

## Краткие сообщения

13

### Определение уровней прилипания в монокристаллах $\text{AgGaSe}_2$ методом термической очистки

© Ф.И. Мамедов, С.М. Зарбалиева, Э.К. Гурбанова

Академия МЧС Азербайджанской Республики,  
AZ 1089 Баку, Азербайджан  
e-mail: famil.mammadov@fhn.gov.az

(Поступило в Редакцию 16 января 2014 г.)

На монокристаллах тройного соединения исследованы спектры термостимулированной проводимости в широкой области температур (100–400 К) и интенсивности электрического поля (5–300 В).

Методом термической очистки изолированы два уровня в запрещенной зоне монокристаллов и определена их энергия активации с 0.11 eV. Установлено, что наблюдение таких уровней с одинаковыми энергиями для разных образцов позволяет сделать вывод, что этот уровень характерен для исследуемых образцов и это результат повторного прилипания.

#### Введение

Новые сложные полупроводниковые соединения с общей формулой  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  являются кристаллохимическими аналогами бинарных соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , кристаллизуются в структуре халькопирита и относятся к перспективным материалам для нелинейной оптики и твердотельной электроники. Это связано, в первую очередь, с тем, что в отличие от классических материалов они обладают целым рядом совершенно новых физических свойств и характеризуются высоким порогом чувствительности и широкими областями прозрачности, двулучепреломлением, значительными величинами коэффициента нелинейной восприимчивости, оптической активностью, пьезоэлектрическими свойствами, интенсивной люминесценцией и высокой фоточувствительностью в широком спектре электромагнитного излучения [1,2]. Среди этих соединений особое место занимает  $\text{AgGaSe}_2$ , запрещенная зона которого весьма насыщена локальными уровнями с различными параметрами, представляющий огромный научный интерес [3,4].

Известно, что полупроводниковые кристаллы, полученные и обработанные разными методами, оказываются различными по своим физическим свойствам, и в условиях воздействия различного рода излучений (особенно жестких) многие параметры и характеристики материалов существенно изменяются, что сильно влияет на стабильность полупроводниковых приборов, изготовленных на их основе [5]. Поэтому для эффективного практического использования новых полупроводниковых материалов необходимо всестороннее комплексное изучение физико-химических свойств кристаллов, полученных при различных технологических условиях.

Однако проведенный анализ литературных данных показал, что к моменту постановки задачи, несмотря на определенные успехи в области практического при-

менения, сравнительные и комплексные исследования неравновесных электронных процессов в монокристаллах, полученных разными методами, практически не проводились, не были известны также особенности фотоэлектрических свойств и отсутствовали данные об энергетическом положении локальных уровней в запрещенной зоне этих монокристаллов.

$\text{AgGaSe}_2$  имеют большие значения ширины запрещенной зоны среди соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  и характеризуются наличием локальных уровней с широким диапазоном параметров, которые оказывают сильное влияние на оптические, фотоэлектрические и другие свойства этих соединений.

Для определения параметров таких уровней (энергии активации, глубины залегания, концентрации, сечения захвата и т.д.) наиболее эффективным является метод термостимулированной проводимости (ТСП). Особенно этот метод эффективен в случае исследования полупроводников, имеющих большое сопротивление и малую подвижность носителей; монокристаллы  $\text{AgGaSe}_2$  относятся именно к этому типу.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждения

Ранее при изучении ТСП [6] нами показано, что в монокристаллах  $\text{AgGaSe}_2$  имеются два пика, низкотемпературный с максимумом  $T = 16$  К и высокотемпературный с максимумом  $T = 248$  К. Предполагалось, что возникновение низкотемпературного пика связано с участием ловушек, захватывающих носители отрицательного заряда — электроны, а наблюдение высокотемпературного пика обусловлено наличием ловушек, отдающих электроны в валентную зону. Настоящая работа является продолжением работы по ТСП в монокристаллах  $\text{AgGaSe}_2$ .

