

03
Эффект Пула—Френкеля в халькогенидных полупроводниках с различными кристаллическими структурами

© А.М. Пашаев^{1,2}, Б.Г. Тагиев^{1,2}, О.Б. Тагиев^{2,3}

¹ Национальная академия авиации,
Баку, Азербайджан

² Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

³ Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Баку, Азербайджан

E-mail: oktay58@mail.ru

(Поступила в Редакцию 1 октября 2012 г.)

Представлены результаты исследований электропроводности большой группы халькогенидных полупроводников, имеющих слоистую, кубическую и орторомбическую структуру, в сильных электрических полях до 10^5 В/см. Выявленный рост электропроводности σ в сильных электрических полях объясняется термоэлектронной ионизацией Френкеля. Это позволило наряду с другими параметрами (например, энергией активации и концентрацией ловушек, длиной свободного пробега носителей тока, диэлектрическую проницаемость), а также оценить концентрацию и подвижность носителей тока исследуемых полупроводников. Показано, что в сильных электрических полях в полупроводниках, когда имеет место термоэлектронная ионизация ловушек, их диэлектрическая проницаемость ϵ , обусловленная электронной поляризацией, определяется простым способом, т. е. $\epsilon = n^2$ (где n — коэффициент преломления света).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Республики Азербайджан (грант № EIF-2011-1(3)-82/01/1).

1. Введение

Халькогенидные двойные и тройные соединения с общими формулами $A^{III}B^{VI}$ ($A_2^{III}B_3^{VI}$) и $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ являются интересными полупроводниковыми объектами для исследования электрических, фотоэлектрических и люминесцентных явлений.

Слоистые кристаллы типа GaSe из группы $A^{III}B^{VI}$ (где A^{III} — Ga, In, Al и др.) в настоящее время из-за их структурных особенностей (в слоях имеет место ковалентная связь, а между слоями — связь Ван-дер-Ваальса) привлекают большое внимание исследователей [1–3]. Соединения $A^{III}B^{VI}$ не имеют аналогов среди элементарных полупроводников и отличаются рядом специфических свойств. В этих полупроводниках различие химических связей в слоях и между ними приводит к анизотропии их физических свойств.

В зависимости от типа и концентрации примесей, вводимых в $A^{III}B^{VI}$, их удельное сопротивление изменяется в широком интервале (10^2 – $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$), при этом резко увеличивается фоточувствительность (отношение темнового сопротивления R_d к световому R_l составляет 10 – 10^4) [4–6].

Халькогениды галлия состава $A_2^{III}B_3^{VI}$ (Ga_2Se_3 , Ga_2Te_2 и др.) являются алмазоподобными полупроводниками со структурными дефектами, обусловленными вакансиями галлия [7,8]. Наличие вакантных мест в структурах соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ делает их интересными для исследования электрических, диэлектрических, люминесцентных явлений и перспективными для создания фотоэлектри-

ческих преобразователей. Соединения типа Ga_2S_3 характеризуются фоточувствительностью и люминесценцией.

Соединения $\text{Ca}(\text{Eu}, \text{Ba}, \text{Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4(\text{Se}_4)$ при возбуждении их рентгеновскими и ультрафиолетовыми излучениями, электронными пучками и сильным электрическим полем в интервале температур 4.2–500 К обнаруживают эффективную люминесценцию [9–11].

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что в процессах фотопроводности и люминесценции полупроводников важную роль играют локальные уровни [12–14].

В настоящей работе с целью определения механизмов токопрохождения и важных параметров локальных уровней исследование электропроводности полупроводников, входящих в группы $A^{III}B^{VI}$ ($A_2^{III}B_3^{VI}$) и $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, проводилось в сильных электрических полях до 10^5 В/см в интервале температур 77–400 К.

