

08,06

Фотоэлектрическая активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{TlInS}_2 : \text{La}$

© А.П. Одринский¹, Т.Г. Мамедов², М.-Н.Ю. Seyidov^{2,3}, В.Б. Алиева²

¹ Институт технической акустики НАН Белоруссии, Витебск, Белоруссия

² Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

³ Department of Physics, Gebze Institute of Technology, Gebze, Kocaeli, Turkey

E-mail: odra@mail333.com

(Поступила в Редакцию 23 января 2014 г.)

Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия использована при изучении глубоководных дефектов сегнетоэлектрика-полупроводника TlInS_2 . Сравняются особенности их регистрации в легированном лантаном и нелегированном монокристаллах. Предложено объяснение снижения фотоэлектрической активности дефектов в легированном образце.

1. Введение

Соединение TlInS_2 является представителем класса слоистых тройных халькогенидных полупроводников с общей формулой $A^3B^3C_2^6$ (A — Tl; B — Ga, In, Fe; C — S, Se). Диэлектрические свойства TlInS_2 интенсивно исследовались в связи с обнаружением в нем при понижении температуры фазовых переходов в несообразную фазу ($T_i = 216$ К), а затем в соразмерную сегнетоэлектрическую фазу ($T_c = 201$ К) с учетверением элементарной ячейки вдоль оси C [1]. Не последнюю роль в понимании практически важных свойств таких материалов играют точечные дефекты кристаллической структуры, исследуемые в полупроводниковых материалах с применением различных вариантов нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS [2]). Основанные на электрическом способе возбуждения полупроводника полем либо током варианты DLTS-метода в сегнетоэлектриках сталкиваются с проблемой наличия неконтролируемой активности внутренних электрических полей, обусловленных доменной структурой. В то же время предварительные исследования легированных примесью Er, Tb и В монокристаллов TlInS_2 [3] показали эффективность применения варианта DLTS, использующего световое возбуждение, — фотоэлектрической релаксационной спектроскопии или PICTS [4] — при изучении электрически активных дефектов сегнетоэлектрического кристалла. В настоящей работе представлены результаты исследований методом PICTS специально нелегированных и легированных лантаном кристаллов TlInS_2 .

2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы TlInS_2 и $\text{TlInS}_2 : \text{La}$ были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера в предварительно откачанной (10^{-5} Торр) и запаянной кварцевой ампуле

из смеси навесок исходных компонентов, взятых в стехиометрической пропорции. Легирование проводилось добавкой соответствующей навески La в ампулу с предварительно синтезированным TlInS_2 . Кристаллы обладали проводимостью p -типа с концентрацией носителей заряда $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ при 300 К. Образцы имели размер $2 \times 4 \times 1$ мм. Контакты формировались пайкой индием на торцевых поверхностях образца с частичным захватом фронтальной поверхности — плоскости скола. Геометрия протекания тока — вдоль слоев кристалла. Качество контактов оценивалось по вольт-амперной характеристике, которая была линейной при комнатной температуре. Световое возбуждение падало перпендикулярно поверхности кристалла — плоскости скола — и выбиралось из условия получения максимального фотоотклика, что соответствовало энергии фотонов $h\nu = 2.28 - 2.44$ эВ при плотности потока фотонов на поверхности образца $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Измерительная установка и методика измерений подробно описаны в [5]. Регистрация релаксации фотоотклика осуществлялась в процессе нагрева образца со скоростью ~ 2 К/мин в диапазоне температур 78–330 К с шагом 1 К. При регистрации проводилось поточечное накопление и усреднение кинетики сигнала (60 реализаций), содержащей 2000 отсчетов, расположенных через фиксированный интервал времени $\Delta t = 5 \cdot 10^{-5}$ с.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены PICTS-спектры образца кристалла $\text{TlInS}_2 : \text{La}$, полученные по методике DLTS-анализа данных релаксации фотоотклика [5]. Можно отметить довольно структурированную часть спектров с отчетливо различимыми максимумами в области температур ниже температур фазовых переходов TlInS_2 в несообразную и сегнетоэлектрическую фазы [6]. Смещение

температурного положения максимума в наборе спектров, соответствующих различным характеристическим временам релаксации, сопоставимо с термоактивацией эмиссии неравновесного заполнения дефектов, создаваемого фотовозбуждением. На рис. 2 приведены спектры легированного лантаном и нелегированного кристаллов

