

Анизотропия проводимости и локализации носителей заряда в монокристаллах TlInTe_2

© Ф.Н. Абдуллаев, Т.Г. Керимова, Н.А. Абдуллаев

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: farhad@azintex.com

(Поступила в Редакцию 1 октября 2004 г.)

Проанализированы температурные зависимости удельного сопротивления цепочечного полупроводника TlInTe_2 в направлении цепочек и перпендикулярно им. Показано, что в рассмотренном температурном интервале на обеих зависимостях можно выделить два участка: в высокотемпературной области доминирует проводимость термовозбужденных примесных носителей заряда по разрешенной зоне, а в более низкой области температур проводимость осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. Определена энергия активации примесной проводимости. Оценены радиусы локализации и плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, разброс по энергии этих состояний, средние расстояния прыжков носителей заряда при различных температурах.

1. Введение

Монокристаллы TlInTe_2 являются полупроводниками p -типа, интенсивно изучаемыми в связи с перспективами их практического применения. В частности, на основе TlInTe_2 и его структурного аналога TlInSe_2 созданы малоинерционные фоторезисторы, детекторы рентгеновского излучения. Теоретический интерес к монокристаллам TlInTe_2 обусловлен особенностями их кристаллического строения. Монокристаллы TlInTe_2 относятся к кристаллам с цепочечной кристаллической структурой, что стимулирует исследования с целью обнаружения в них физических явлений, свойственных низкоразмерным системам.

Монокристаллы TlInTe_2 (как и его структурные аналоги TlInSe_2 и TlGaTe_2) кристаллизуются в объемно центрированной решетке тетрагональной сингонии и относятся к пространственной группе $D_{4h}^{18}-14mcm$ кристаллов с анизотропной кристаллической решеткой типа TlSe [1]. Ионы индия образуют цепочки In-Te , вытянутые вдоль тетрагональной оси c кристалла. Эти цепочки связаны между собой посредством одновалентных ионов таллия. Одновалентные ионы таллия находятся в тетраэдрическом окружении из атомов Te . Анизотропная кристаллическая структура приводит к анизотропии сил связи в кристалле, что, естественно, обуславливает анизотропию физических свойств.

Электрические свойства монокристаллов TlInTe_2 изучены недостаточно. В работе [2] приведены результаты исследований электропроводности и эффекта Холла в TlInTe_2 при температурах выше комнатных. Полученные данные хорошо согласуются с результатами расчета зонной структуры монокристаллов TlInTe_2 [3], из которых следует, что указанное соединение непрямозонное, прямой переход является запрещенным согласно правилам отбора. Численные значения минимальных прямых и непрямых энергетических зазоров составляют 1.16

и 0.65 eV, соответственно. В настоящей работе приведены результаты изучения процессов переноса заряда в цепочечном полупроводнике TlInTe_2 при низких температурах.

2. Особенности электропроводности в TlInTe_2

Измерения удельного сопротивления проводились на постоянном токе четырехзондовым комбинационным методом [4] в двух направлениях — параллельном ρ_{\parallel} и перпендикулярном ρ_{\perp} тетрагональной оси c кристалла (направлению цепочек) — в температурном интервале 80–300 К. Образцы для измерений приготавливались в форме прямоугольных пластин толщиной 0.25–0.5 мм с цепочками, расположенными в плоскости пластин. Индиевые контакты, их размеры и расположение удовлетворяли требованиям [4]. Напряженность приложенного электрического поля ($E = 10^2-10^3$ V/cm) соответствовала омической области вольт-амперной характеристики.

