

Релаксационные явления в монокристаллах $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$

© С.Н. Мустафаева, А.И. Гасанов

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,

1143 Баку, Азербайджан

E-mail: itpcht@itpcht.ab.az

(Поступила в Редакцию 12 января 2004 г.)

Обнаружено, что в монокристаллах $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ в постоянном электрическом поле протекают релаксационные электронные процессы, обусловленные аккумулярованием в них значительных зарядов. Установлено, что релаксация тока при различных электрических полях и температурах, гистерезис ВАХ и накопление заряда в $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ согласуются с эстафетным механизмом переноса заряда, образованного на глубоких энергетических уровнях в запрещенной зоне за счет инжекции носителей с контакта. В изученных монокристаллах определены физические параметры, характеризующие протекающие электронные процессы: эффективная подвижность заряда, переносимого с помощью глубоких центров, $\mu_f = 5.6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ при 300 К и ее энергия активации $\Delta E = 0.54 \text{ eV}$; контактная емкость образца $C_c = 5 \cdot 10^{-8} \text{ F}$; область сосредоточения заряда в кристалле $d_c = 1.17 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$; постоянная зарядки контакта $\tau = 15 \text{ s}$; время пролета носителей заряда через образец $t_t = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}$; энергия активации ловушек, ответственных за релаксацию тока, $\Delta E_\sigma = \Delta E_Q = 0.58 \text{ eV}$.

Монокристаллы $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ принадлежат к классу слоистых полупроводников. Они имеют довольно высокое электрическое сопротивление $\rho = 1.3 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ при 298 К. В [1] было установлено, что при температурах $T < 250 \text{ K}$ в $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ поперек естественных слоев реализуется прыжковая dc-проводимость с переменной длиной прыжка. Оцененная плотность состояний вблизи уровня Ферми составляла $N_F = 5.6 \cdot 10^{17} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$.

При изучении электрических свойств монокристаллов $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ было обнаружено, что при приложении к образцам постоянного электрического напряжения в них наблюдаются переходные процессы, приводящие к различным изменениям тока во времени.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном изучении релаксационных явлений в монокристаллах $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ и выяснении их механизма.

Образцы состава $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ синтезировались сплавлением исходных высокочастотных (не менее 99.99) компонентов в вакуумированных до 10^{-3} Pa кварцевых ампулах, а их монокристаллы выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера [1].

Образцы $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ для электрических измерений были получены с помощью скалывания по плоскости естественного скола массивных монокристаллов и имели толщину порядка $100 \mu\text{m}$. Омические контакты к образцам создавались путем сплавления индия. Образцы были изготовлены в сэндвич-варианте так, чтобы постоянное электрическое поле к ним можно было прикладывать в направлении, параллельном оси C кристалла.

В процессе измерений образцы помещались в экранированный вакуумный криостат с системой стабилизации температуры (точность стабилизации составляла 0.02 К). Все измерения проводились в вакууме $\sim 10^{-2} \text{ Pa}$.

Протекание темного электрического тока в образцах системы $\text{In}-\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2-\text{In}$ сопровождалось релаксацией при постоянном приложенном напряжении. Проведены наблюдения временных изменений темновых токов при различных приложенных электрических полях. Характер релаксации токов в исследованных образцах определялся величиной приложенного напряжения.

На рис. 1 представлены временные изменения тока в $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ при различных электрических напряжениях от 1.0 до 50 В. При сравнительно малых напряжениях наблюдается спад тока со временем с последующим установлением стационарного уровня тока через 100–120 с (кривые 1–5 на рис. 1). Спадающая релаксация тока имела место вплоть до 40 В. Начиная с этого напряжения ток спадал до некоторого минимального значения, а затем возрастал до установления

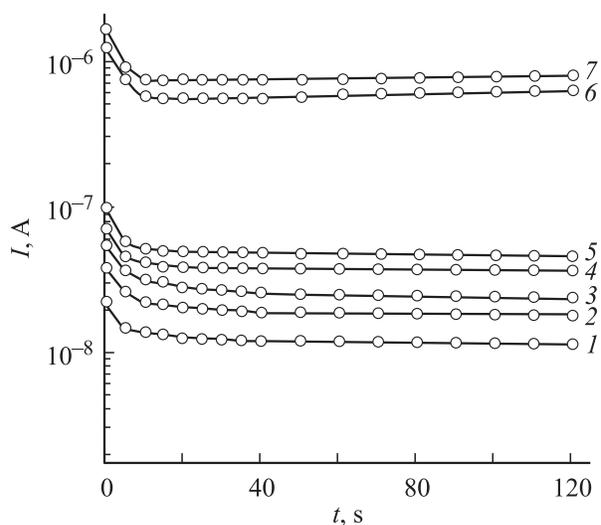


Рис. 1. Релаксация темнового тока в $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ при различных приложенных напряжениях. U, V : 1 — 1.0, 2 — 1.5, 3 — 2.0, 4 — 3.0, 5 — 4.0, 6 — 4.0, 7 — 50. $T = 300 \text{ K}$.