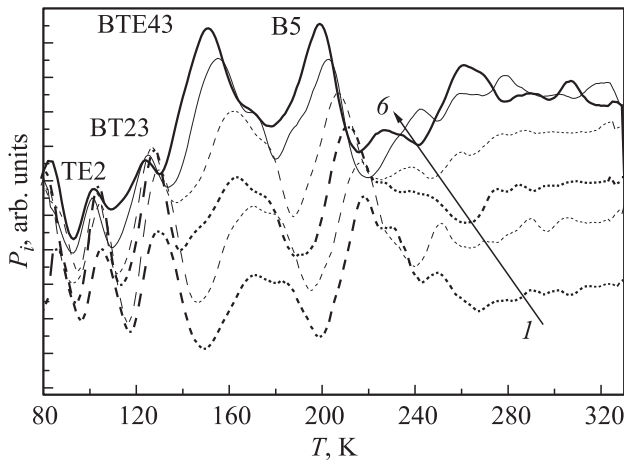


Рис. 1. Набор PICTS-спектров, соответствующих характеристическим временам релаксации 0.45 (1), 0.74 (2), 1.3 (3), 2.45 (4), 4.7 (5) и 9.3 ms (6). Спектры нормированы по высоте доминирующего максимума и последовательно смещены вдоль оси ординат. Обозначения максимумов даны в соответствии с [3].

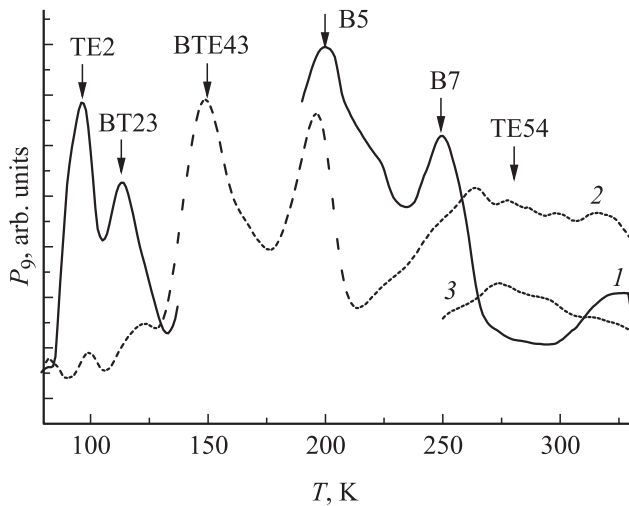


Рис. 2. Спектры нелегированного (1) и легированного лантаном (2) кристаллов TlInS₂, соответствующие характеристическому времени релаксации $\tau_x = 125$ ms. Спектры сглажены усреднением по десяти точкам. Стрелками отмечены температуры регистрации характеристического времени релаксации $\tau_x = 125$ ms для ранее обнаруженных дефектов [2]. Кривая 3 — участок соответствующего спектра из иного набора данных для легированного лантаном кристалла с более уверенной регистрацией дефекта TE54 на фоне случайных искажений спектра, связанных с неконтролируемой активностью внутренних электрических полей в кристалле. P_9 — девятый спектр из общего набора P_i спектров, где $i = 1, 2, \dots, 32$.

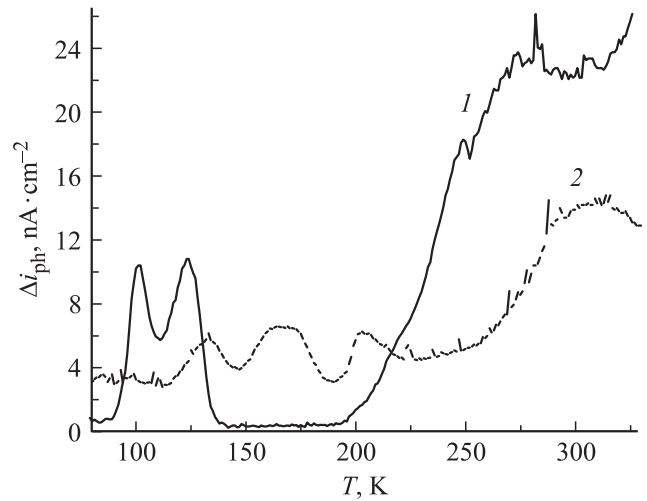


Рис. 3. Температурные зависимости стационарного фотоотклика Δi_{ph} нелегированного (1) и легированного лантаном (2) кристаллов TlInS₂.

