удельным сопротивлением материала на уровне $\sim 10^{10}–10^{14}$ Ом·см. Необходимо отметить, что относительно высокое значение эффективного атомного номера $Z_{\text{эф}} = 32$ и ширины запрещенной зоны $E_g = 2.7$ эВ (при 300 К) делают селенид цинка перспективным материалом для создания рентгеновских детекторов, которые не требуют охлаждения [7].

Поэтому экспериментальные исследования темновой, фото- и рентгенопроводимости монокристаллов ZnSe при различных температурах получили приоритетное значение. Полученные в результате проведения таких исследований вольт-амперные характеристики (ВАХ) имеют нелинейный характер, причем ВАХ как темновой, так и фото- и рентгенопроводимости являются по разному нелинейными. Для изучения рентгенопроводимости необходимо понимать все процессы собственной (темновой) проводимости, поэтому эта работа посвяще-

на исследованию особенностей темновой проводимости монокристаллов ZnSe.

2. Методика эксперимента

Экспериментально исследовали специально не легированные монокристаллы ZnSe, которые выращивали после предварительной очистки шихты для получения кристаллов с минимальной концентрацией примесей и собственных структурных точечных дефектов, т.е. с максимальным удельным сопротивлением. Для исследования проводимости на монокристаллы резистивным методом напыляли индиевые электрические контакты, к которым подпаивали проводники. Выбранный индий в качестве контакта обеспечивал омичность контактов [8,9]. На один электрод подавалось постоянное стабилизированное напряжение от 0 до 1000 В, а другой заземлялся через наноамперметр постоянного тока. Наноамперметр позволял измерять величину тока от 1 до 10 пА с точностью 10%, от 10 до 100 пА с точностью 1% и от 100 пА до 1 мА с точностью менее 1%. Для всех значений тока проводимости выполнялось условие, что входной импеданс наноамперметра на несколько порядков меньше электрического сопротивления образца ZnSe. Наноамперметр входит в состав специально разработанного измерительного блока, который позволяет выбирать режим изменения напряжения: ступенчатый и монотонный, для которого можно плавно изменять напряжение с разной скоростью.

Для определения типа проводимости образцов использовался метод термоэдс. Один контакт был при комнатной температуре, а второй нагревали, и между контактами появлялось напряжение в несколько милливольт. Полярность термоэдс указывает на *n*-тип проводимости этих высокоомных образцов ZnSe. На этот тип проводимости указывают и другие работы [3,4,10,11].

Для всех образцов ZnSe измерить темновые ВАХ при температурах ниже комнатной невозможно за счет малости тока даже при высоких приложенных напряжениях.

[¶] E-mail: degoda@univ.kiev.ua

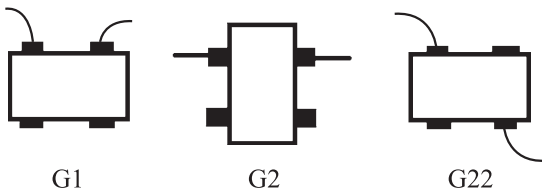


Рис. 1. Разные геометрии контактов для экспериментальных исследований.

Поэтому темновую проводимость исследовали при более высоких температурах (до 450 К). При исследованиях проводимости, образец помещали в криостат что позволяло использовать различные температурные режимы в диапазоне 8–500 К. Нагрев образца осуществлялся с помощью встроенной в криостат электрической печи мощностью до 800 Вт, а охлаждение осуществлялось с помощью жидкого азота или гелия.

Проводились комплексные экспериментальные исследования темновой, фото- и рентгенопроводимости (РП) при постоянном и переменном напряжении, рентгенолюминесценции (РЛ), термостимулированной проводимости (ТСП) и люминесценции (ТСЛ), фосфоресценции (Ф) и релаксации тока (РС), температурных зависимостей темновой, рентгенопроводимости и рентгенолюминесценции.

В работе использовались три варианта геометрии электрических контактов, которые схематически изображены на рис. 1. Во всех случаях контактные площадки имели прямоугольную форму 1×4 мм. Расстояние между контактами составляло: в геометрии G1 $d = 5$ мм, в геометрии G2 $d = 2.5$ мм (толщина образца), в геометрии G3 $d \approx 5.6$ мм.

Использование различных геометрий контактов позволило провести оценки концентрации свободных электронов и установить влияние поверхности на проводимость ZnSe.

Следует отметить, что для измерений фото- и рентгенопроводимости классическая геометрия контактов G2 не является удобной, а используется, как правило, геометрия G1, поскольку необходимо обеспечить тепловой контакт образца с медной подложкой криостата для проведения температурных исследований.