2. Термополевой эффект Пула—Френкеля в полупроводниках и диэлектриках

Проблемы совместного воздействия температуры и сильного электрического поля на ионизацию примесных уровней в полупроводниках, диэлектриках и структурах на их основе впервые более 70 лет назад теоретически рассмотрены Френкелем [15,16]. Поэтому увеличение электропроводности указанных материалов с ростом электрического поля объясняют термоэлектронной ионизацией Френкеля. В литературе термоэлектронную

ионизацию Френкеля часто называют эффектом Пула и Френкеля (ЭПФ) [17,18]. Это, по всей вероятности, связано с тем, что Пул [19] почти 100 лет тому назад показал, что электропроводность σ слюды в сильных электрических полях увеличивается по экспоненциальному закону $\sigma = \sigma_0 e^{\alpha E}$ (σ_0 — электропроводность в области выполнения закона Ома, α — наклон зависимости $\lg \sigma$ от E). Согласно теории термоэлектронной ионизации Френкеля, электропроводность полупроводников и диэлектриков в сильных электрических полях экспоненциально зависит от квадратного корня электрического поля: $\sigma = \sigma_0 e^{\beta \sqrt{E}}$ ($\beta = \frac{e^3}{\sqrt{\pi \epsilon \epsilon_0 k T}}$ — наклон зависимости $\lg \sigma$ от \sqrt{E}). Коэффициент Пула α не связан с природой материала, тогда как коэффициент Френкеля β через диэлектрическую проницаемость ϵ зависит от природы материала.

Губанов [20] называет механизм Френкеля объемным эффектом Шоттки [21]. В эффекте Шоттки рассматривается уменьшение работы выхода из металла в вакуум при термоэлектронной эмиссии за счет сильного электрического поля. В этом смысле термоэлектронная ионизация примесных уровней (ловушек) в сильном электрическом поле аналогична эффекту Шоттки. Однако необходимо отметить, что механизм термоэлектронной ионизации Френкеля реализуется не у электрода, а во всем объеме полупроводника и диэлектрика.

ЭПФ теоретически рассмотрен во многих работах (см., например, [22,23]) и экспериментально обнаружен в полупроводниках, диэлектриках и структурах на их основе (см., например, [24,25]).

Сущность ЭПФ заключается в понижении энергии активации примесных уровней электрическим полем, что приводит к увеличению концентрации носителей тока

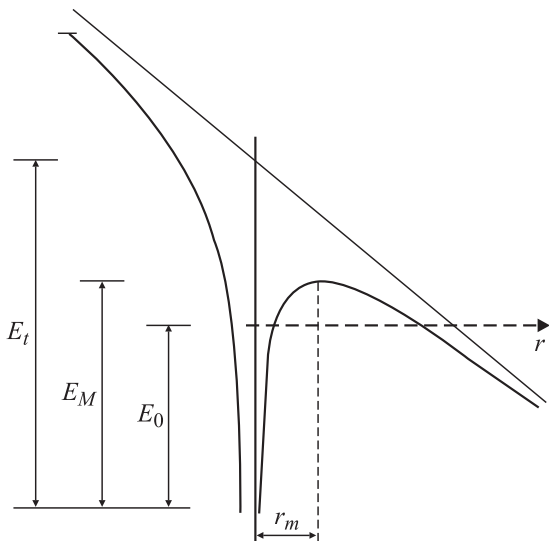


Рис. 1. Энергетическая диаграмма ловушек в электрическом поле. E_t — энергия активации ловушек; E_M — энергия активации, $E_M = E_t - \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}\right)^{1/2} E^{1/2}$; E_0 — энергия активации ловушек, при которой происходит облегченное температурой туннелирование.

в полупроводниках и диэлектриках. Согласно теории Френкеля, энергия активации ловушек E_t с ростом величины электрического поля E уменьшается (рис. 1) [17]

$$E_t(E) = E(0) - \sqrt{\frac{e^3 E}{\pi \epsilon \epsilon_0}}, \quad (1)$$

где $E(0)$ — энергия активации ловушек в области выполнения закона Ома. В соответствии с формулой (1) величина E_t , которая в сильных электрических полях определяется по температурной зависимости электропроводности, линейно уменьшается с ростом \sqrt{E} .