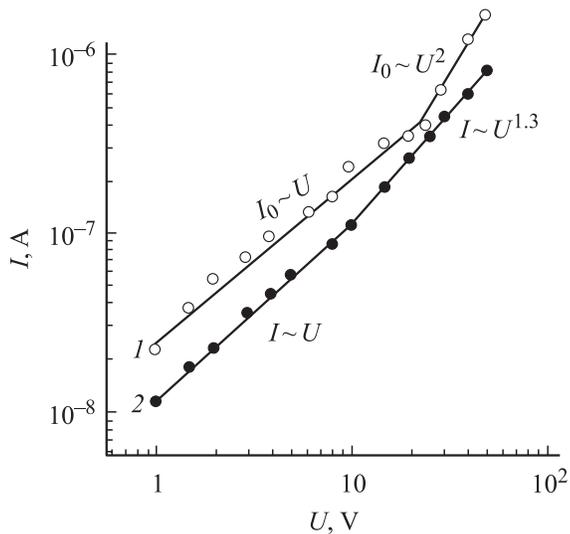


Рис. 2. ВАХ системы $\text{In-TiGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2\text{-In}$, построенные по начальным значениям тока I_0 (1) и установившимся через 120 s значениям тока I (2).

стационарного значения (кривые 6 и 7 на рис. 1). В течение 40–50 s наблюдается спад тока, а затем его незначительный рост. При более высоких напряжениях спада тока со временем вообще не наблюдалось: имел место лишь его рост.

Вследствие изменения величины тока со временем вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследованных образцов обнаруживали гистерезис. На рис. 2 показаны ВАХ образца, построенные по начальным значениям тока (I_0) и установившимся через 120 s значениям тока (I) (кривые 1 и 2 соответственно). Увеличение времени действия напряжения приводило к смещению ВАХ в сторону меньших токов. Кривая 1 вплоть до 25 V характеризовалась линейным участком $I_0 \sim U$, а при $U > 25$ V наблюдалась квадратичная область $I_0 \sim U^2$. На кривой 2 линейный участок короче (до 10 V), а при $U > 10$ V $I \sim U^{1.3}$.

Наблюдаемая в системах $\text{In-TiGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2\text{-In}$ спадающая релаксация тока сопровождалась накоплением заряда. При отключении внешнего электрического напряжения и закорачивания электродов в цепи протекал ток разрядки, направление которого было противоположным направлению тока при внешнем напряжении. Чтобы полностью разрядить образец, последний либо прогревался при высокой температуре, либо освещался собственным светом. Заряд, накапливаемый в системе, вычислялся по площади, лежащей под кривой зависимости тока от времени: $Q = \int_0^t I dt$.

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости величины заряда, накопленного в $\text{TiGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$, от времени выдержки при различных напряжениях. При увеличении времени действия напряжения заряд накапливался медленнее и постепенно достигал насыщения.

Изменение приложенного напряжения при фиксированном времени его действия влияло на величину накапливаемого заряда. На рис. 4 представлена зависимость заряда от напряжения при фиксированном времени его приложения $t = 15$ s. Из рис. 4 видно, что при малых напряжениях заряд интенсивно растет с напряжением: $Q \sim U^2$. Увеличение напряжения замедляет рост заряда; при $U > 4$ V заряд линейно увеличивается с ростом напряжения: $Q \sim U$.