TlInS₂, соответствующие характеристическому времени релаксации $\tau_x = 125$ ms. В случае легированного кристалла отчетливо видны пики, обусловленные перезарядкой обнаруженных ранее дефектов TE2, BT23, VTE43, B5 [3]. Для нелегированного образца уверенно идентифицируются дефекты TE2, BT23, B5, B7. Полученные в рамках DLTS-анализа значения энергий термоактивации перезарядки E_t и эффективных сечений захвата σ_t дефектов в кристаллах TlInS₂ и TlInS₂:La представлены в таблице совместно с диапазонами температур регистрации термоэмиссии с этих дефектов $\Delta_0 T$.

Регистрация перезарядки дефектов TE2, BT23 как в легированном, так и в нелегированном кристалле хорошо согласуется с предположением о том, что это собственные дефекты кристаллической структуры [3]. Области температур их регистрации согласуются с результатами исследований термостимулированных токов в TlInS₂ [7]. Соответствующие диапазоны температур $\Delta_0 T$ (см. таблицу) сопоставимы также с областями увеличения фотоотклика нелегированного образца. Зависимость „стационарного“ фотоотклика¹ от температуры приведена на рис. 3. В случае кристалла TlInS₂:La увеличение фотоотклика в соответствующих диапазонах температур $\Delta_0 T$ наблюдается для дефектов VTE43, B5 и TE54, тогда как для дефекта TE2 рост фотоотклика практически отсутствует. Для нелегированного кристалла фотоотклик не регистрируется в области температур 145–190 К (рис. 3), что не позволяет судить о наличии перезарядки дефекта VTE43, ответственного за доминирующий максимум в спектрах TlInS₂:La. Для дефекта BT23 в случае TlInS₂:La заметна небольшая особенность, однако максимум смещен в сторону более

¹ Величина фотоотклика определялась по разности напряжений сигнала в моменты времени, предшествующие включению/выключению светового импульса.

Параметры дефектов

Дефект	TlInS ₂ :La			TlInS ₂		
	Δ ₀ T, К	E _t , eV	σ _t , cm ²	Δ ₀ T, К	E _t , eV	σ _t , cm ²
TE2	98–115	0.2	2.2 · 10 ⁻¹⁴	93–110	0.16	6.9 · 10 ⁻¹⁵
BT23	115–135	0.25	5.7 · 10 ⁻¹³	115–135	0.18	2.9 · 10 ⁻¹⁶
ВТЕ43	145–181	0.3	5.0 · 10 ⁻¹⁵			
B2	190–229	0.29	4.9 · 10 ⁻¹⁶	191–240	0.30	1.8 · 10 ⁻¹⁶
B7				240–300	0.43	2.0 · 10 ⁻¹⁵
TE54	270–320	0.57	1.0 · 10 ⁻¹³			

высоких температур по сравнению с нелегированным образцом. Так, максимум фотоотклика при T = 132 К соответствует температуре регистрации скорости термоэмиссии e_t = 800 s⁻¹. Это значение существенно превышает величину e_t = 300 s⁻¹, соответствующую температуре регистрации максимального вклада перезарядки дефекта в фотоотклик в случае нелегированного кристалла (T = 123 К), что определялось максимальным изменением неравновесного заселения дефекта в цикле фотовозбуждение–релаксация. Таким образом, можно сделать вывод, что в целом фотоэлектрическая активность дефектов TE2 и BT23 при легировании кристалла снижается. Для установления причин этого явления мы провели подробный анализ изменения высоты максимума в наборе PICTS-спектров. На рис. 4 приведено сопоставление высоты максимума P_i и температуры его регистрации в i-м спектре TlInS₂ (кривые 1, 3) и TlInS₂:La (кривые 2, 4) для дефектов TE2 (кривые 1, 2) и BT23 (кривые 3, 4). Полученные зависимости весьма типичны для экспериментов с оптическим способом создания неравновесного заполнения дефекта [8], когда высота максимума уменьшается с ростом температуры в соответствии с формулой

$$P_i = W_i p_{i0}(T) / g_i = (W_i / g_i) N_i / (1 + \beta). \quad (1)$$

Здесь W_i — характеристический коэффициент i-го спектра, g_i — скорость генерации неравновесных дырок, p_{i0} — концентрация неравновесно заполненных дефектов при стационарном световом возбуждении, а N_i — общая концентрация дефекта, β — отношение скоростей опустошения и заполнения дефекта,

$$\beta = (e_t + e_p^o) / (p_0 C_{pt} + e_n^o), \quad (2)$$

где e_n^o — скорость оптического заполнения дефекта (переход электрона с дефекта в зону проводимости с поглощением фотона), e_{po} — скорость оптического опустошения дефекта (переход электрона из валентной зоны на дефект с поглощением фотона), C_{pt} — коэффициент захвата дырки из валентной зоны, p₀ — концентрация неравновесных свободных дырок. Здесь мы рассматриваем модель ловушки основных носителей заряда — дырок, поскольку время жизни неосновных носителей заряда в исследуемых кристаллах много меньше, и соответственно вероятность обнаружения ловушки