В [17] отмечается, что ЭПФ имеет место, когда минимальное расстояние между ловушками равно расстоянию от ловушки до максимума потенциального барьера $r_m = \sqrt{e/\pi \epsilon \epsilon_0 F_{cr}}$. Это условие соответствует концентрации ловушек

$$N_t \approx 1/(2r_m)^2 = (\pi \epsilon \epsilon_0 F_{cr} e^{-1})^{3/2}. \quad (2)$$

В (2) F_{cr} — минимальная величина электрического поля, при котором наблюдается ЭПФ. Для оценки N_t по формуле (2) необходимо знать ϵ . Однако, определяя коэффициент Френкеля β при разных температурах, можно видоизменить выражение для N_t , тогда получим

$$N_t = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{2e}{kT\beta} F_{cr}^{1/2} \right)^3. \quad (3)$$

В [26] найдена связь между критическим радиусом центра захвата и уменьшением высоты потенциального барьера (см. (1)). Принимая во внимание линейную зависимость между E_t и \sqrt{F} , мы получили выражение [27,28] для N_t в следующем виде:

$$N_t = \frac{3}{4\pi} \frac{e^3 F_{cr}^{3/2} (F_2^{1/2} - F_1^{1/2})^3}{(E_t' - E_t'')^3}, \quad (4)$$

где F_1 и F_2 — напряженности электрического поля, при которых энергии активации ловушек равны E_t' и E_t'' соответственно.

Френкель [29] в начале пятидесятых годов XX века развивает результаты своих работ [15,16] о „надбарьерном механизме“ термоэлектронной эмиссии из отдельных атомов полупроводников и диэлектриков, облегчающей их ионизацию. В предположении, что во внутренних (достаточно экранированных) точках тела $\varphi = 0$ (где φ — электрический потенциал, соответствующий полю E), он получает следующее выражение для отношения концентраций положительных (дырок) и отрицательных зарядов:

$$\frac{n^+}{n^-} = e^{-\frac{2e\varphi}{kT}}. \quad (5)$$

Уравнение (5) совместно с уравнением Пуассона позволяет в принципе определить концентрацию положительных (n^+) и отрицательных (n^-) зарядов во всем объеме полупроводника и диэлектрика, находящихся в сильном электрическом поле E_0 ,

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 4\pi \left[e^{\frac{2e\varphi}{kT}} - e^{-\frac{e\varphi}{kT}} \right]. \quad (6)$$

В [30] получены следующие решения уравнения (6):

$$n^+ = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{4kT} E_0^2 + n_0 - \left[\frac{1}{4} \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2kT} E_0^2 + 2n_0 \right)^2 - n_0^2 \right]^{1/2},$$

$$n^- = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{4kT} E_0^2 + n_0 + \left[\frac{1}{4} \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2kT} E_0^2 + 2n_0 \right)^2 - n_0^2 \right]^{1/2}. \quad (7)$$

Автором [30] уравнения (7) анализировались для двух случаев: 1) $\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{4kT} E_0^2 \ll n_0$; 2) $\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{4kT} E_0^2 \gg n_0$. В этих выражениях E_0 — электрическое поле при $x = 0$.

В первом случае концентрации n^+ и n^- около электрода не зависят от электрического поля: $n^+ = n^- \approx n_0$.

Второй случай выполняется, когда $n_0 \approx \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{4kT} E_0^2$.

Автор [30] предполагает, что имеется лимитирующая величина электрического поля E_{lim} , отделяющая первый случай ($E_0 < E_{\text{lim}}$) от второго $E_0 > E_{\text{lim}}$. При этом в [30] приводится следующая формула для определения концентрации n_0 в области выполнения закона Ома:

$$\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{4kT} E_{\text{lim}}^2 = n_0, \quad (8)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника и диэлектрика, ε_0 — электрическая постоянная вакуума, k — коэффициент Больцмана, T — абсолютная температура. В соответствии с теорией Френкеля в (8) входит величина диэлектрической проницаемости, обусловленная высокочастотной электронной поляризацией (т.е. $\varepsilon = n^2$).

Оценка n_0 по формуле (8) проводилась для слоистых, кубических и орторомбических кристаллов типа GaSe, Ga₂Se₃ и EuGa₂S₄ соответственно в электрических полях, при которых наблюдается ЭПФ.

3. Методика эксперимента

Синтезированы двойные и тройные халькогенидные полупроводники со слоистой (типа GaSe), кубической (типа Ga₂Se₃) и орторомбической (типа EuGa₂S₄, BaGa₂S₄ и др.) структурой.

