

Вольт-амперные характеристики поликристаллов соединения $ZnGa_2Se_4$

© Б.Г. Тагиев⁺, О.В. Тагиев^{†+*}, С.Г. Асадуллаева⁺

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

^{*} Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 25 февраля 2010 г. Принята к печати 29 апреля 2010 г.)

Вольт-амперные характеристики структуры $In-ZnGa_2Se_4-In$ исследовались в интервале температур 90–335 К. На основании расчетных данных для концентрации трех типов ловушек носителей заряда в $ZnGa_2Se_4$ получены величины $N_i = 1.4 \cdot 10^{13}$, $8.2 \cdot 10^{12}$, $2.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, определены прозрачность контактной области $D_k^* = 10^{-5}$, скорость поверхностной рекомбинации $S_k = 0.65 \text{ м/с}$, время жизни носителей заряда $\tau = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$. Установлено, что в электрических полях меньше 10^3 В/см механизм токопрохождения обусловлен монополярной инжекцией носителей заряда.

1. Введение

Основной упор при изучении тройных алмазоподобных полупроводниковых соединений типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ в последние несколько лет делался главным образом на их электрические [1–4], оптические [5–13], структурные [14–18] и магнитные свойства [19]. На многообещающие особенности некоторых из этих соединений с точки зрения их использования как базы для создания элементов оптоэлектроники указывали многие авторы [1–3,5,6], но данных об их электрических свойствах очень мало.

Высокоомные полупроводники, каким является соединение типа $ZnGa_2Se_4$ (удельное сопротивление $\sim 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300 К), представляют большой интерес для исследования инжекционных токов и процессов электрополевой ионизации. Инжекционные токи, на которые сильное воздействие оказывают локальные уровни, являются важными для изучения этих уровней в полупроводниках, диэлектриках и структурах на их основе [11–13].

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) зависит от характера распределения локальных уровней и может иметь сложную структуру. Исследование инжекционных токов в полупроводниках и диэлектриках позволяет получить информацию о параметрах локальных уровней — их концентрации, энергетическом положении в запрещенной зоне, сечении захвата свободных носителей тока.

Соединение $ZnGa_2Se_4$ принадлежит к группе алмазоподобных соединений с общей формулой $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (A — двухвалентные катионы Zn, Cd; B — трехвалентные катионы Ga, In, Al; C — халькогены A, Se, Te). Соединение $ZnGa_2Se_4$ кристаллизуется в пространственной группе S_4^2 , параметры решетки: $a = 5.496 \text{ \AA}$, $c = 10.99 \text{ \AA}$, $c/a = 2$ [14]. По сравнению с другими соединениями из группы $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (например, $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$) физические свойства $ZnGa_2Se_4$ почти не изучены.

В настоящей работе исследовались инжекционные токи в поликристаллах $ZnGa_2Se_4$.

2. Методика эксперимента

Для синтеза соединения $ZnGa_2Se_4$ использовались исходные компоненты Zn, Ga и Se, которые в стехиометрическом соотношении загружались в ампулу, затем откачиваемую до $10^{-4} \text{ мм рт.ст.}$ После этого ампула помещалась в предварительно нагретую до 900–1000°C печь. При температуре 800–900°C начиналась бурная реакция. По мере прохождения реакции температура в печи медленно поднималась до 1150°C и выдерживалась в течение 3 ч. При этой температуре происходит переплавка продукта синтеза. Затем температура опускалась до 500°C и выдерживалась в течение суток, после чего печь выключалась и ампула остывала вместе с печью.

Образцы $ZnGa_2Se_4$ толщиной 250–350 мкм для исследования ВАХ были изготовлены в сэндвич-исполнении. Омические контакты к образцам создавались вплавлением индия.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Вольт-амперные характеристики структуры $In-ZnGa_2Se_4-In$ исследовались в интервале температур $T = 90-335 \text{ К}$. К структурам $In-ZnGa_2Se_4-In$ прикладывалось постоянное напряжение 1–100 В, которое соответствует напряженности электрического поля 60–3 · 10³ В/см. Типичные ВАХ исследуемых структур представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, в интервале электрических полей 60–3 · 10³ В/см ток изменяется в широком интервале, $I = 10^{-9}-10^{-5} \text{ А}$. При понижении температуры ВАХ смещается в сторону больших электрических полей. В зависимости от температуры при полях до 20–40 В/см соблюдается закон Ома.