Для интерпретации полученных экспериментальных результатов нами была использована модель эстафетного механизма переноса инжектированного в кристалл заряда [2], увеличивающая указанные выше особенности протекания тока в системе металл-полупроводник-металл. Эта модель предполагает наличие в кристалле центров с глубокими уровнями захвата, по которым возможна прыжковая проводимость. При достаточно

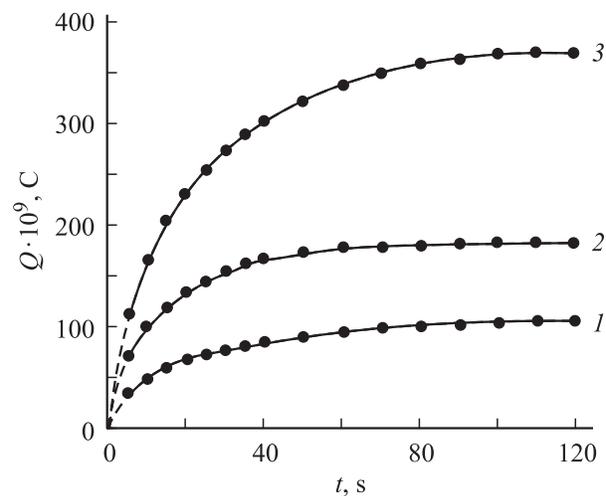


Рис. 3. Зависимость величины заряда, накопленного в монокристалле $\text{TiGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$, от времени выдержки при различных приложенных напряжениях. U, V : 1 — 1.0, 2 — 1.5, 3 — 2.0.

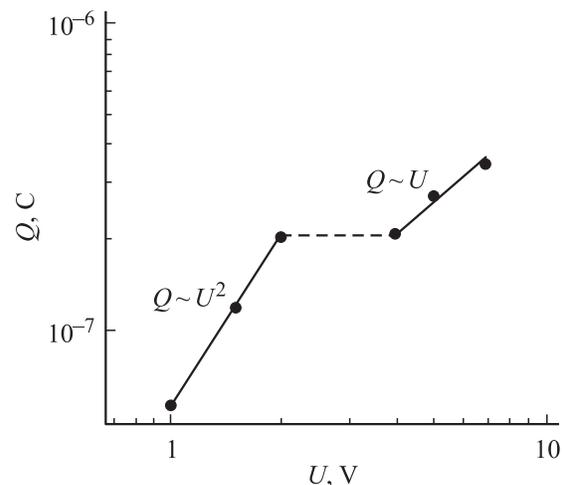


Рис. 4. Зависимость величины накопленного заряда от напряжения, приложенного к монокристаллу $\text{TiGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$. $t = 15$ s.

высокой концентрации таких центров перенос с их помощью инжектированного в кристалл заряда вносит преобладающий вклад в электрическую проводимость кристалла. Согласно предложенной в [2] модели, при переносе заряда такими локальными центрами на аноде существует барьер, затрудняющий перетекание на него инжектированных с катода электронов. Энергетический барьер на границе с анодом возникает вследствие разности энергии сродства электрона к локальному центру и работы выхода металла анода. Таким образом, ток ограничивается как пространственным зарядом в объеме полупроводника, так и барьером на аноде. В результате вблизи анода скапливается значительный заряд, что обуславливает перераспределение приложенного к кристаллу электрического напряжения. Это в свою очередь приводит к тому, что падение напряжения на контакте должно возрастать со временем, а сила тока через кристалл будет понижаться.

Теория нестационарного инжекционного тока с учетом уровней захвата в запрещенной зоне кристаллов была ранее разработана в [3]. Но в этой теории инжекционный ток, как и в [4], обусловлен переносом заряда через зону проводимости кристалла. Существенной особенностью тока, ограниченного пространственным зарядом [3,4], является то, что заряд, переносимый током, никогда не превышает значения $C_g U$, где C_g — геометрическая емкость образца, U — приложенное к нему напряжение. Геометрическая емкость изученных нами образцов составляла $\sim 6 \cdot 10^{-12}$ Ф. Максимальное напряжение, при котором наблюдалась спадающая релаксация тока в кристаллах $TiGa_{0.99}Fe_{0.01}Se_2$, составляло 50 В. Это означает, что максимальный заряд, который может быть накоплен в системе, составляет $3 \cdot 10^{-10}$ С. Однако нами были получены гораздо большие значения Q даже при меньших напряжениях (рис. 3 и 4).

В [2] для величины накопленного заряда при малых временах поляризации была получена следующая формула:

$$Q = \mu_f \varepsilon \varepsilon_0 S \frac{U^2}{L^3} t, \quad (1)$$

где μ_f — подвижность заряда, переносимого через запрещенную зону, ε_0 — электрическая постоянная, ε — диэлектрическая проницаемость кристалла, S — площадь контакта, L — толщина кристалла, U — поляризующее напряжение, t — время поляризации.