Для исследований ВАХ темновой и фотопроводимости в режиме переменного тока использовали источник переменного напряжения $U_{\max} = 300$ В. Образец помещался в специальную ячейку, находился в воздухе при комнатной температуре. Сигнал подавался на осциллограф и компьютер. Измеренные ВАХ темновой проводимости трех образцов монокристаллического селенида цинка при переменном токе показали, что образцы пропускают ток со сдвигом фазы на $\pi/2$ по отношению к напряжению. На осциллографе наблюдались классические фигуры Лиссажу (эллипсы). Фактически образцы ZnSe с электрическими контактами являются конденсаторами небольшой емкости ($C \approx 0.1$ пФ). Расчеты показали, что ток через такой конденсатор соизмерим с темновым

током образца, что приводит к необходимости разделять ток на две компоненты, но это не дает новой информации.

Экспериментальные данные обрабатывались на специально разработанном программном обеспечении.

3. Результаты экспериментальных исследований

3.1. Вольт-амперные зависимости темновой проводимости ZnSe

Во всех исследуемых образцах вольт-амперные характеристики темновой проводимости при различных температурах имеют сверхлинейный характер. Также сверхлинейный характер имеют и ВАХ рентгенопроводимости, но с другими показателями, которые существенно изменяются с температурой. На рис. 2 приведены характерные вольт-амперные зависимости темновой (i_D), фото- (i_{PC}) и рентгенопроводимости (i_{XRC}) одного сравнительно низкоомного образца монокристаллического селенида цинка при комнатной температуре. Причем величины токов i_{PC} и i_{XRC} могут превышать i_D на много порядков.

Но начальный участок для этих ВАХ остается линейным. ВАХ темновой проводимости образца монокристалла ZnSe с удельным сопротивлением $\rho \approx 10^{10}$ Ом·см, измеренная при комнатной температуре, приведена на рис. 3 (кривая 1). ВАХ темновой проводимости более высокоомного образца ZnSe при температуре 401 К приведена на рис. 4 (кривая 1). Темновая проводимость второго образца при комнатной температуре не превышает двух пикоампер при напряжении на электродах 1000 В. Обе зависимости имеют очень похожий сверхлинейный характер и хорошо аппроксимируются степенной функцией $i \propto U^\alpha$, где $\alpha = 1.12–1.14$.

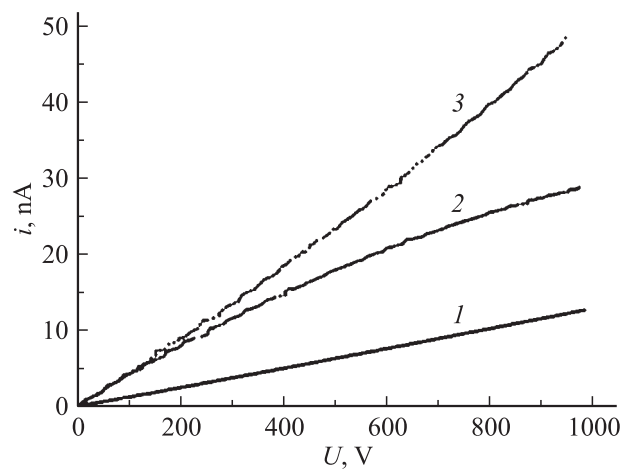


Рис. 2. ВАХ монокристалла ZnSe при $T = 295$ К: 1 — темновой проводимости, 2 — фотопроводимости ($\times 10^{-2}$), 3 — рентгенопроводимости ($\times 10^{-4}$).

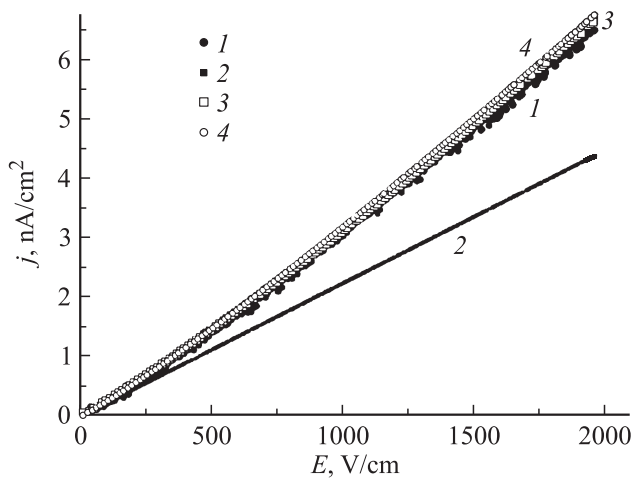


Рис. 3. ВАХ темновой проводимости первого образца ZnSe при $T = 295$ К: 1 — экспериментальные результаты, 2 — линейная зависимость (закон Ома), 3 — теоретически рассчитанная ВАХ Пула–Френкеля, 4 — аппроксимация степенной функцией с показателем $\alpha = 1.12$.