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллов TlInTe_2 вдоль тетрагональной оси c (кривая 1) и перпендикулярно ей (кривая 2), представленные в координатах Аррениуса. Характерным для обеих зависимостей $\rho(T)$ является наличие двух участков изменения удельного сопротивления с понижением температуры. В области относительно высоких температур ($120 < T < 300$ К) наблюдается экспоненциальное возрастание $\rho_{\parallel}(T)$ и $\rho_{\perp}(T)$ с понижением температуры. В этой области температур доминирует проводимость термовозбужденных примесных носителей заряда в разрешенной зоне. Уменьшение температуры сопровождается быстрым убыванием концентрации примесных носителей заряда (это так называемая область вымораживания примесных носителей заряда). Полученная энергия активации примесных

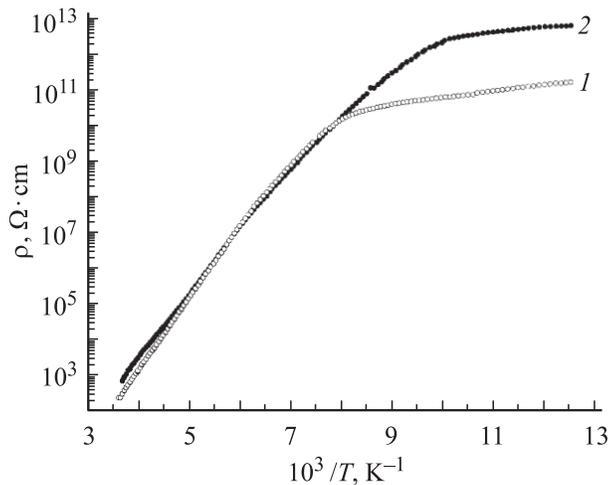


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллов $TlInTe_2$ вдоль тетрагональной оси c (1) и перпендикулярно ей (2).

носителей заряда примерно равна 0.35 eV для $\rho_{\parallel}(T)$ и 0.34 eV для $\rho_{\perp}(T)$, что неплохо согласуется с данными работы [2]. Согласно [2], из результатов высокотемпературных ($T > 300\text{ K}$) исследований электропроводности $TlInTe_2$ следует, что энергия активации акцепторов равна 0.25 eV , а соответствующее значение энергии активации акцепторов, определенное по данным измерений эффекта Холла, равно 0.28 eV . Следует также отметить, что при уменьшении температуры всего в 3 раза (от 300 до 100 K) удельное сопротивление монокристаллов в обоих направлениях возрастает почти на восемь порядков величины (от $10^3\text{--}10^4$ до $10^{11}\text{--}10^{12}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$). Это делает перспективным использование исследованных монокристаллов в качестве чувствительных датчиков температуры или в системах высокоточного контроля и стабилизации температуры.

Как видно из рис. 1, в температурном интервале $120 < T < 300\text{ K}$ $\rho_{\parallel} \simeq \rho_{\perp}$. Это соответствует представлениям о слабой анизотропии эффективных масс носителей заряда в монокристаллах $TlInTe_2$, вытекающим из расчетов зонной структуры этих кристаллов [3]. Однако с дальнейшим понижением температуры (при $T < 120\text{ K}$) удельное сопротивление перпендикулярно цепочкам значительно превосходит удельное сопротивление вдоль цепочек. Проводимость в направлении сильной связи существенно превышает проводимость в направлении слабой связи. Аналогичный результат был получен ранее как для слоистого $InSe$ [5] и изоструктурного $TlInTe_2$ цепочечного полупроводника $TlSe$ [6], так и для многих других анизотропных кристаллов. Такая анизотропия проводимости, не соответствующая анизотропии эффективных масс носителей заряда, объяснялась с учетом реальной кристаллической структуры указанных выше кристаллов наличием дефектов и дислокаций, характерных для кристаллов со слабой связью.

Особый интерес представляет низкотемпературная область электропроводности ($T < 140\text{ K}$). Как видно из рис. 1, это область непрерывного уменьшения энергии активации проводимости. Температурные зависимости $\rho_{\parallel}(T)$ и $\rho_{\perp}(T)$ в этой области температур представлены на рис. 2 в координатах Мотта. Очевидно, что экспериментальные точки хорошо спрямляются в приведенных координатах. Это позволяет предположить, что в указанной области температур перенос заряда вдоль цепочек и перпендикулярно им в монокристаллах $TlInTe_2$ осуществляется посредством прыжковой проводимости носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. В этом случае электропроводность описывается известным соотношением Мотта [7]

$$\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}, \quad T_0 = \beta/k g(\mu) a^3. \quad (1)$$

Здесь $g(\mu)$ — плотность локализованных состояний на уровне Ферми, a — радиус близких к уровню Ферми локализованных состояний, k — постоянная Больцмана, β — число, зависящее от размерности задачи.