Такая зависимость $Q(U)$ была экспериментально получена при малых напряжениях (рис. 4). По наклону графика зависимости $Q \sim U^2$ нами оценена величина подвижности заряда, переносимого при помощи локальных центров в запрещенной зоне монокристалла $TiGa_{0.99}Fe_{0.01}Se_2$: $\mu_f = 5.6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. При более высоких напряжениях заряд изменялся по закону: $Q \sim U$ (рис. 4), что также соответствует теории [2]:

$$Q = C_c U. \quad (2)$$

По формуле (2) оценена контактная емкость образца $C_c = 5 \cdot 10^{-8}$ Ф. С помощью C_c по формуле $C_c = \varepsilon \varepsilon_0 S/d_c$

удалось определить толщину области сосредоточения заряда в кристалле: $d_c = 1.17 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$.

По формуле [2]

$$\tau = \frac{L^3}{\mu_f d_c U} \quad (3)$$

вычислена постоянная зарядки контакта $\tau = 15 \text{ s}$. Время пролета носителей заряда через систему

$$t_t = \frac{\tau d_c}{L} \quad (4)$$

составило $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}$. Отметим, что t_t примерно на порядок больше максвелловского времени релаксации $t_M = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}$.

Согласно используемой нами теории [2], величина тока, протекающего через систему, и величина накопленного заряда связаны следующим уравнением:

$$Q = UC_c - \sqrt{\frac{C_c L^3 I}{\mu_f d_c}}. \quad (5)$$

Из (5) видно, что в каждый момент времени заряд пропорционален квадратному корню из величины тока, протекающего через систему. Зависимость (5) соблюдается для времен и напряжений, соответствующих спадающим ветвям инерционных характеристик. Причем чем меньше напряжения и соответствующие времена, тем точнее выполняется указанная зависимость.

На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости величины заряда, накапливаемого в системе $\text{In-TiGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2\text{-In}$ за различные промежутки времени, от величины тока, измеренного при тех же временах. Эти зависимости относятся к фиксированным напряжениям в области спадающих ветвей инерционных характеристик: 1 В (кривая 1) и 1.5 В (кривая 2). Здесь значения I представляют собой экспериментальные значения тока после вычитания величины фоновых токов I_{ph} , которая соответствует току утечки. Вели-

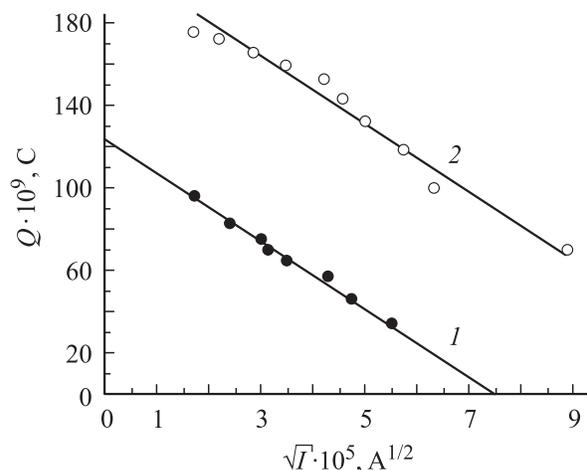


Рис. 5. Зависимость Q от \sqrt{I} в системе $\text{In-TiGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2\text{-In}$. U, V : 1 — 1.0, 2 — 1.5.

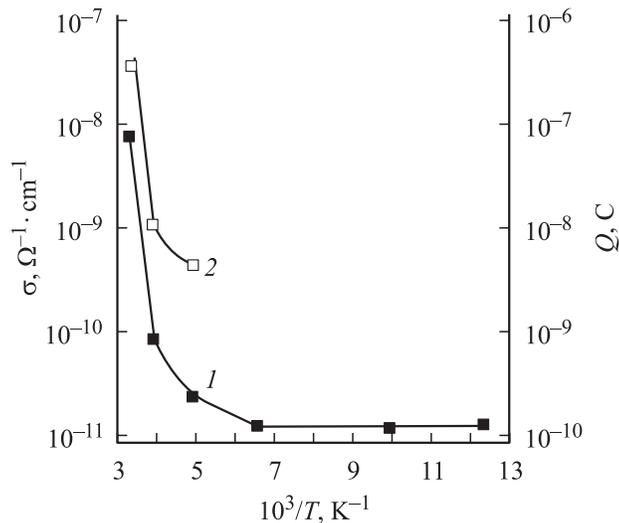


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости монокристалла $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ (1) и величины накопленного в нем заряда (2) при поляризующем напряжении $U = 2 \text{ V}$ и времени поляризации $t = 120 \text{ s}$.