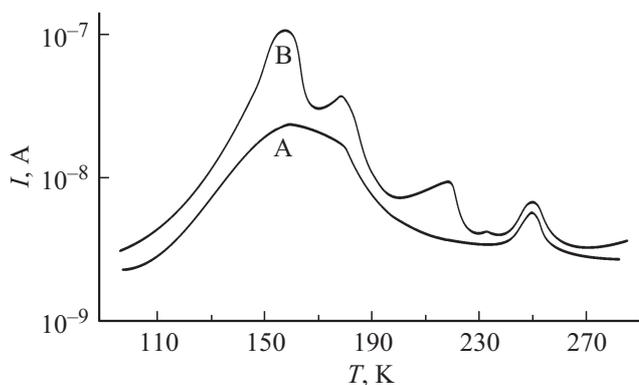
Монокристаллы  $\text{AgGaSe}_2$  выращены методом Бриджмена–Стокбаргера из поликристаллической формы, синтезированной сплавлением исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении. Температура верхней части печи Бриджмена была  $T_1 = 910^\circ\text{C}$ , в нижней  $T_2 = 740^\circ\text{C}$ . Образцы изготавливались из монокристалла скалыванием, с последующей шлифовкой и полировкой. Размеры образцов были  $1.5 \times 2 \times 4 \text{ mm}$ . В качестве контактов на обе стороны образцов наносился расплавленный индий. Проводимость всех образцов  $p$ -типа, удельное сопротивление при комнатной температуре  $3 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Во время освещения при измерении ТСП к образцу прикладывалось напряжение  $5-300 \text{ V}$ . Эксперимент проводился в металлическом криостате при давлении  $10^{-3} \text{ Torr}$ . Температурный интервал измерения  $100-400 \text{ K}$ , скорость нагрева  $1 \text{ deg/s}$ . Измерение температуры производилось медь-константановой термопарой.

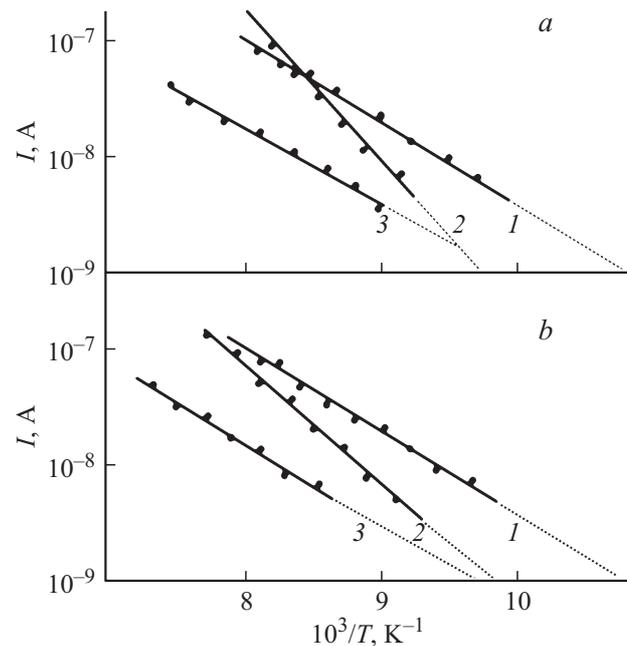
Для измерения использовались две партии образцов (А и В), которые отличались тем, что выбирались из разных слитков.

На рис. 1 представлены результаты ТСП для образцов А и В. Как видно из рисунка, для обоих образцов наблюдаются пики с максимумами при  $T_1 = 164 \text{ K}$  и  $T_2 = 248 \text{ K}$ . Для образца А пик при  $T = 164 \text{ K}$  имеет большую полуширину и ступеньку при  $T = 175 \text{ K}$ , которая в образце В отчетливо выделяется и преобразуется в пик с энергией  $E = 0.33 \text{ eV}$ , вычисленной по методу Бьюба [7]. Но мы считаем, что это не единственный пик, который может выделяться в интервале температур  $100-230 \text{ K}$ .

Особенно надо отметить, что независимо от условий экспериментов пик максимумами  $164 \pm 5 \text{ K}$  наблюдается во всех образцах  $\text{AgGaSe}_2$ , полученных разными методами. Наблюдение широкого максимума в области слабых полей, по-видимому, связано с перекрытием близко расположенных энергетических уровней. Ранее нами было обнаружено, что напряжение из оптической области ВАХ не может разделить близко расположенные уровни. Только при напряженностях электрического поля



**Рис. 1.** Термостимулированная проводимость в монокристаллах  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $U = 100 \text{ V}$ ,  $E = 5 \text{ min}$  для образца А;  $U = 150 \text{ V}$ ,  $E = 5 \text{ min}$  для образца В.



**Рис. 2.** Начальный рост кривых ТСП после термической очистки от обратной температуры: *a* — для образца А, *b* — для образца В. Цифры — номера образцов.

$E > 5 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$  из квадратичного участка ВАХ происходит выявление уровней прилипания на кривых ТСП.