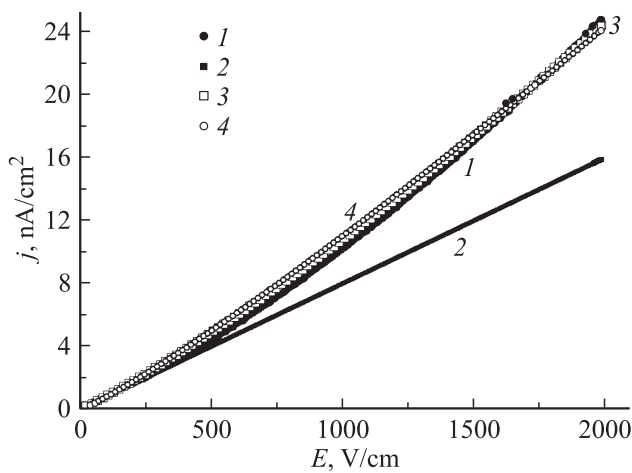


Рис. 4. ВАХ темновой проводимости второго образца ZnSe при $T = 401$ К: 1 — экспериментальные результаты, 2 — линейная зависимость (закон Ома), 3 — теоретически рассчитанная ВАХ Пула–Френкеля, 4 — аппроксимация степенной функцией с показателем $\alpha = 1.14$.

Сверхлинейный характер вольт-амперных характеристик полупроводниковых материалов ранее наблюдался в различных исследованиях [10–13]. В общем случае сверхлинейность ВАХ может быть объяснена несколькими факторами: контактными явлениями [14], инжекционными токами [15,16], эффектом Пула–Френкеля [16,17].

3.2. Омичность электрических контактов In–ZnSe

Для экспериментальной проверки омичности нансенных металлических контактов на монокристаллические образцы ZnSe были проведены измерения вольт-

амперных зависимостей темновой и фотопроводимости при трех разных геометриях контактов (рис. 1) и при разной полярности внешнего напряжения.

Согласно литературе, омический контакт на полупроводнике n -типа образуется, если выполняется условие $\varphi_m < \varphi_s$ [8], т.е. когда концентрация электронов в металле на уровне зоны проводимости равна или несколько больше концентрации свободных электронов в полупроводнике. В этом случае происходит обогащение приконтактной области полупроводника основными носителями. Это означает, что сопротивление контакта определяется нейтральным слоем полупроводника и, следовательно, не зависит ни от величины, ни от полярности приложенного напряжения [14].

Экспериментально измеренные ВАХ темновой и фотопроводимости при любой геометрии электрических контактов не изменялись при изменении полярности. Причем ВАХ темновой проводимости во всех геометриях имели линейный начальный участок (0–100 В), что также подтверждает омичность электрических контактов. Для различных геометрий измерений наблюдали сходство кривых ВАХ при одинаковых напряженностях поля в образце.

Исследование ВАХ нескольких образцов монокристаллов ZnSe при различных вариантах расположения электрических контактов показало, что характер зависимостей тока темновой проводимости от напряженности внешнего поля не изменяется при изменении геометрии контактов, меняется только величина тока с постоянным коэффициентом. Это означает, что можно определить коэффициенты подобия геометрий (g_i), и позволяет экспериментальные данные, полученные при более удобных условиях регистрации, использовать для определения темновой концентрации свободных носителей и оценки концентрации генерируемых носителей при фото- и рентгеновском возбуждении.

Для полупроводника n -типа для классической геометрии омических электрических контактов ($G2$ на рис. 1) будет справедливым выражение

$$N^- = \frac{i}{e\mu^-U} \frac{d}{S} = \frac{i_{G2}}{e\mu^-Ug_2} = \frac{i_{G1}}{e\mu^-Ug_1} = \frac{i_{G3}}{e\mu^-Ug_3},$$

где N^- — концентрация свободных электронов, μ^- — их подвижность, U — приложенное напряжение, i — величина тока проводимости, определяемая из начального линейного участка ВАХ темновой проводимости, $g = S/d$ — отношение площади контакта к расстоянию между ними. Поскольку экспериментально полученные ВАХ темновой проводимости сходны между собой, для параметров g_1 и g_2 выполняется условие $g_1/g_2 = i_{G1}/i_{G2}$. Из экспериментальных данных определено, что $g_1 = 0.46g_2$, тогда для темновой концентрации свободных электронов имеем следующее соотношение:

$$N^- = \frac{i_{G1}}{e\mu^-Ug_2 \cdot 0.46}. \tag{1}$$

Этим методом были определены темновые концентрации свободных электронов для двух образцов: $N_1^- = 1.9 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре для образца, ВАХ которого приведена на рис. 3, и $N_2^- = 1.5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ при $T = 401 \text{ К}$ для образца, ВАХ которого приведена на рис. 4.