Температурная зависимость электропроводности (σ) поликристаллов $ZnGa_2Se_4$ в полулогарифмическом масштабе представлена на рис. 2. Видно, что в координатах $\lg \sigma = f(10^3/T)$ прямая характеризуется двумя наклонами, которые соответствуют энергиям активации лову-

[†] E-mail: oktay58@mail.ru

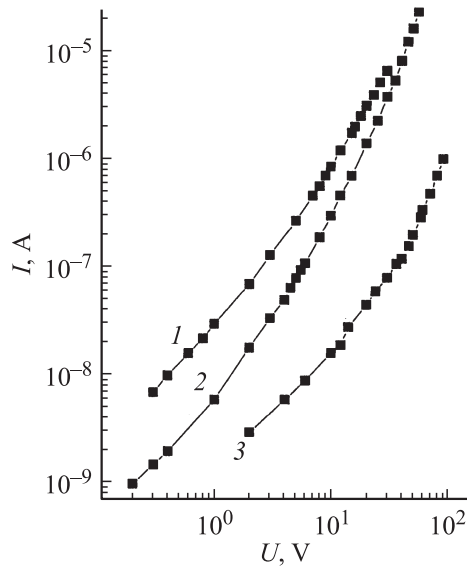


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика структуры $\text{In-ZnGa}_2\text{Se}_4\text{-In}$ при различных температурах T, K : 1 — 334, 2 — 300, 3 — 90.

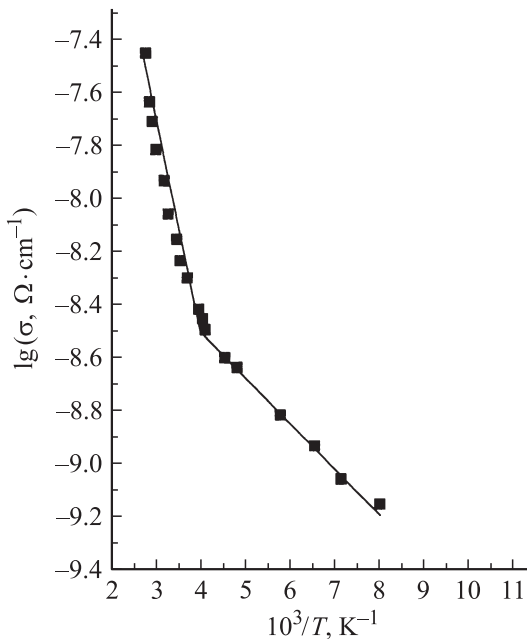


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности поликристаллов ZnGa_2Se_4 .

шек 0.16 и 0.28 эВ. Вслед за законом Ома на ВАХ структур $\text{In-ZnGa}_2\text{Se}_4\text{-In}$ проявляется ловушечный квадратичный участок ($I \propto U^2$). Ловушечный квадратичный участок зависит от температуры и охватывает токи, изменяющиеся в интервале 10^{-8} – $3 \cdot 10^{-5}$ А. Наблюдение зависимостей тока от толщины (L) и напряжения (U) в виде $I \propto L^{-3}$ и $I \propto U^2$ свидетельствует о токах, ограниченных пространственными зарядами (ТОПЗ) в соединении ZnGa_2Se_4 .

Полученные экспериментальные данные анализировались в соответствии с теорией ТОПЗ [20], развитой в [21,22]. Показано [20], что при наличии не слишком сильных внешних полей ($\sim 10^3$ В/см) баланс между свободными и захваченными на ловушках носителями тока изменяется вследствие изменения концентрации свободных носителей с повышением уровня инжекции. При этом вместо концентрации свободных равновесных носителей тока n_0 во внимание принимается концентрация $n = n_i + n_0$, где n_i — средняя концентрация инжектированных неравновесных свободных носителей тока. В [23] учитывается, что концентрация носителей тока в высокоомных полупроводниках, каким является соединение ZnGa_2Se_4 , у анода равна n_a пропорциональна концентрации n_t носителей тока, захваченных ловушками. Для анализа ВАХ используется дифференциальный метод. Согласно этому методу,

$$\frac{1}{e} \frac{d\rho}{dE_f} = \frac{dn_i}{dE_f} \approx \frac{dn_t}{dE_f}. \quad (1)$$

Считая $n_t \sim n_a$, для n_a получаем выражение

$$n_a = \frac{1}{2} \frac{J_a L}{2e\mu U}. \quad (2)$$

В (1) и (2) ρ — плотность заряда, E_f — энергия квазиуровня Ферми, J_a — плотность тока у анода, L — толщина образца, e — заряд электрона, μ — подвижность носителей тока, U — приложенное к структуре напряжение. Известно, что в тройных соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, кристаллизующихся в пространственной группе S_4^2 (CdGa_2Se_4 , CdGa_2S_4), подвижность имеет значения 10 – 30 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{с}$. Поэтому при вычислении концентрации по формуле (2) значение подвижности было взято ~ 10 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{с}$ [24]. Энергия квазиуровня Ферми E_f рассчитана по формуле

$$E_f = kT \ln \frac{N_b}{n_a}. \quad (3)$$

В (3) k — постоянная Больцмана, N_b — эффективная плотность состояний в зоне проводимости (или в валентной зоне). Известно, что эффективная плотность состояний N_b определяется следующей формулой:

$$N_b = 4.83 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} T^{3/2}, \quad (4)$$