По-видимому, быстрое вымораживание примесных носителей заряда в разрешенной зоне при понижении температуры приводит к тому, что наступает момент, когда наибольшую роль в электропроводности начинают играть прыжки носителей заряда по отдельным примесным состояниям без активации в разрешенную зону. Конечно, прыжковому механизму проводимости присуща чрезвычайно малая подвижность, поскольку прыжки носителей заряда осуществляются по слабым перекрытиям хвостовых частей волновых функций соседних акцепторов. Однако прыжковая проводимость превосходит зонную, так как в прыжковой проводимости могут принимать участие все находящиеся на акцепторах дырки, а в зонной — только экспоненциально малое число дырок валентной зоны.

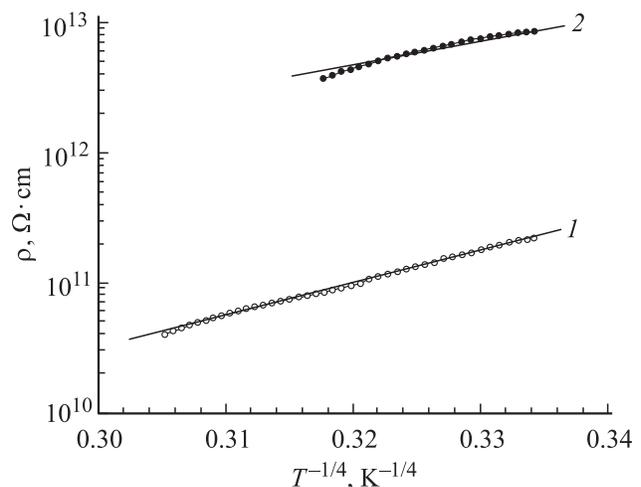


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллов $TlInTe_2$ в координатах Мотта ($80 < T < 120\text{ K}$). Обозначения кривых те же, что на рис. 1.

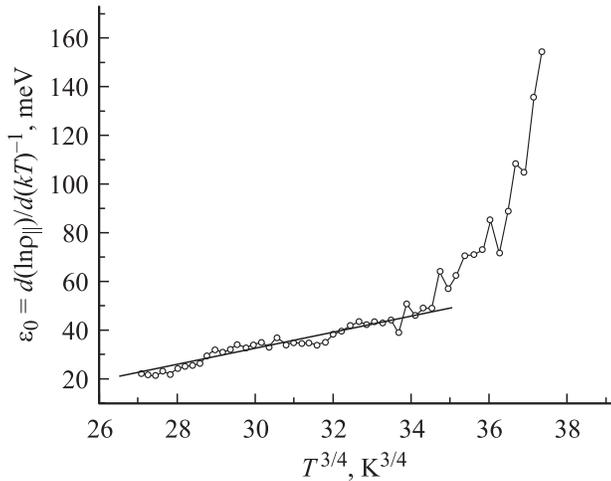


Рис. 3. Температурная зависимость энергии активации $\varepsilon_{\parallel} = d(\ln \rho_{\parallel})/d(kT)^{-1}$ в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка при переносе заряда вдоль тетрагональной оси c .

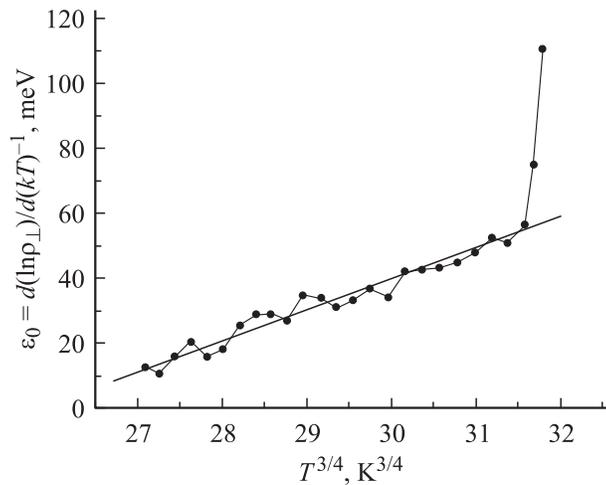


Рис. 4. Температурная зависимость энергии активации $\varepsilon_{\perp} = d(\ln \rho_{\perp})/d(kT)^{-1}$ в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка при переносе заряда перпендикулярно тетрагональной оси c .