Отсутствие изменения характера ВАХ темновой проводимости при изменении геометрии контактов свидетельствует о том, что влияние поверхностных состояний на характер проводимости настолько незначительно, что им можно пренебречь.

3.3. Температурные зависимости темновой проводимости

Нелегированные кристаллы ZnSe высокого оптического качества имеют низкую темновую проводимость, обусловленную термоактивационной делокализацией электронов с глубоких уровней. На рис. 5 приведены характерные температурные зависимости темновой проводимости четырех различных монокристаллических образцов ZnSe при приложенном напряжении $U_0 = 165 \text{ В}$. Энергия активации темновой проводимости определялась из наклона температурной зависимости проводимости в координатах $\ln(i)$ от обратной температуры. Получены следующие значения: $E_t = 0.85 \text{ эВ}$ для первого образца (рис. 5, кривая 1); $E_t = 0.84 \text{ эВ}$ для второго образца (рис. 5, кривая 2); $E_t = 1.3 \text{ эВ}$ для третьего образца (рис. 5, кривая 3); $E_t = 0.62 \text{ эВ}$ для четвертого образца (рис. 5, кривая 4).

Были детально исследованы температурные зависимости темновой проводимости двух сравнительно низкоомных образцов монокристаллического ZnSe при различных приложенных напряжениях 50–800 В. Эти исследования показали, что наблюдается незначительное уменьшение (в пределах погрешности) энергии активации при увеличении приложенного напряжения.

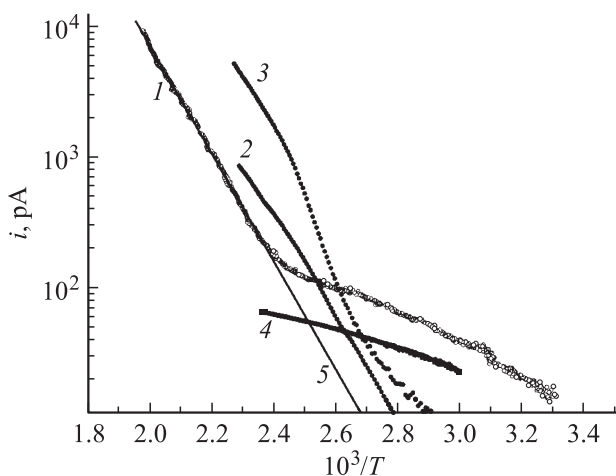


Рис. 5. Температурные зависимости темновой проводимости четырех разных образцов монокристаллов ZnSe при приложенном напряжении $U_0 = 165 \text{ В}$ (1–4), 5 — аппроксимационная зависимость $y = (3 \cdot 10^{12}) \exp[-0.85 \text{ эВ}/(kT)]$.

Близкие к полученным значениям энергии активации наблюдаются в ZnSe и при других исследованиях [4,6] и согласуются с данными ТСП и ТСП.

Для одного из образцов ZnSe (кривая 1 на рис. 5) на температурной зависимости темновой проводимости наблюдается термическое опустошение более мелкого уровня, чем $E_t = 0.85 \text{ эВ}$. Это означает, что уровень $E_t = 0.85 \text{ эВ}$ при низких температурах полностью заполнен электронами, а экспоненциальный рост проводимости при $T > 415 \text{ К}$ определяется вероятностью делокализации электронов с этого глубокого уровня. Для донорного полупроводника, с концентрацией глубоких уровней v_i (которые обеспечивают темновую проводимость), концентрация свободных электронов в зоне проводимости определяется:

$$N^- = \sqrt{\frac{w_{i0} v_i}{\sigma_i \mu^-}} \exp\left(-\frac{E_i}{2kT}\right) = \sqrt{N_c v_i} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (2)$$

эффективной плотностью уровней в зоне проводимости N_c и концентрацией глубоких уровней v_i . Это будет справедливо и в нашем случае, когда при $T > 415 \text{ К}$ начинает опустошаться глубокий уровень $E_i = 0.85 \text{ эВ}$ (рис. 5, кривая 1). При этих температурах экспериментально полученный ток проводимости при $U_0 = 165 \text{ В}$ аппроксимируется:

$$i_D (\text{пА}) = 3 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{0.85 \text{ эВ}}{kT}\right).$$

Пренебрегая степенной зависимостью подвижности электронов (μ^-) и эффектом Пула-Френкеля и определяя N^- из уравнения (1), можно оценить концентрацию этих уровней (v_i). Наличие незаполненных мелких уровней в этом образце ZnSe означает, что уровень Ферми (E_F) находится вблизи последнего заполненного уровня, который начинает опустошаться:

$$\begin{aligned} & \sqrt{N_c v_i} \exp(-(E_c - E_F)/kT) \\ &= \left(3 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{0.85 \text{ эВ}}{kT}\right)\right) / (e \mu U g_2 0.46). \end{aligned}$$