Для изолирования этих пиков мы использовали метод термической очистки, предложенный Хогенстратеном. Образец охлаждался до низких температур ( $T = 100 \text{ K}$ ) в темноте и после этого освещался белым светом, в результате чего все уровни прилипания заполнялись носителями. После этого освещение отключалось, и образец нагревался с постоянной скоростью в темноте до тех пор, пока первый пик кривой ТСП не достигал максимума и в этой точке образец резко охлаждался и снова нагревался в темноте. Процесс повторялся до тех пор, пока в области температур  $100-230 \text{ K}$  не наблюдалось никаких пиков.

При проведении эксперимента нужно соблюдать осторожность. Если нагревание прерывается при слишком низких температурах, тогда уровни прилипания не опустошаются полностью, а если нагрев прерывается слишком поздно, тогда изолирование друг от друга отдельных пиков невозможно и местоположение этих пиков не будет известным.

Энергии активации соответствующих уровней прилипания для разных образцов  $\text{AgGaSe}_2$  после термической очистки

№ образца	Среднее удельное сопротивление, $\Omega \cdot \text{cm}$	$E_1$ , eV	$E_2$ , eV	$E_3$ , eV	$E_4$ , eV
1	$2 \cdot 10^{10}$	0.11	0.16	0.23	0.11
2	$3.5 \cdot 10^9$	0.10	0.15	0.22	0.11
3	$7.1 \cdot 10^9$	0.11	0.14	0.22	0.10

Начальный рост кривых ТСП после термической очистки от обратной температуры в полулогарифмическом масштабе для образцов А и В представлен соответственно на рис. 2, *a, b*. Для определения энергии активации уровня прилипания, соответствующего этому пику, применен метод Гарлика–Гибсона [8] (по причине отсутствия перед ним других пиков). Вычисление из этих кривых энергии активации ( $E_a$ ) для образцов А дали значения 0.11, 0.22, 0.11 eV, а для образцов В соответственно 0.11, 0.16 и 0.11 eV. Особенно надо отметить, что энергия активации определенная по этому методу, меняется от образца к образцу в пределах  $0.1 \pm 0.02$  eV (таблица).

Как видно из таблицы, взаимодействие уровней прилипания  $E_1 = 0.11$  eV,  $E_2 = 0.22$  eV для образца А и  $E_1 = 0.11$  eV,  $E_2 = 0.16$  eV для образца В очень сложен, так как с увеличением температуры в кривых термической очистки появляется еще один уровень с энергией  $E_3 = 0.11$  eV. Мы предполагаем, что наблюдение двух уровней с энергией  $E = 0.11$  eV для разных образцов характерно для монокристаллов  $\text{AgGaSe}_2$ : повторное прилипание в этом уровне связано с вакансиями Ag, а второй уровень с энергией 0.11 eV, располагающийся вблизи зоны проводимости — с вакансиями Se.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что пик с максимумами  $164 \pm 5$  К, наблюдаемый на кривых ТСП монокристаллов  $\text{AgGaSe}_2$ , носит сложный характер и его местоположение и форма меняются с изменением внешнего воздействия.

Установлено, что такое поведение пика связано с тем, что он образован перекрытием нескольких близко расположенных уровней.

Методом термической очистки изолированы и выявлены уровни с энергией  $E_1 = 0.16$  eV и  $E_2 = 0.22$  eV и двух пиков с энергией 0.11 eV, которые в спектре ТСП выделяются в один широкий пик. Механизм появления двух пиков объясняется наличием повторного прилипания в запрещенной зоне монокристаллов  $\text{AgGaSe}_2$ .

## Список литературы

- [1] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. радио, 1968. 264 с.
- [2] Shay J.L., Wernick J.H. Ternary chalcopyrite semiconductors. Growth, Electronic Properties and applications. Oxford: Pergomon Press, 1975. Chap. 4. P. 110.
- [3] Aliyev V.A., Mamedov F.I. et al. // Solid State Commun. 1986. Vol. 59. N 11. P. 745–746.
- [4] Kasumov T.K., Mamedov F.I. // Phys. Status Solidi A. 1989. Vol. 111. P. 205.
- [5] Мамедов Ф.И. // Вестник азербайджанской инженерной академии. 2012. № 4. С. 13–19.
- [6] Мамедов Ф.И. // Теоретическая и прикладная механика. 2010. № 3. С. 86–90.
- [7] Bube R.H. // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23. P. 18.
- [8] Garlick C.F.I., Gibson A.F. // Proc. Phys. Soc. 1948. Vol. 81. P. 141.