Указанные типы соединений синтезировались из соответствующих компонентов, взятых в стехиометрических соотношениях, в вакуированных кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-4} мм рт.ст. Монокристаллы слоистых полупроводников выращивались методом Бриджмена. При этом размеры выращенных слоистых монокристаллов GaSe, GaTe, InSe и твердых растворов на их основе были $1.5 \times 6.0 \times 20$ мм. Омические контакты к образцам слоистых монокристаллов создавались сплавлением индия. Размеры образцов были $3 \times 0.2 \times 5$ мм. В этих кристаллах для измерения электропроводности вдоль (σ_{\parallel}) и поперек слоев (σ_{\perp}) омические контакты наносились на противоположную поверхность и торцы образцов, что позволяло оценить анизотропию проводимости.

Монокристаллы образцов с кубической структурой типа Ga₂Se₃ также выращивались методом Бриджмена, а образцы с орторомбической структурой — методом химической газотранспортной реакции. В качестве переносчика использовался иод.

Образцы монокристаллов халькогенидных полупроводников с кубической (типа Ga₂Se₃) и орторомбической (типа EuGa₂S₄, BaGa₂S₄) структурой подвергались химическому травлению. После травления образцы промывались в дистиллированной воде и спирте, омические контакты к ним создавались сплавлением индия. Толщина образцов изменялась в интервале 70–200 мкм. Площадь омических контактов изменялась от 1 до 6 мм².

4. Результаты измерений и их обсуждение

Анализ экспериментальных данных показывает, что в сильных электрических полях от 10^3 до $5 \cdot 10^4$ В/см

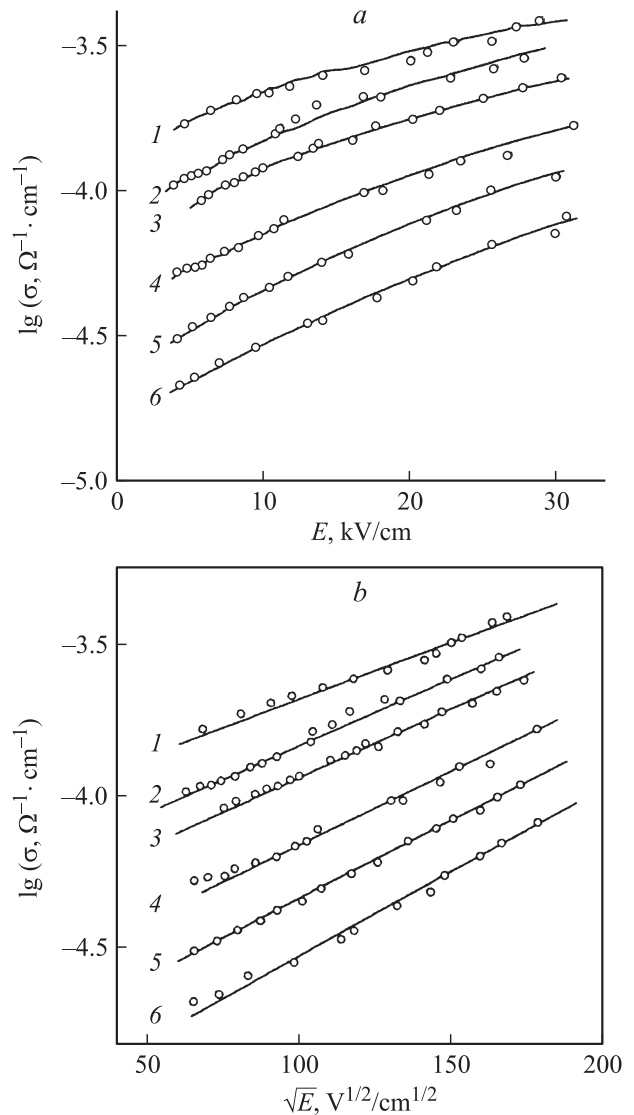


Рис. 2. Зависимость электропроводности σ монокристалла GaSe от напряженности электрического поля E при различных температурах. T, K : 1 — 216, 2 — 198, 3 — 185, 4 — 169, 5 — 158, 6 — 144. *a* — в координатах $\lg \sigma - E$, *b* — в координатах $\lg \sigma - \sqrt{E}$.