где m^* — эффективная масса носителей тока, m_0 — масса свободного электрона. Соединение ZnGa_2Se_4 является полупроводником n -типа проводимости. При расчете N_b для ZnGa_2Se_4 эффективная масса взята $m^* = 0.2m_0$ [23].

Результаты расчета E_f , n_t и dn_t/dE_f графически представлены на рис. 3, а и б.

Как видно из рис. 3, б, на зависимости dn_t/dE_f от E_f проявляются три максимума. По величине максимума dn_t/dE_f при $E_f \equiv E_{fm}$ на этом уровне можно опреде-

лить полную концентрацию ловушек N_t [21] по следующей формуле:

$$\left[\frac{dn_t}{dE_f} \right]_{E_{fm}} = \frac{N_t}{4kT}. \quad (5)$$

На основании расчетных данных (рис. 3, *b*) в образцах ZnGa₂Se₄ для трех ловушечных уровней получены величины $N_t = 1.4 \cdot 10^{13}$, $8.2 \cdot 10^{12}$, $2.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Полученные для структур In–ZnGa₂Se₄–In результаты анализировались на основе зависимости показателя степени при

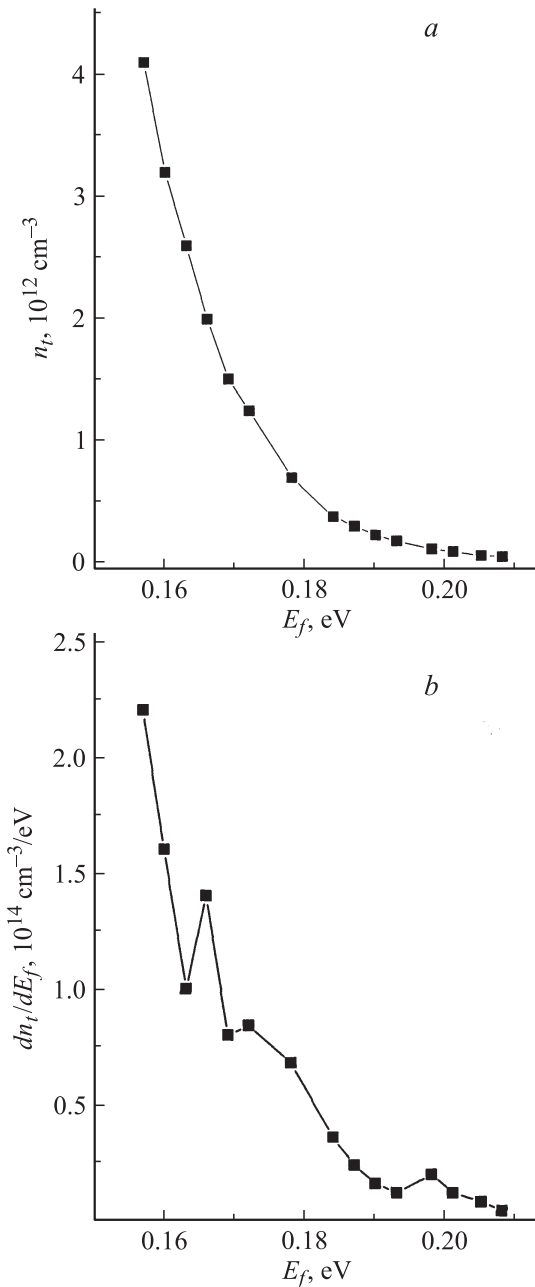


Рис. 3. Зависимости концентрации заполненных ловушек n_t (*a*) и производной dn_t/dE_f (*b*) от энергии квазиуровня Ферми E_f .