Используя экспериментальные данные и рассчитывая N_c по классической формуле [18], получаем для уровня $E_i = 0.85 \text{ эВ}$ порядок величины $v_i \approx 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Оценить концентрации центров для других образцов ZnSe этим методом невозможно, поскольку остается неизвестным начальный уровень заполнения глубокой ловушки. Но из того, что другие характеристики высокоомных монокристаллических образцов близки (спектры рентгенолюминесценции и их интенсивности, близкие по интенсивности кривые ТСП и ТСП, близкие ВАХ рентгенопроводимости), можно считать, что концентрации глубоких ловушек в этих материалах отличаются не более чем на один-два порядка и этому значению соответствуют концентрации неконтролируемых мелких доноров.

Таким образом, высокоомные монокристаллы ZnSe имеют мелкие доноры, о чем свидетельствуют кривые ТСЛ и ТСП в области 8–200 К, электроны из которых переходят на глубокие ловушки: 0.65, 0.72, 0.84, 0.98 эВ, последовательно их заполняя. Именно термическая делокализация электронов с глубоких центров и обуславливает темновую проводимость ZnSe. Увеличение концентрации мелких доноров в монокристаллах приводит к полному заполнению глубоких уровней, и локальный уровень, который обуславливает темновую проводимость, становится более мелким.

4. Анализ нелинейности ВАХ темновой проводимости

4.1. ВАХ полупроводника с омическими контактами

Поскольку электрические контакты на образцах монокристаллического *n*-ZnSe являются омическими, проанализируем явление темновой проводимости полупроводника для простой модели: рассмотрим контакт металл–невырожденный полупроводник *n*-типа, который содержит мелкие доноры и акцепторы (все доноры находятся выше уровня Ферми, а все акцепторы — ниже уровня Ферми хотя бы на несколько kT). Тогда можно считать, что все донорные уровни полностью ионизированы. Для стационарного случая ($j = \text{const}$) имеем систему уравнений [19]:

$$\begin{cases} j = -en\mu \frac{d\varphi}{dx} + \mu kT \frac{dn}{dx}, \\ \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (n - n_0), \end{cases} \quad (3)$$

где n — концентрация электронов в образце, которая изменяется от концентрации электронов на границе металл–полупроводник (n_k) до равновесной концентрации электронов внутри полупроводника (n_0).

Пусть контакт расположен в $x = 0$, тогда граничные условия имеют вид: $x = 0$: $\varphi = 0$, $n = n_k$ и $x = \infty$: $\varphi = U_k + U$, $n = n_0$.

Если $n_k \geq n_0$, то в приконтактной области образуется обогащенный электронами слой и соответственно объемный заряд. В полупроводнике возникает пространственный заряд и дополнительное электрическое поле, которое мешает инжекции электронов из контакта в полупроводник. Для нахождения ВАХ исключаем из уравнений (3) концентрацию электронов $n(x)$ и получаем для определения электрического поля $E(x)$ нелинейное уравнение 2-го порядка:

$$\frac{d^2E}{dx^2} + \frac{e}{kT} E \frac{dE}{dx} - \frac{4\pi\sigma_0}{\varepsilon\mu} \frac{e}{kT} E + \frac{4\pi j}{\varepsilon\mu} \frac{e}{kT} = 0, \quad (4)$$

где $\sigma_0 = \varepsilon\mu n_0$ — проводимость внутри полупроводника при отсутствии инжекции. Первое слагаемое в (4) — ток диффузии, которым можно пренебречь по сравнению

с током дрейфа. Мотт и Герни предложили следующий критерий бездиффузионности [18]:

$$\frac{dE}{dx} \propto \frac{E(x)}{d}, \quad E(x) \approx \frac{U}{d}, \quad U \gg \frac{kT}{e}. \quad (5)$$

Учитывая (5) и для удобства вводя безразмерные величины $x_1 = 4\pi\sigma_0 en_0/\varepsilon j$, $E_1 = \frac{\sigma_0}{j} E$, получаем уравнение (4) в виде

$$E_1 \frac{dE_1}{dx} - E_1 + 1 = 0. \quad (6)$$

С граничными условиями при $x_1 = 0$ должно быть $E_1(0) = n_0/n_k$.

Решая (6) относительно $E_1(x)$ и находя падение напряжения в толщине полупроводника x_1 , получаем уравнение ВАХ в параметрической форме. Для перехода к размерным величинам удобно рассмотреть отдельно случаи слабых и сильных токов [19]. Если токи настолько малы, что внутри полупроводника выполняется условие $|x_1| \gg 1$, то уравнение ВАХ принимает вид

$$E = \frac{j}{\sigma_0}. \quad (7)$$

Таким образом, для случая слабых токов имеем выполнение закона Ома, а электропроводность определяется σ_0 при отсутствии инжекции носителей из контактов.