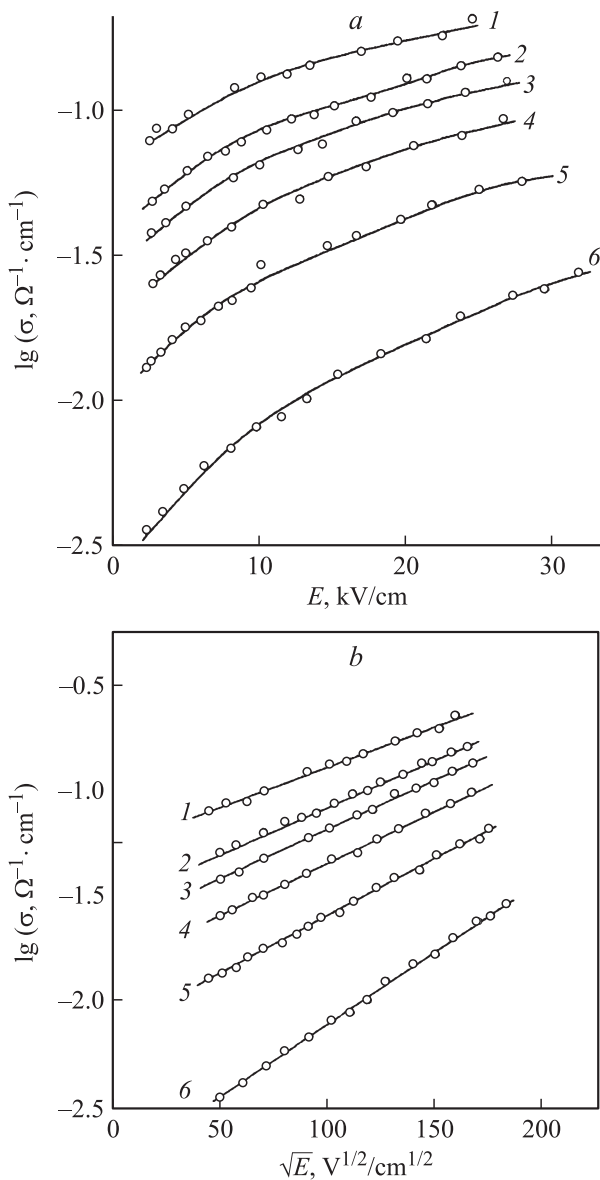


Рис. 3. Зависимость электропроводности σ монокристалла p -GaTe от напряженности электрического поля E при различных температурах. T, K : 1 — 202, 2 — 180, 3 — 173, 4 — 156, 5 — 143, 6 — 123. *a* — в координатах $\lg \sigma - E$, *b* — в координатах $\lg \sigma - \sqrt{E}$.

зависимость σ различных халькогенидных полупроводников от E хорошо описывается формулой Френкеля.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные для слоистых кристаллов на примере GaSe в координатах $\lg \sigma - E$ и $\lg \sigma - \sqrt{E}$. Аналогичные зависимости получены и для других образцов двойных и тройных халькогенидных полупроводников (рис. 3). Нетрудно заметить, что экспериментальные данные в координатах $\lg \sigma - \sqrt{E}$ (рис. 2, *b* и 3, *b*) лучше укладываются на прямую, чем в координатах $\lg \sigma - E$ (рис. 2, *a* и 3, *a*). Видно, что наклон зависимостей $\lg \sigma - \sqrt{E}$ с уменьшением температуры увеличивается. Этот результат хорошо согласуется с теоретическим выражением для коэффициента

Френкеля β . Если анализировать температурную зависимость β от обратной температуры, видно, что зависимость между этими величинами линейная (рис. 4). Из выражения для β следует, что произведение $Z = \beta kT$ от температуры не зависит, что хорошо иллюстрируется рис. 5.