чина I_{ph} выбиралась равной минимальному значению тока на долговременной спадающей ветви инерционной характеристики при указанном напряжении. Линейность графиков на рис. 5 в координатах $Q - \sqrt{I}$ находится в согласии с формулой (5). Экстраполяцией прямой 1 на рис. 5 получено значение тока отсечки $I_c = 5.6 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ при $Q = 0$. Тогда из формулы (5) можно получить

$$\mu_f = \frac{L^3 I_c}{U^2 C_c d_c}. \quad (6)$$

Вычисленное по формуле (6) значение μ_f составило $9.6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, что по порядку величины согласуется со значением μ_f , полученным по формуле (1).

Приведенные выше результаты были получены при комнатной температуре. Чтобы выяснить природу наблюдаемых закономерностей, представляло интерес сравнить по величине энергии активации проводимости ΔE_σ и образования заряда E_Q . С этой целью были измерены температурные зависимости σ и Q (рис. 6). На зависимости $\lg \sigma$ от $10^3/T$ наблюдается длинный экспоненциальный участок, соответствующий глубокому уровню захвата с энергией активации $\Delta E_\sigma = 0.58 \text{ eV}$, в области температур 250–300 К. При уменьшении температуры ниже 250 К энергия активации проводимости не имеет постоянного наклона, т.е. непрерывно уменьшается с уменьшением температуры вплоть до 150 К. Как отмечалось выше, при низких температурах в монокристаллах $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ имеет место прыжковая проводимость.

Известно, что температурная зависимость заряда, накапливаемого на мелких центрах захвата, слабая или вообще отсутствует. На глубоких же центрах захвата наблюдается экспоненциальная зависимость накапливаемого заряда от температуры. Энергия активации, опре-

деленная по наклону этой зависимости в координатах Аррениуса, практически совпадает с глубиной соответствующего центра захвата. Это было подтверждено в наших экспериментах. Ход температурной зависимости Q (кривая 2 на рис. 6) в образцах $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ повторяет ход $\sigma(T)$, т.е. имеет место резкий рост Q при $T > 250 \text{ K}$ с энергией активации $\Delta E_Q = \Delta E_\sigma = 0.58 \text{ eV}$. При $T < 250 \text{ K}$ изменение Q с температурой становится более плавным. Совпадение энергий активации проводимости и образования заряда свидетельствует о том, что механизмы образования заряда и проводимости имеют одну природу.

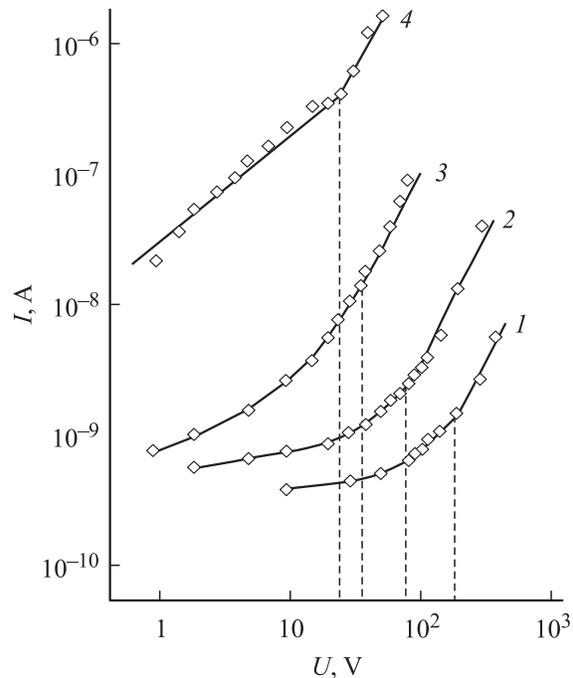


Рис. 7. ВАХ системы $\text{In-TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2\text{-In}$ при различных температурах. T , К: 1 — 150, 2 — 200, 3 — 250, 4 — 300.

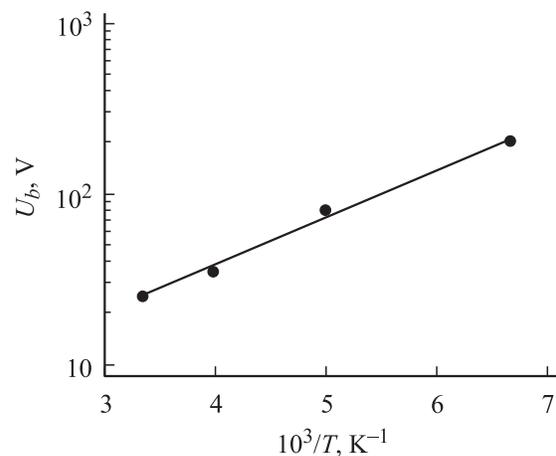


Рис. 8. Температурная зависимость напряжения перехода ВАХ от омической области к квадратичной для образца монокристалла $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$.