Действительно, в экспериментальных исследованиях наблюдаются линейные зависимости ВАХ при полях до $E \approx 250$ В/см (рис. 3, 4), что подтверждает справедливость использованных предположений для малых токов и отсутствие инжекции электронов.

4.2. Влияние инжекционных токов на ВАХ

В случае сильных токов плотность j стационарного тока определяется условием, что падение напряжения внутри образца, обусловленное пространственным зарядом, уравновешивается внешним напряжением U (закон Мотта) [14]:

$$j = \frac{9}{8} \frac{\sigma_0 \tau \mu U^2}{d^3}, \quad (8)$$

где $\tau = \varepsilon/4\pi\sigma_0$ — время релаксации, d — длина образца в направлении протекания тока. В этом случае зависимость тока от приложенного напряжения будет описываться квадратичной функцией $i \propto U^2$, а после выключения внешнего напряжения ток не исчезает за счет образованного объемного заряда, а постепенно релаксирует к нулю.

Анализ ВАХ, полученных при исследовании наших образцов монокристалла ZnSe, показывает, что зависимость темнового тока от приложенного внешнего напряжения неплохо аппроксимируется степенной функцией $i \propto U^\alpha$, где $\alpha = 1.12–1.14$ (рис. 3, кривая 4, рис. 4, кривая 4), но при выключении внешнего поля темновой ток мгновенно падает до нуля.

При температурах ниже комнатной для всех образцов ZnSe становится невозможной регистрация темнового тока. Это означает, что сверхлинейность ВАХ не связана с инжекцией носителей заряда из электрических контактов. Если сверхлинейность ВАХ темновой проводимости в ZnSe была бы обусловлена инжекционными токами, то все высокоомные образцы имели бы практически одинаковую темновую проводимость.

4.3. Эффект Пула–Френкеля в ZnSe

Сверхлинейность ВАХ в ZnSe, наверное, обусловлена эффектом Пула–Френкеля (ЭПФ) [15,16]. ЭПФ является одним из эффектов, проявляющихся в полупроводниках в сильных электрических полях. Он заключается в снижении энергии делокализации носителей с локальных уровней электрическим полем ($E = U/d$), т.е. приводит к увеличению вероятности делокализации электронов с глубоких уровней. А это в свою очередь приводит к увеличению концентрации носителей тока в полупроводниках за счет уменьшения времени жизни носителей заряда в локализованных на ловушках состояниях. ВАХ при наличии эффекта Пула–Френкеля для кулоновского потенциала ловушки имеет вид [15]

$$I = e\mu n_0 \frac{U}{d} \exp\left(\beta \sqrt{\frac{U}{d}}\right), \quad (9)$$

где $\beta = \frac{\sqrt{e^3}}{kT\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0}}$ — коэффициент Пула–Френкеля, который не зависит от природы ловушки, а обусловлен только температурой и диэлектрической проницаемостью полупроводника. Величина, на которую уменьшается барьер под действием поля, равна

$$\Delta E_t = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{U}{d}} = \sqrt{\frac{e^3 E}{\pi\epsilon\epsilon_0}}. \quad (10)$$

Следует отметить, что уменьшение высоты барьера ΔE_t для классического случая кулоновского потенциала не зависит от глубины ловушки, а определяется только параметрами кулоновского взаимодействия. Это приводит к тому, что вероятности термической делокализации для всех ловушек изменяются одинаково.

Эффект Пула–Френкеля принято рассматривать для потенциальной кривой взаимодействия ловушек со свободными носителями кулоновского типа. Но в реальных кристаллах зачастую эти кривые имеют более сложный характер. Поэтому мы рассмотрели эффект Пула–Френкеля для пяти различных типов потенциалов:

$$\begin{aligned} 1) \quad \varphi_1(r) &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{r}, & 2) \quad \varphi_2(r) &= -E_t \left(\frac{a_2}{r}\right)^2, \\ 3) \quad \varphi_3(r) &= E_t \exp\left(-\frac{r}{a_3}\right), & 4) \quad \varphi_4(r) &= E_t \exp\left(-\frac{r^2}{a_4^2}\right), \\ 5) \quad \varphi_5(r) &= -E_t \left(\frac{a_5^2}{a_5^2 + r^2}\right). \end{aligned}$$