электронов очень низкая [9]. С учетом пропорциональности высоты максимума и концентрации неравновесно заполненных дефектов (см. (1)) в условиях, близких к стационарному фотовозбуждению, уменьшение неравновесного заполнения дефекта с ростом температуры хорошо согласуется с зависимостью скорости термоэмиссии от температуры

$$e_t(T) = \sigma_t T^2 B \exp(-E_t/kT), \quad (3)$$

где σ_t — эффективное сечение захвата; B = const для данного материала; E_t — энергия термоактивации эмиссии; k — постоянная Больцмана.

Также можно предположить, что снижение высоты пиков для легированного лантаном образца связано с уменьшением концентрации дефекта в процессе легирования кристалла, обусловленным образованием комплекса с участием собственного дефекта и атома легирующей примеси.

На вставке к рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе приведена диаграмма [W_i/P_i, e_{ti}] для дефекта TE2. Выбраны координаты, соответствующие ли-

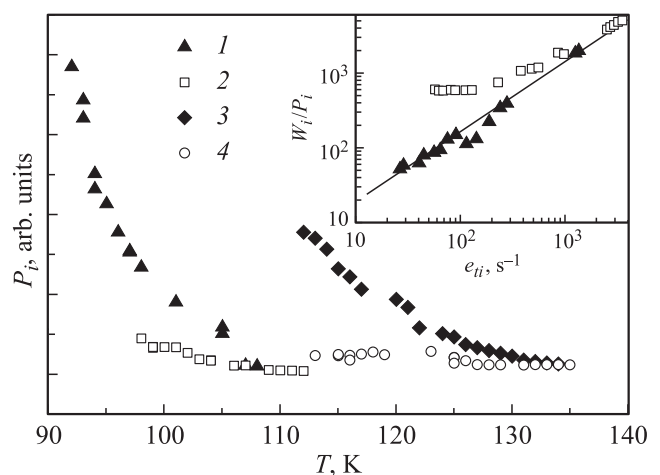


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивностей максимумов в полученных методом PICTS спектрах TlInS₂ (1, 3) и TlInS₂:La (2, 4). Кривые 1 и 2 соответствуют регистрации дефекта TE2, 3 и 4 — дефекта BT23. На вставке — сопоставление высоты максимума в PICTS-спектре и соответствующей скорости термоэмиссии при регистрации перезарядки дефекта TE2.

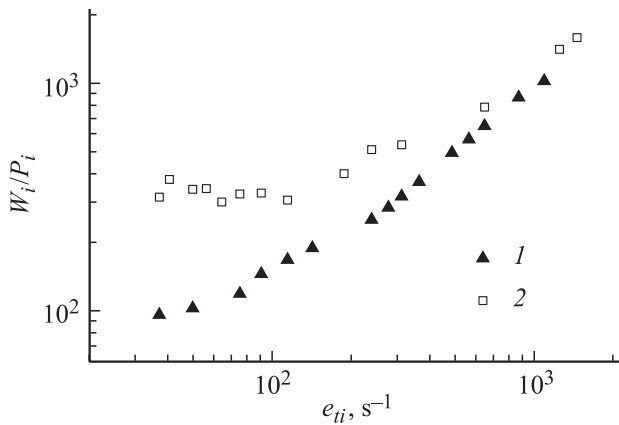


Рис. 5. Диаграмма $[W_i/P_i, e_{ii}]$ регистрации перезарядки дефекта VT23. Кривая 1 соответствует нелегированному кристаллу, кривая 2 — кристаллу легированному лантаном.

