

## ИНЖЕКЦИОННЫЕ ТОКИ И ТЕРМОПОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ ПУЛА—ФРЕНКЕЛЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>

Тагиев Б. Г., Тагиев О. Б., Касимова Г. А.

Впервые проведены подробные исследования влияния сильного электрического поля на электропроводность образцов монокристаллов (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (0.01 ≤ x ≤ 0.07), обладающих эффективной электро-, фото-, катодолуминесценцией в интервале температур 77–400 К. Измерения проводились на образцах с индиевыми омическими контактами в сэндвич-исполнении. На основе анализа результатов измерений вольт-амперных характеристик сэндвич-структур установлено: 1) в области электрических полей от 2 до 3.3·10<sup>2</sup> В/см имеет место закон Ома; 2) в электрическом поле 3.3·10<sup>2</sup>–3.0·10<sup>3</sup> В/см имеет место инжекционное явление; 3) в области электрических полей 3·10<sup>3</sup>–5·10<sup>4</sup> В/см изменение электропроводности подчиняется закону Пула—Френкеля; 4) в полях выше 4·10<sup>4</sup> В/см имеет место облегченное температурой туннелирование носителей тока через потенциальный барьер, уменьшенный на величину  $e^3 F / \pi \epsilon \epsilon_0$ .

*Введение.* Соединение Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> из группы A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> (где A<sup>III</sup> — Ga, In, Al; B<sup>VI</sup> — S, Se, Te) характеризуется низким значением подвижности носителей тока, электропроводности и малой теплопроводностью, что связано с наличием стехиометрических дефектов (катионными вакансиями) концентрацией около 10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup>.

Существенная дефектность, возможные большие отклонения от стехиометрии, содержание значительной концентрации посторонних примесей и другие структурные нарушения приводят к образованию «хвостов» плотностей состояний вблизи валентной зоны и нижнего края зоны проводимости кристаллов типа Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [1]. Эти особенности кристаллов типа Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> заметно проявляются на их электрических, фотоэлектрических и оптических свойствах. Эти кристаллы обладают значительной фоточувствительностью и люминесценцией, возбуждаемой внешними факторами (электрическим полем, электронными пучками, рентгеновским и ультрафиолетовым излучением и др.).

Твердые растворы Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в системе Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляют ярко выраженную фото-, электро- и рентгенолюминесценцию [2]. Установлено, что люминесценция, возникающая под воздействием внешних факторов, обусловлена внутрицентровыми переходами ионов Eu<sup>2+</sup> при переходах зона—зона и при участии локальных уровней.

В настоящей работе изложены результаты исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов монокристаллов твердых растворов в системе Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в широком интервале температур (77–400 К) и электрических полей (1–10<sup>5</sup> В/см).

### Результаты измерений и их обсуждение

Монокристаллы твердых растворов (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (0.01 ≤ x ≤ 0.07) получены методом газотранспортной реакции [2] (переносчиком является иод). Омические контакты к монокристаллическим образцам толщиной 70–150 мкм создавались сплавлением индия. Были исследованы ВАХ образцов трех со-

ставов —  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.99}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.01}$ ,  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$  и  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.95}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.05}$ . Из каждого состава изготавливали четыре образца в сэндвич-исполнении.

Характерные для всех исследуемых образцов ВАХ в двойном логарифмическом масштабе представлены на рис. 1. Видно, что по мере уменьшения температуры ВАХ смещается в сторону высоких электрических полей. Во всем диапазоне температур обнаружено, что при изменении электрического поля от  $2$  до  $5 \cdot 10^4$  В/см ток, проходящий через образец, изменяется на несколько порядков. Например, в указанном интервале электрических полей ток через образец монокристалла  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$  изменяется от  $4 \cdot 10^{-9}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $3 \cdot 10^{-11}$  до  $1.6 \cdot 10^{-3}$  А при 145 и 270 К соответственно.

Полученные результаты проанализированы на основе теорий инжекционно-контактных явлений [3-5], токов ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [6-8], термополевого эффекта Пула—Френкеля (ЭПФ) [10-12].