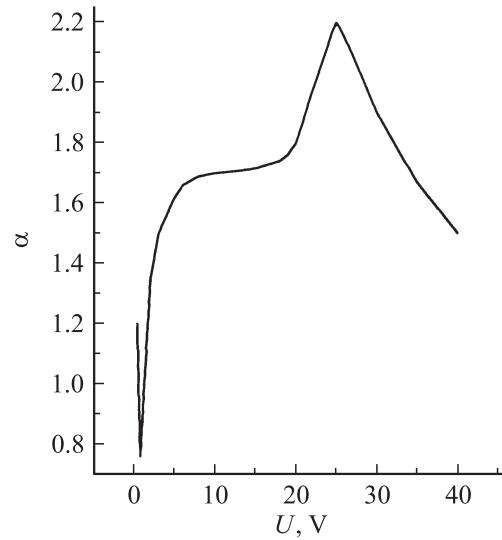


Рис. 4. Зависимость α от U при $T = 334$ К для образца поликристалла ZnGa₂Se₄.

описании ВАХ как $I \propto U^\alpha$ от напряжения и тока [23]:

$$\alpha(U, I) = \frac{d \lg I}{d \lg U} = \frac{U}{I} \frac{dI}{dU}. \quad (6)$$

В [25] показано, что характер изменения α с напряжением (током) является определяющим при идентификации различных физических механизмов электропроводности в зависимости от величины электрического поля. Особые точки на зависимости $\alpha(U, I)$ позволяют определить основные параметры полупроводников. Авторами [23] получены выражения, которые аналитически связывают для особых точек величины α с напряжением, током и параметрами полупроводника. На основе экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, при различных температурах определены величины α . Зависимость $\alpha(U, I)$ при 334 К показана на рис. 4. Видно, что кривая при напряжении $U_{\min} = 0.65$ В (ток $I_{\min} = 1.7 \cdot 10^{-8}$ А) проходит через минимум $\alpha_{\min} = 0.76$, а при напряжении $U_{\max} = 25$ В (ток $I_{\max} = 4.5 \cdot 10^{-6}$ А) через максимум $\alpha_{\max} = 2.2$.

Наличие минимума на зависимости $\alpha(U, I)$ позволило определить прозрачность контактной области (D_k^*), скорость поверхностной рекомбинации (S_k), время жизни носителей заряда (τ):

$$D_k^* = \frac{1 - \sqrt{1 - \alpha_{\min}}}{\sqrt{1 - \alpha_{\min}}} \frac{\mu U_{\min}}{L u_n}, \quad (7)$$

где $u_n = \sqrt{8kT/\pi m^*}$ — средняя тепловая скорость электронов;

$$S_k = \frac{1 - \sqrt{\alpha_{\min}}}{4\sqrt{1 - \alpha_{\min}}} \frac{\mu U_{\min}}{L}, \quad (8)$$

$$\tau = \frac{3L^2 \sigma_0}{32(1 - \alpha_{\min})^2 \mu I_{\min}}, \quad (9)$$

где σ_0 — проводимость омической области ВАХ.

Путем подстановки экспериментальных значений величин, входящих в формулы (7)–(9), сделаны следующие оценки: $D_k^* = 10^{-5}$, $S_k = 0.65$ м/с, $\tau = 1.5 \cdot 10^{-4}$ с.

Появление максимума на зависимости $\alpha(U, I)$ в поликристаллах $ZnGa_2Se_4$ требует выяснения механизма токопрохождения в области скачков тока, имеющих место в электрических полях выше 10^3 В/см. Для разграничения механизмов электропроводности полупроводников в электрических полях вводится дискриминационный коэффициент Q_{\max} , который определяется как отношение концентрации пространственного заряда к концентрации свободных носителей тока. Для полевой ионизации, монополярной и двойной инжекции должны выполняться условия $Q_{\max} < 4\alpha_{\max}$, $Q_{\max} \geq 1$, $Q_{\max} \leq 1$ соответственно. В случае полевой ионизации получено следующее выражение [23,25]:

$$Q_{\max} = \frac{(2\alpha_{\max} - 1)^2(\alpha_{\max} - 1)}{(\alpha_{\max} + 1)^2}. \quad (10)$$

Если подставить величину $\alpha_{\max} = 2.2$ для поликристаллов $ZnGa_2Se_4$ в (10), получим $Q_{\max} = 1.4$. Это означает, что условия полевой ионизации $Q_{\max} < 4\alpha_{\max}$ и монополярной инжекции $Q_{\max} \geq 1$ для поликристалла $ZnGa_2Se_4$ выполняются.

4. Заключение

Дифференциальный метод анализа ВАХ в инжекционной области позволяет получить ценную информацию о ловушках в $ZnGa_2Se_4$. На основании расчетных данных для концентрации ловушек в $ZnGa_2Se_4$ получены величины $N_t = 1.4 \cdot 10^{13}$, $8.2 \cdot 10^{12}$, $2.6 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$, прозрачность контактной области $D_k^* = 10^{-5}$, скорость поверхностной рекомбинации $S_k = 0.65$ м/с, время жизни носителей заряда $\tau = 1.5 \cdot 10^{-4}$ с. Установлено, что в электрических полях меньше 10^3 В/см механизм токопрохождения обусловлен монополярной инжекцией носителей заряда.