неаризации уравнения (3) относительно e_{ii} . Хорошо заметно различие характера зависимости на низкотемпературном крае области $\Delta_0 T$, соответствующем более низким значениям e_t . В случае нелегированного образца зависимость линейна. Это обстоятельство, согласно (1), свидетельствует о том, что в данном случае изменение с температурой светового заполнения дефекта главным образом определялось возрастанием скорости термоэмиссии. В то же время для легированного кристалла зависимость, имея гладкий характер, не спрямляется в координатах $(W_i/P_i, e_{ii})$. Для дефекта VT23 аналогичная диаграмма $[W_i/P_i, e_{ii}]$ приведена на рис. 5. Здесь отклонение от линейного характера зависимости заметно и для нелегированного кристалла, хотя более выражено в случае легированного. Отметим, что эти искажения зависимости характерны для низкотемпературного края области регистрации дефектов, тогда как с увеличением e_t зависимость имеет тенденцию спрямления. Эти данные не согласуются с предполагаемым изменением концентрации дефекта при легировании кристалла. Нелинейность зависимостей приведенных диаграмм $[W_i/P_i, e_{ii}]$ можно объяснить либо ослаблением неравновесного заполнения дефекта p_{i0} за время действия импульса фотовозбуждения, либо уменьшением вклада термоэмиссии с дефекта в релаксацию фотоотклика.

На рис. 6 представлена кинетика фотоотклика легированного и нелегированного кристаллов TlInS₂ при температуре регистрации перезарядки дефекта TE2. Заметно, что условие недостижения стационарного состояния фотовозбуждения скорее характерно для нелегированного кристалла, у которого зависимость $(W_i/P_i, e_{ii})$ линейна. Для заполнения дефектов неравновесными носителями заряда использовалось световое возбуждение из области примесного поглощения TlInS₂ с энергией фотонов, меньшей ширины запрещенной зоны ($h\nu < E_g = 2.58 \text{ eV}$ при $T = 10 \text{ K}$ [10,11]). В этих условиях следует ожидать, что основным поставщиком

неравновесных свободных носителей заряда будет изменение зарядового состояния дефектов при освещении. Соответственно можно полагать, что и обратный процесс релаксации возбужденного состояния также будет содержать значительный вклад термоэмиссии с дефектов. Однако в кинетике спада фотоотклика обоих образцов (рис. 6) хорошо различим начальный участок быстрой релаксации, сменяющийся более медленным процессом, который мы интерпретировали как термоэмиссию с дефекта TE2. Из рисунка видно, что вклад последней относительно небольшой. При этих обстоятельствах наличие начального участка быстрой релаксации фотоотклика следует интерпретировать как обусловленное участием иных дефектов и полагать, что релаксация фотоотклика содержит существенный вклад, связанный с изменением неравновесного заполнения таких дефектов, которые при данных температурах имеют меньшее характеристическое время релаксации

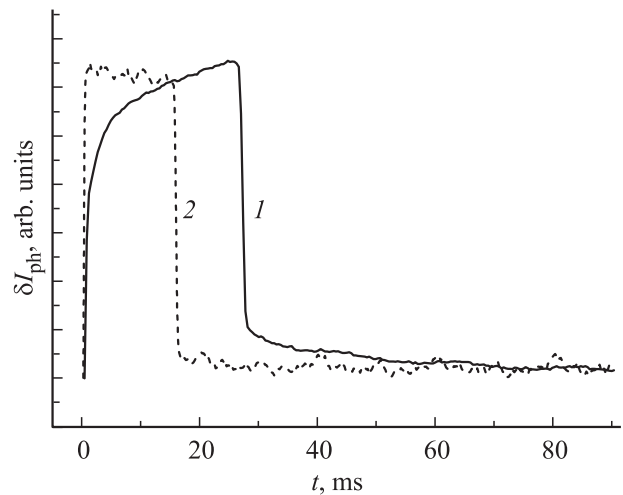


Рис. 6. Зарегистрированная при температуре $Y = 95 \text{ K}$ кинетика фотоотклика TlInS₂ (1) и TlInS₂:La (2). Кривые нормированы по амплитуде фотоотклика.

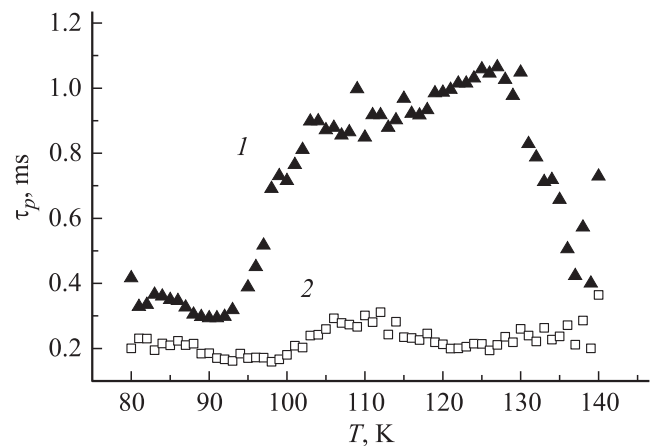


Рис. 7. Температурные зависимости времени жизни основных носителей заряда в кристаллах TlInS₂ (1) и TlInS₂:La (2).