В [3-5] разработан метод дифференциального анализа экспериментальной

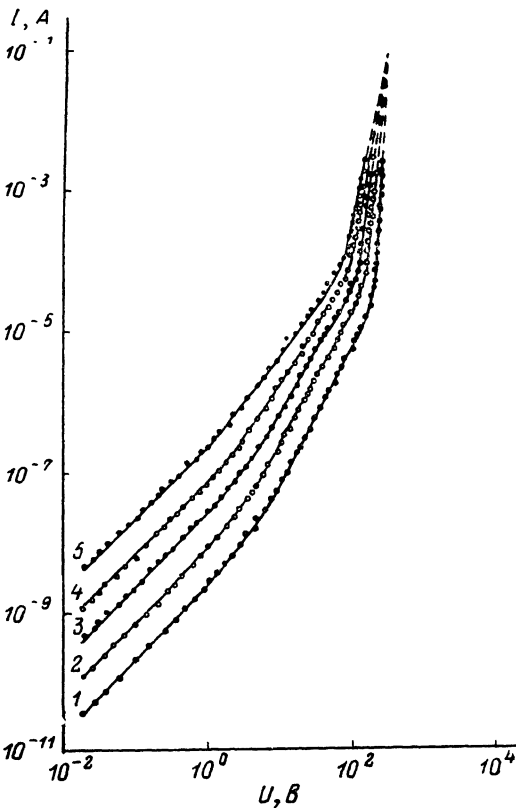


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики монокристалла  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$  толщиной  $L=90$  мкм при разных температурах.

Т, К: 1 — 145, 2 — 160, 3 — 180, 4 — 215, 5 — 270.

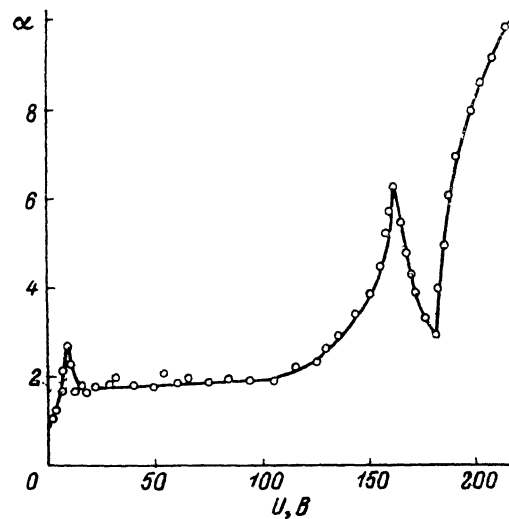


Рис. 2. Зависимость коэффициента нелинейности ВАХ  $\alpha$  от напряжения  $U$  при 160 К для образца  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$ .

ВАХ и получены выражения, позволяющие определить важнейшие параметры полупроводника и контактов к нему, таких как глубина и концентрация локальных уровней, время жизни неосновных носителей тока, дискриминировать ТОПЗ от альтернативных процессов, приводящих к резкому скачку тока. Сущность этого метода заключается в том, что для длинных бездиффузионных структур по экстремумам степени ВАХ ( $I \sim U^a$ ,  $a = \frac{U}{I} \frac{dI}{dU}$ ) определяются физические параметры структур как без задания модели локальных уровней, так и в рамках достаточно общих моделей [3-5].

На рис. 2 представлена зависимость  $\alpha$  от  $U$  для  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$  при 160 К, откуда видно, что экстремальные значения  $\alpha_e=2.6$  и  $6.3$  достигаются при напряжениях  $U=10$  и  $160$  В соответственно. Экстремальным значениям  $\alpha_e$  соответствуют токи  $I_e=2 \cdot 10^{-7}$  и  $5 \cdot 10^{-5}$  А. Анализ зависимости  $\alpha$  показал, что до величины электрического поля  $F=3.3 \cdot 10^2$  В/см при 160 К в монокристаллах  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$  наблюдается закон Ома (этот участок на рис. 2 не показан).