Электропроводность, следующую закону Мотта (1), называют также электропроводностью с монотонно убывающей энергией активации $\varepsilon_0(T)$. Согласно [8], температурная зависимость энергии активации описывается соотношением

$$\varepsilon_0(T) = \frac{(kT)^{3/4}}{[g(\mu)a^3]^{1/4}}. \quad (2)$$

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости энергии активации $\varepsilon_0(T)$, экспериментально определенные как производные $\frac{d(\ln \rho)}{d(kT)^{-1}}$ в области прыжковой проводимости при заданной температуре T . Как видно, действительно, в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка с понижением температуры

происходит монотонное уменьшение энергии активации, а сами зависимости $\varepsilon_0(T^{3/4})$ хорошо экстраполируются прямыми.

Вернемся к рис. 2. По наклону прямой $\lg \rho_{\parallel}(T^{-1/4})$ определена величина $T_0 = 1.06 \cdot 10^7$ К для электропроводности вдоль цепочек TlInTe_2 . Приняв $\beta = 21$ [8], а радиус локализованных состояний равным характерному радиусу связанного кулоновского состояния в кристаллах группы $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ ($a_1 = 20$ Å) [9], можно оценить плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в монокристаллах TlInTe_2 : $g(\mu) = 3 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. Такое обилие локализованных состояний в запрещенной зоне характерно для кристаллов группы $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ [5] и $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ [9], кристаллизующихся в слоистую и цепочечную структуры. Анизотропия сил связей в слоистых структурах способствует возникновению многочисленных дефектов стыковки слоев, примесей внедрения, вакансий и дислокаций. Это приводит к нарушению периодичности кристаллической структуры, возникновению локализованных состояний с энергиями, попадающими в интервал значений, запрещенных в идеальном кристалле. Ранее при исследовании явлений переноса заряда в слоистом InSe [5] было показано, что только в рамках модели реального кристалла с учетом несовершенств кристаллической структуры возможно объяснение значительной анизотропии проводимости, свойственной не только слоистым кристаллам группы $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, но и, например, классическому слоистому кристаллу — графиту [10].

Воспользовавшись соотношением [8]

$$\frac{R}{a} = \frac{3}{8} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}, \quad (3)$$

можно при заданной температуре T оценить среднюю длину прыжка носителей заряда R по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Как видно, в области применимости (3) с уменьшением температуры средняя длина прыжка носителей заряда увеличивается. Это обстоятельство связано с тем, что с понижением температуры растет вероятность прыжков носителей заряда на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры локализации. Носитель заряда, как правило, перепрыгивает в состояние, для которого энергия активации ε является наименьшей возможной величиной. Согласно [7], эту энергию активации, представляющую собой ширину оптимальной полосы энергий вблизи уровня Ферми, определяющей практически всю электропроводность при заданной температуре, можно также оценить из следующего соотношения:

$$\varepsilon = \frac{3}{4\pi R^3 g(\mu)}. \quad (3)$$

Из соотношений (3) и (4) при температуре $T = 100$ К вычислены средняя длина прыжка носителей $R = 135$ Å и разброс энергий локализованных состояний $\varepsilon = 33$ meV. Те же параметры при температуре $T = 80$ К

равны соответственно $R = 143 \text{ \AA}$ и $\varepsilon = 27 \text{ meV}$. Таким образом, с понижением температуры носители заряда совершают прыжки на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры локализации. Вычисленные на основе (4) энергии активации хорошо согласуются со значениями $d(\ln \rho_{\parallel})/d(kT)^{-1}$, представленными на рис. 3. Необходимо также отметить, что в присутствии электрического поля носители заряда совершают прыжки на расстояния R , почти в 7 раз превышающие радиус локализации a_1 .