неравновесного заполнения, чем время жизни основных носителей заряда. Следовательно, начальный участок кинетики релаксации фотоотклика сопоставим с релаксацией неравновесных свободных носителей, и его можно использовать для определения времени жизни основных носителей заряда τ_p . Оценка τ_p по тангенсу угла наклона начального участка кинетики релаксации фотоотклика представлена на рис. 7. В случае нелегированного кристалла заметно увеличение времени жизни на участках температур, сопоставимых с температурами регистрации перезарядки дефектов $\Delta_0 T$. Это можно объяснить, полагая, что концентрация регистрируемого дефекта сопоставима с концентрацией центров рекомбинации. Тогда электроны, поставляемые в зону проводимости при прямом оптическом возбуждении дефекта (его заполнение дырками), способны изменить заселенность центров рекомбинации и время жизни основных носителей — дырок. Преимущественное неравновесное заполнение дефекта в результате его прямого оптического возбуждения хорошо согласуется с использованной при фотовозбуждении энергией фотонов $h\nu < E_g$. В то же время оценка времени жизни дырок для легированного лантаном кристалла дает приблизительно в 5 раз меньшее значение τ_p , слабо изменяющееся в рассматриваемой области температур. Можно предположить, что уменьшение времени жизни в этом случае обусловлено образованием дополнительного центра рекомбинации в результате легирования кристалла. Это предположение согласуется с заметным на рис. 3 общим снижением фоточувствительности легированного кристалла. Также это согласуется с отмечавшимся в [12] усилением сегнетоэлектрических свойств при легировании кристалла лантаном.

4. Заключение

Таким образом, в области температур сегнетоэлектрического состояния нелегированного и легированного лантаном PbInS_2 зарегистрирована перезарядка идентичных дефектов TE2 и BT23, отмеченная ранее на образцах, легированных другими примесями [3], что согласуется с их идентификацией как собственных дефектов кристаллической структуры. Для легированного лантаном образца обнаружено ослабление вклада термоэмиссии с дефектов TE2, BT23 в кинетику релаксации фотоотклика на низкотемпературном краю области регистрации термоэмиссии. Показано, что наблюдаемый эффект обусловлен уменьшением времени жизни основных носителей заряда. Предложено объяснение уменьшения времени жизни свободных дырок образованием эффективного центра рекомбинации при легировании кристалла.

Список литературы

- [1] С.Б. Вахрушев, В.В. Жданов, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Р.А. Алиев, Р.М. Сардарлы. Письма в ЖЭТФ **39**, 6, 245 (1984).
- [2] D.V. Lang. J. Appl. Phys. **45**, 3023 (1974).
- [3] М.Н.Ю. Сейидов, Р.А. Сулейманов, А.П. Одринский, А.И. Наджафов, Т.Г. Маммадов, Е.Г. Самадли. J. Jpn. Appl. Phys. **50**, 5, 05FC08 (2011).
- [4] Ch. Hurter, M. Boilou, A. Mitonneau, D. Bois. Appl. Phys. Lett. **32**, 821 (1978).
- [5] И.А. Давыдов, А.П. Одринский. РЖ Электроника **11**, 4 (1990).
- [6] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы. ФТТ **25**, 3583 (1983).
- [7] S. Ozdemir, R. Suleymanov, M. Bucurgat, E. Bulur. Turk. J. Phys. **23**, 1013 (1999).
- [8] А.П. Одринский. ФТП **39**, 660 (2005).
- [9] С.М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, М. (1963). 496 с.
- [10] J.A. Kalomiros, A.N. Anagnostopoulos. Phys. Rev. B **50**, 7488 (1994).
- [11] K.R. Allakhverdiev, T.G. Mammadov, R.A. Suleymanov, N.Z. Gasanov. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 1291 (2003).
- [12] М.Н.Ю. Сейидов, Р.А. Сулейманов, Ф. Salehli. J. Appl. Phys. **108**, 024 111 (2010).