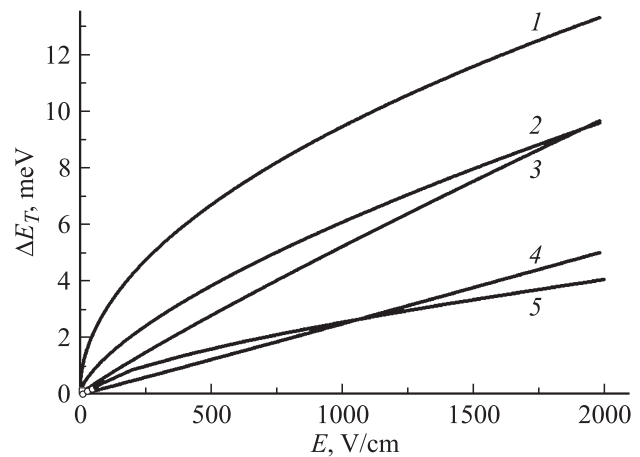


Рис. 6. Зависимость изменения энергии делокализации носителей с локальных уровней от величины приложенного поля в монокристалле ZnSe с $\epsilon = 8.1$, $E_t = 0.65$ эВ, $a_i = 0.5$ нм для разных потенциалов взаимодействия электронов с локальным центром: 1 — $\varphi_1(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{r} - eEr$, 2 — $\varphi_2(r) = -E_t \left(\frac{a_2}{r}\right)^2 - eEr$, 3 — $\varphi_3(r) = -E_t \exp\left(-\frac{r}{a_3}\right) - eEr$, 4 — $\varphi_4(r) = -E_t \exp\left(-\frac{r^2}{a_4^2}\right) - eEr$, 5 — $\varphi_5(r) = -E_t \frac{a_5^2}{a_5^2 + r^2} - eEr$.

Для расчета некулоновских потенциалов необходимо ввести значение радиуса локализации электрона на ловушке a_i , который по порядку величины сопоставим с постоянной кристаллической решетки.

Для классического потенциала φ_1 уменьшение барьера определяется (10) и приведено на рис. 6 (кривая 1).

Для второго потенциала взаимодействия центра с электроном, который описывается квадратичной гиперболой φ_2 , изменение энергии активации электрона с ловушки будет

$$\Delta E_t = \frac{3}{\sqrt[3]{4}} \sqrt[3]{E_t (eEa_2)^2} \quad (11)$$

и приведено на рис. 6 (кривая 2).

Для экспоненциальной зависимости потенциальной энергии взаимодействия электрона с ловушкой φ_3 уменьшение энергии активации от величины поля будет определяться:

$$\Delta E_t = eEa_3 \left(1 + \ln \frac{E_t}{eEa_3}\right). \quad (12)$$

Полученная зависимость еще ближе к линейной зависимости (рис. 6, кривая 3). Но по величине уменьшения высоты барьера при экспоненциальном потенциале имеем почти вдвое меньшие изменения, чем при кулоновском. Это обусловлено тем, что экспоненциальный потенциал более короткодействующий, чем кулоновский.

Для случая потенциала локального точечного центра в виде гауссиана φ_4 получить точное аналитическое выражение для уменьшения энергии активации невозможно. Применяя определенные приближения, имеем для

величины уменьшения высоты потенциального барьера:

$$\Delta E_t = eEa_4 \left[\sqrt{\ln\left(\frac{6E_t}{eEa_4}\right)} + 1 / \sqrt{\ln\left(\frac{6E_t}{eEa_4}\right)} \right] \\ \approx eEa_4 \sqrt{\ln\left(\frac{6E_t}{eEa_4}\right)}, \quad (13)$$

поскольку второе слагаемое в квадратных скобках значительно меньше первого слагаемого. Эта зависимость приведена на рис. 6 (кривая 4).

Для потенциала ϕ_5 имеем экстремум, который определяется из уравнения

$$\frac{2r}{(a_5^2 + r^2)^2} = \frac{eE}{a_5^2 E_t},$$

которое не имеет аналитического решения. Поэтому зависимость $\Delta E_t(E)$ была получена графическим методом и приведена на рис. 6 (кривая 5).

Проведенные расчеты эффекта Пула–Френкеля для разных потенциалов взаимодействия локального центра с носителем заряда показывают, что уменьшение короткодействия потенциала приводит к уменьшению влияния внешнего электрического поля на величину термической делокализации носителя из ловушки. Фактически наблюдается уменьшение коэффициента Пула–Френкеля, но характер зависимости от величины поля приближается к линейной. Также выявлено существенное влияние на ΔE_t радиуса локализации электрона на ловушке. Для всех видов потенциалов установлено, что чем большее значение имеет величина a_i , тем большее влияние внешнее электрическое поле оказывает на величину термической делокализации носителя из ловушки. Необходимо отметить, что в этом рассмотрении не учитывались туннельные переходы электрона с локального центра в зону проводимости.