Аналогично для электропроводности перпендикулярно направлению цепочек монокристаллов $TlInTe_2$ из рис. 2 по наклону прямой $\lg \rho_{\perp}(T^{-1/4})$ определена величина $T_0 = 2.6 \cdot 10^6 \text{ K}$. Учитывая, что вычисленная ранее плотность локализованных состояний составляет $g(\mu) = 3 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$, из (1) можно определить радиус локализации носителей при переносе заряда в направлении, перпендикулярном направлению цепочек: $a_2 \sim 1.6a_1 = 32 \text{ \AA}$. Таким образом, волновая функция локализованного состояния анизотропна и обладает эллипсоидальной симметрией с полуосями $a_1 = 20 \text{ \AA}$ и $a_2 = 32 \text{ \AA}$, причем большая полуось ориентирована вдоль направления сильной связи. Средняя длина прыжка носителей заряда, вычисленная на основе (3), при температуре 100 K равна 152 \AA , а при 80 K — 160 \AA . Соответственно оцененный по (4) разброс энергий локализованных состояний составляет $\varepsilon = 23 \text{ meV}$ при 100 K и $\varepsilon = 19.5 \text{ meV}$ при 80 K , что хорошо согласуется с величинами $d(\ln \rho_{\perp})/d(kT)^{-1}$, представленными на рис. 4. С понижением температуры перенос заряда осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, энергетически более выгодным, хотя и пространственно более удаленным, что, как отмечалось выше, является характерной чертой прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. При обычной прыжковой проводимости средняя длина прыжка носителей заряда составляет величину порядка среднего расстояния между примесями и при изменении температуры не меняется.

Существенная анизотропия проводимости при низких температурах, не соответствующая анизотропии эффективных масс носителей заряда, может быть объяснена лишь с учетом реальной кристаллической структуры исследованных кристаллов. Анизотропное расположение дефектов в цепочечном $TlInTe_2$ (что возможно при анизотропной кристаллической структуре) и анизотропия волновых функций локализованных состояний могут, согласно [11], привести к наблюдаемой значительной анизотропии прыжковой проводимости.

3. Заключение

Таким образом, из полученных нами экспериментальных результатов следует, что в монокристаллах $TlInTe_2$ при понижении температуры от 300 до 140 K

проводимость по разрешенной зоне как в направлении цепочек, так и перпендикулярно им осуществляется термовозбужденными примесными носителями заряда с энергией активации 0.34 eV . При дальнейшем понижении температуры наблюдается монотонное уменьшение энергии активации проводимости. В области температур $80 < T < 120 \text{ K}$ проводимость в монокристаллах $TlInTe_2$ в обоих направлениях осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. В этой области температур наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка.

Список литературы

- [1] D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **398**, 207 (1973).
- [2] G.D. Guseinov, A.M. Ramazanzade, E.M. Kerimova, M.Z. Ismailov. *Phys. Stat. Sol.* **22**, K117 (1967).
- [3] Ф.М. Гашимзаде, Г.С. Оруджев. *ДАН АзССР* **36**, 12, 18 (1980).
- [4] H.C. Montgomery. *J. Appl. Phys.* **42**, 7, 2971 (1971); V.F. Logan, S.O. Rice, R.F. Wick. *J. Appl. Phys.* **42**, 7, 2975 (1971).
- [5] Г.Л. Беленький, Н.А. Абдуллаев, В.Н. Зверев, В.Я. Штейншрайбер. *Письма в ЖЭТФ* **47**, 10, 498 (1988).
- [6] Н.А. Абдуллаев, М.А. Низаметдинова, А.Д. Сардарлы, Р.А. Сулейманов. *ФТТ* **35**, 1, 77 (1993).
- [7] Н.Ф. Мотт, Э.А. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1974). 472 с.
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [9] С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов. *ФТТ* **40**, 4, 612 (1998).
- [10] C. Uher, L.M. Sander. *Phys. Rev. B* **27**, 2, 1326 (1983).
- [11] Б.И. Шкловский. *ФТП* **11**, 11, 2135 (1977).