Однако, как отмечается в [31], когда акцепторные или донорные уровни окружены ловушками, статистически заполненными электронами, наблюдается зависимость Z от T . При учете экранирования ионизируемых примесных уровней ловушками, статистически заполненными электронами, для температурной зависимости эффективной величины Z_{eff} получено следующее выражение:

$$Z_{\text{eff}} = Z_0 \left[\frac{ET}{ET + CN_t} \right]^{1/2}, \quad (9)$$

где

$$C = \frac{e^3}{8\pi\epsilon^2k}, \quad Z_0 = \sqrt{\frac{e^2}{\pi\epsilon\epsilon_0}}$$

Эксперименты и расчеты показывают, что зависимость Z от T имеет место при концентрации ловушек $N_t > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

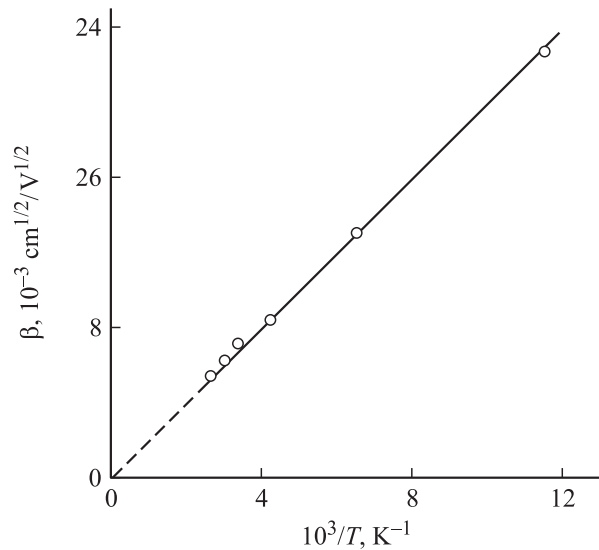


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента Френкеля β для образца монокристалла $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$.

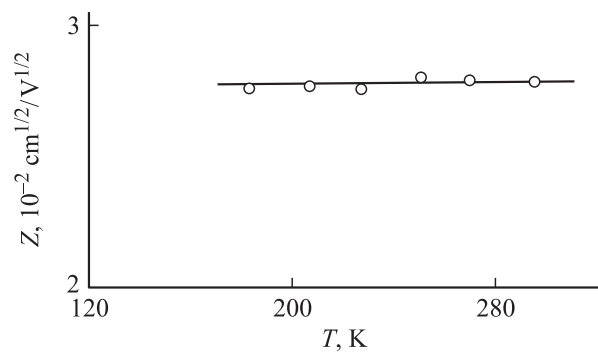


Рис. 5. Зависимость Z от температуры для образца монокристалла $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.95}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.05}$.

Параметры исследованных материалов

Материал	Концентрация носителей тока, cm^{-3}	Подвижность носителей тока, $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	Энергия активации ловушек, eV	Концентрация ловушек N_t , cm^{-3}	Длина свободного пробега электрона, cm	$\epsilon = n^2$
GaSe	$4 \cdot 10^{14}$	25	0.12–0.54	$5 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-6}$	8
GaTe	$5 \cdot 10^{13}$	50	0.12–0.54	$2 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{-6}$	6
Ga ₂ Se ₃	$5 \cdot 10^{10}$	10	0.12–0.54	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{-7}$	10
Ga ₂ S ₃	$5 \cdot 10^{10}$	10	0.12–0.54	$6 \cdot 10^{13}$	10^{-6}	7
EuGa ₂ S ₄	$3 \cdot 10^9$	2	0.12–0.54	$3.7 \cdot 10^{14}$	10^{-7}	8

Анализ полученных данных показывает, что выполнение закона Френкеля в различных халькогенидных полупроводниках со слоистой (типа GaSe), кубической (типа Ga₂Se₃) и орторомбической (типа EuGa₂S₄) структурой позволяет определить важнейшие параметры этих материалов, например энергию активации примесных уровней, диэлектрическую проницаемость, длину свободного пробега носителей тока, концентрацию ловушек, концентрацию носителей тока и их подвижность.

Результаты оценки параметров исследуемых полупроводников представлены в таблице.

5. Заключение

Исследование электропроводности монокристаллов слоистых (типа GaSe), кубических (типа Ga₂Se₃) и орторомбических (типа EuGa₂S₄) кристаллов в области выполнения закона Ома в сильных электрических полях до 10^5 V/cm при температурах 77–400 К позволяет определить механизм токопрохождения и оценить ряд важнейших параметров указанных полупроводников. К таким параметрам относятся энергия активации и концентрация ловушек, длина свободного пробега носителей тока, концентрация свободных носителей тока, их подвижность и др.