На рис. 2 (кривая 3) и рис. 3 (кривая 3) показаны теоретические вольт-амперные характеристики, рассчитанные по теории Пула–Френкеля для кулоновского потенциала взаимодействия электрона с локальным центром. Как видно, они хорошо совпадают с экспериментально измеренными ВАХ. Кроме того, высоковольтные участки ($E > 250$ В/см) экспериментальных кривых ВАХ в координатах $\lg(j/E)$ от $E^{1/2}$ являются прямыми линиями, что подтверждает наличие эффекта Пула–Френкеля. Следует отметить, что теоретические зависимости ВАХ с учетом ЭПФ хорошо аппроксимируются степенной функцией $i \propto U^\alpha$, где $\alpha = 1.12–1.14$.

Таким образом, нелинейности ВАХ темновой проводимости в монокристаллах ZnSe определяются эффектом Пула–Френкеля.

5. Заключение

Общий характер вольт-амперных зависимостей высокоомных монокристаллов селенида цинка является нелинейным, но начальные участки остаются линейными.

Экспериментально установлено, что электрические контакты из металлического индия на монокристаллическом селениде цинка являются омическими: ток проводимости для различных геометрий электрических контактов не зависит от полярности приложенного напряжения и обратно пропорционален расстоянию между контактами.

Из сходства ВАХ темновой проводимости высокоомных образцов монокристаллического ZnSe, измеренных при разных геометриях электрических контактов, были определены концентрации свободных носителей заряда, которые обуславливают темновую проводимость.

Анализ вольт-амперных характеристик темновой проводимости монокристаллов ZnSe показал, что сверхлинейность ВАХ не связана с инжекцией носителей заряда из электрических контактов.

Сверхлинейность ВАХ темновой проводимости в монокристаллах ZnSe определяется эффектом Пула–Френкеля.

Проделано дополнение теории Пула–Френкеля для разных потенциалов взаимодействия локального центра с носителем заряда, которое показало, что уменьшение короткодействия потенциала приводит к уменьшению влияния внешнего электрического поля на величину термической делокализации носителя с ловушки, а увеличение радиуса локализации электрона на ловушке, наоборот, приводит к увеличению влияния поля. Похожие зависимости $\Delta E_t(E)$ не позволили из полученных экспериментальных результатов установить характер потенциала взаимодействия электрона с локальным центром, который обуславливает темновую проводимость высокоомных образцов ZnSe.

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкман. *Физика соединений A^{II}B^{VI}* (М., Наука, 1986).
- [2] В.Я. Дегода, А.А. Софиевко. *ФТП*, **44** (5), 594 (2010).
- [3] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, Штиинца, 1984).
- [4] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков. *Селенид цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1992).
- [5] Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурасас, Л.П. Гальчинецкий, Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. *Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе* (Киев, Наук. думка, 1998).
- [6] М.С. Бродин, В.Я. Дегода, Б.В. Кожушко, А.О. Софиевко. *Сенсор. электрон. и микросистем. технологии*, **2** (8), 25 (2011).
- [7] А.О. Sofiienko, V.Y. Degoda. *Radiation Measurements*, **47**, 27 (2012).
- [8] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. *ФТП*, **41** (11), 1281 (2007).
- [9] В.С. Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов* (К., Наук. думка, 1981).
- [10] G.B. Strinifellow, R.H. Bube. *Phys. Rev.*, **171** (3), 903 (1968).
- [11] E. Tournie, C. Morhain. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (10), 1356 (1996).

- [12] S. Darwishy, A.S. Riady, H.S. Soliman. *Semicond. Sci. Technol.*, **11** (1), 96 (1996).
- [13] V. Hu, G. Karczewski, H. Luo, N. Samarth, J.K. Furdyna. *Phys. Rev. B*, **47** (15), 9641 (1993).
- [14] В.И. Стриха. *Контактные явления в полупроводниках* (Киев, Выща школа, 1982).
- [15] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973). [Пер. с англ.: М.А. Lampert, P. Mark. *Current injection in solids* (N.Y.–London, Academic Press, 1970)].
- [16] Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев, Г.А. Касимова. *ФТП*, **25** (11), 1877 (1991).
- [17] А.М. Козлов, В.В. Рыльков. *ФТП*, **31** (7), 777 (1997).
- [18] А.Н. Зюганов, С.В. Свечников. *Инжекционно-контактные явления в полупроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).
- [19] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор Т.А. Полянская

Specifics of zinc selenide dark conductivity

V.Ya. Degoda, G.P. Podust

Taras Shevchenko Kyiv National University
(Physics Department),
03680 Kyiv, Ukraine

Abstract The experimental current-voltage dependencies of the dark conductivity of ZnSe single crystals are nonlinear. Among the possible causes of such CVC behavior were considered contact phenomena, injection currents and the Poole–Frenkel effect. The study established that: 1) contact of monocrystalline *n*-ZnSe with metal In is ohmic; 2) CVC obeys Ohm's law in weak fields; 3) strong-field dark conductivity of the samples is determined by the Poole–Frenkel effect. Moreover the Poole–Frenkel theory addition was performed for different interaction potentials of local center with carriers.