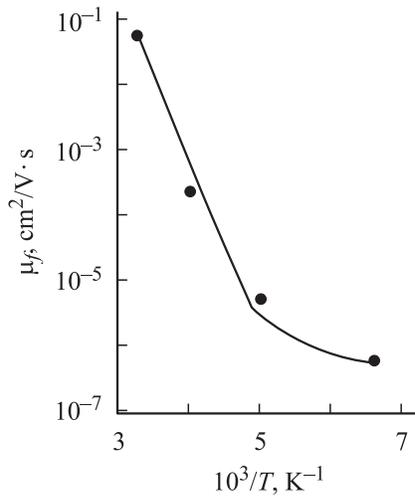


Рис. 9. Температурная зависимость подвижности носителей заряда в запрещенной зоне монокристалла $TiGa_{0.99}Fe_{0.01}Se_2$.

На рис. 7 представлены ВАХ исследуемого образца при различных температурах (от 150 до 300 К). Приведенные ВАХ были построены по начальным значениям тока, т. е. при $t < \tau$. При $T < 300$ К на ВАХ наблюдались сублинейные участки, переходящие сначала в линейные, а затем в квадратичные. При температурах $T < 150$ К на ВАХ вплоть до 400 В квадратичные области не были зафиксированы. Из точки перехода ВАХ от омической области к квадратичной на ось напряжений проведены перпендикуляры (штриховые линии). Видно, что по мере уменьшения температуры напряжение перехода ВАХ (U_b) смещается в сторону больших значений. На рис. 8 приведена зависимость напряжения U_b от температуры в координатах Аррениуса. С уменьшением температуры от 300 до 150 К U_b увеличивалось от 25 до 200 В. Как видно, указанная зависимость носит экспоненциальный характер: $U_b \sim \exp(W/kT)$, где $W = 0.05$ eV.

Наличие на ВАХ участков $I \sim U^2$ следует из формулы [2]

$$I = UC_c \frac{\tau}{(\tau + t)^2}, \quad (7)$$

которая при $t \ll \tau$ принимает вид

$$I = \mu_f \varepsilon \varepsilon_0 S \frac{U^2}{L^3}. \quad (8)$$

Формула (8) напоминает формулу Ламперта [4] для тока, ограниченного пространственным зарядом. Но, как уже упоминалось выше, в этой теории [4] инжекционный ток обусловлен переносом носителей заряда через разрешенную зону кристалла. Если электропроводность осуществляется по состояниям в зонах, то ее экспоненциальную зависимость от температуры определяют в основном температурная зависимость концентрации носителей заряда, а температурной зависимостью подвижности можно пренебречь ($\sigma = ne\mu$). В случае прыжкового или эстафетного механизма переноса заряда по локализованным состояниям основной вклад в проводимость вносит

термическая активация подвижности [5]

$$\mu_f \sim \exp(-\Delta E/kT), \quad (9)$$

где ΔE — энергия активации процесса переноса.

На рис. 9 приведена температурная зависимость подвижности, связанной с переносом заряда при помощи локальных центров в монокристалле $TiGa_{0.99}Fe_{0.01}Se_2$. На зависимости $\lg \mu_f(10^3/T)$ наблюдается длинный экспоненциальный участок с наклоном $\Delta E = 0.54$ eV. Эта энергия активации в пределах погрешности эксперимента совпадает с $\Delta E_\sigma = \Delta E_Q = 0.58$ eV.

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные при исследовании релаксационных процессов в монокристаллах $TiGa_{0.99}Fe_{0.01}Se_2$, находятся в согласии с эстафетным механизмом переноса заряда, образованного на глубоких ловушках за счет инжекции носителей с контакта.

Список литературы

- [1] С.Н. Мустафаева, А.И. Гасанов, Э.М. Керимова. Изв. НАН Азербайджана. Сер. физ.-мат. и техн. наук **23**, 117 (2003).
- [2] Б.Л. Тиман. ФТП **7**, 225 (1973).
- [3] A. Many, G. Rakavy. Phys. Rev. **126**, 1980 (1962).
- [4] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1973). 416 с.
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). 472 с.