Установлено, что температурная зависимость электропроводности широкого круга халькогенидных полупроводников с различными кристаллическими структурами в области выполнения закона Ома в сильных электрических полях до 10^5 V/cm носит экспоненциальный характер. Рост σ в сильных электрических полях объясняется термополевым эффектом Френкеля, при этом энергия активации ловушек линейно уменьшается с увеличением величины квадратного корня электрического поля.

Список литературы

- [1] S. Shigetomi, T. Jkari, N. Nakashima. J. Appl. Phys. **74**, 4125 (1993).
- [2] А.П. Одринский. ФТП **44**, 883 (2010).
- [3] Б.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, С.Ю. Саркисов. ФТП **44**, 1194 (2010).
- [4] E.S. Guseinova, V.A. Gadzhiev, B.G. Tagiyev. Phys. Status Solidi B **36**, 75 (1969); Phys. Status Solidi A **2**, 463 (1970).
- [5] C. Manfredotti, A.M. Mancini, R. Murri, A. Rizzo, L. Vasenelli. Nuovo Cimento B **39**, 257 (1977).
- [6] C. Manfredotti, R. Murri, A. Rizzo. Phys. Rev. B **10**, 3387 (1974).
- [7] З.С. Медведева. Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. Наука, М. (1968). 216 с.
- [8] Н.А. Горюнова. Сложные алмазоподобные полупроводники. Сов. радио, М. (1968). 267 с.
- [9] Г.К. Асланов, Ч.М. Брискина, В.Ф. Золин, В.М. Маркушев, Г.М. Нифтиев, О.Б. Тагиев. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **22**, 1630 (1986).
- [10] Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев, Р.Б. Джаббаров, Н.Н. Мусаева. Неорганические материалы **35**, 33 (1999).
- [11] C. Barthou, P. Benல்லoul, B.G. Tagiyev, O.B. Tagiyev, S.A. Abushev, F.A. Kazimova. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 8075 (2004).
- [12] A. Milhs. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. Мир, М. (1977). 568 с.
- [13] С.М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, М. (1963). 496 с.
- [14] А.Н. Георгобиани, П.А. Пипинис. Туннельные явления в люминесценции полупроводников. Мир, М. (1994). 224 с.
- [15] Я.И. Френкель. ЖЭТФ **8**, 1893 (1938).
- [16] J.I. Frenkel. Phys. Rev. **54**, 657 (1938).
- [17] R.M.Hill. Phil. Mag. **23**, 59 (1971).
- [18] G.A. Connall, D.L. Camphausen, W. Pael. Phil. Mag. **26**, 541 (1972).
- [19] Н.Н. Пооле. Phil. Mag. **32**, 122 (1916).
- [20] А.И. Губанов. ЖТФ **24**, 308 (1954).
- [21] W. Schottky. Z. Phys. B **118**, 539 (1942).
- [22] Н.Г. Волков, В.К. Ляпидевский. ФТТ **14**, 1337 (1972).
- [23] C.L. Roy. J. Phys. Chem. Solids **47**, 825 (1986).
- [24] Y.-F. Chen. Phys. Status Solidi B **153**, 695 (1989).
- [25] O.B. Tagiyev, G.A. Kasimova. Phys. Status Solidi A **128**, 167 (1991).
- [26] G.A. Dussel, K.W. Böer. Phys. Status Solidi B **39**, 375 (1970).
- [27] Б.Г. Тагиев, У.Ф. Касумов, Н.Н. Мусаева, Р.Б. Джаббаров. ФТТ **45**, 403 (2003).
- [28] Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев, Г.А. Касимова. ФТП **25**, 1877 (1991).
- [29] Я.И. Френкель. ЖЭТФ **23**, 619 (1952).
- [30] J. Godlewski. Phys. Status Solidi A **64**, 499 (1981).
- [31] Y. Chan, T.S. Jayadevaiah. Phys. Status Solidi B **49**, K129 (1972).