Список литературы

- [1] J.A. Beun, R. Nitsche, M. Lichtensteiger. *Physica*, **27**, 448 (1961).
- [2] N.A. Goryunova. *The Chemistry of Diamond-Like Semiconductors* (Chapman and Hall, London, 1965).
- [3] L.I. Berger, V.D. Prochukhan. *Ternary Diamond-Like Semiconductors* (Consultants Bureau, N.Y., 1969).
- [4] W. Ludwig, G. Voigt. *Phys. Status Solidi*, **24**, K 161 (1967).
- [5] J.A. Beun, R. Nitsche, M. Lichtensteiger. *Physica*, **26**, 647 (1960).
- [6] R. Nitsche, W.J. Merz. *Helv. Phys. Acta*, **35**, 275 (1962).
- [7] S. Shionoya, Y. Tamoto. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19**, 1142 (1962).
- [8] L. Krausbauer, R. Nitsche, P. Wild. *Proc. Intern. Conf. on Luminescence* (Budapest, 1966) p. 1107.
- [9] G.B. Abdullaev, V.B. Antonov, D.T. Guseinov, R.Kh. Nanu, E.Yu. Saliev. *Sov. Phys. Semicond.*, **2**, 878 (1969).
- [10] W. Kim, M. Jin, S. Hyeon, Y. Kim, B. Park. *Sol. St. Commun.*, **74**(2), 123 (1990).
- [11] Y.-G. Kim, L. Chomsik. *J. Appl. Phys.*, **83**(12), 8068 (1998).
- [12] J.W. Kim, Y.J. Kim. *J. Eur. Ceramic Soc.*, **27**(13–15), 3667 (2007).
- [13] S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu, V.N. Fulga, Yu.O. Derid. *Phys. Status Solidi A*, **114**(1), 259 (1989).
- [14] X.-S. Jiang, S. Mi, P.-J. Sun, Y. Lu, J.-Q. Liang. *Chinese Phys. Lett.*, **26**, 077 102 (2009).
- [15] G. Antonioli, P.P. Lottici, C. Razzetti. *Phys. Status Solidi B*, **152**(1), 39 (2006).
- [16] A. Eifler, G. Krauss, V. Riede, V. Krämer, W. Grill. *J. Phys. Chem. Sol.*, **66**(11), 2052 (2005).
- [17] D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjon, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu. *J. Appl. Phys.*, **104**(6), 063 524 (2008).
- [18] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A.D. Storger, G. Storger. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **279**, 241 (1955).
- [19] P. Manca, C. Muntoni, F. Raga, A. Spiga. *Phys. Status Solidi B*, **44**, 51 (1971).
- [20] М. Ламперг, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973) ч. 1, гл. 5, с. 103.
- [21] C. Manfredotti, C.De Blasi, S. Galassini, G. Micocci, L. Ruggiero, A. Tepore. *Phys. Status Solidi A*, **36**, 569 (1976).
- [22] S. Nespurek, J. Sworakowski. *Phys. Status Solidi A*, **41**(2), 619 (1977).
- [23] А.Н. Зюганов, С.В. Свечников, А.Ю. Тхорик, Е.П. Шульга. *УФЖ*, **21**, 370 (1977).
- [24] N.A. Goryunova. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [25] А.Н. Зюганов, А.М. Иванов, С.В. Свечников. *Электрон. моделирование*, **12**, 6 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Voltage–current characteristics of polycrystal $ZnGa_2Se_4$ compound

B.G. Tagiev⁺, O.B. Tagiev^{+,*}, S.G. Asadullayeva⁺

⁺ Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan
^{*} Branch of Moscow State University
named after M.V. Lomonosov,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract The voltage–current characteristics of $ZnGa_2Se_4$ were investigated in the temperature range 90–335 K. On the basis of calculated data the carrier trap concentrations in $ZnGa_2Se_4$ $N_t = 1.4 \cdot 10^{13}$, $8.2 \cdot 10^{12}$, $2.6 \cdot 10^{12}$ cm $^{-3}$ were obtained, as well as the transparency of the contact region $D_k^* = 10^{-5}$, the surface recombination speed $S_k = 0.65$ m/s, the charge carrier lifetime $\tau = 1.5 \cdot 10^{-4}$ s. It is established that in the electric fields less than 10^3 V/cm, the mechanism of current flow is due to monopolar injection of charge carriers.