Зная для каждого экстремума величины  $U_e$ ,  $I_e$  и  $\alpha_e$ , можно определить параметры структур металл—полупроводник (диэлектрик)—металл по следующим формулам [13]:

$$\sigma_e = \frac{L}{S} \frac{\alpha_e}{2\alpha_e - 1} \frac{I_e}{U_e},$$

$$\tau_{ne} = \frac{L^2}{\mu_n} \frac{\alpha_e^2}{(2\alpha_e - 1)(\alpha_e - 1)} \frac{1}{U_e}. \quad (1)$$

В (1)  $\sigma_e$  — электропроводность полупроводника и  $\tau_{ne}$  — время жизни электронов в момент достижения экстремума  $\alpha_e$ . Для этого случая коэффициент дискриминации  $Q_e$  можно рассчитать по формуле

$$Q_e = \frac{\epsilon \mu_n S}{4\pi L^3} \frac{(2\alpha_e - 1)^2 (\alpha_e - 1)}{\alpha_e^3} \frac{U_e^2}{I_e}. \quad (2)$$

При оценке параметров, входящих в формулы (1), (2), принято, что  $\mu_n = 10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  и  $\epsilon = 10$  для монокристаллов  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$ . Подставляя экспериментальные значения  $\alpha_e$ ,  $I_e$ ,  $U_e$  в (1) с учетом размеров образцов (площадь контакта  $S = 6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ , толщина образца  $L = 9 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ ), определили концентрацию электронов  $n_{0e} = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , время жизни электронов  $\tau_{n_{0e}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ с}$  и квазиуровень Ферми  $F_{f_{0e}} = 0.30 \text{ эВ}$  для монокристалла  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$ .

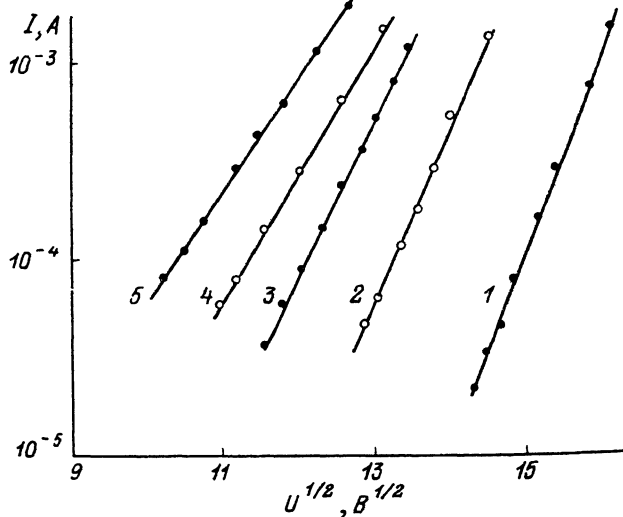


Рис. 3. Зависимость  $\lg I$  от  $\sqrt{U}$  для образца толщиной  $L = 90 \text{ мкм}$   $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$  при разных температурах.

Т, К: 1 — 145, 2 — 160, 3 — 180, 4 — 215, 5 — 270.

Расчет по формуле (2) показывает, что в монокристаллах твердых растворов  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$  в интервале электрических полей  $10^3 \div 2 \cdot 10^4 \text{ В/см}$  при экстремальных значениях  $\alpha_e$  коэффициент дискриминации  $Q_e \gg 1$ . Это указывает на процессы ионизации локальных уровней в электрическом поле  $10^3 \div 10^5 \text{ В/см}$ . Поэтому с целью выяснения механизма полевой ионизации в исследуемых образцах ВАХ, представленные на рис. 1, были проанализированы для различных случаев, в том числе в соответствии с теорией ЭПФ [9]:

$$I(F) = I(0) e^{\beta \sqrt{F}}, \quad (3)$$

где  $I(0)$  — ток при  $F=0$  или в области электрических полей, в которых выполняется закон Ома,  $\beta$  — коэффициент Френкеля. Этот коэффициент зависит от природы материала полупроводника и температуры:

$$\beta = \frac{\sqrt{e^3}}{kT \sqrt{\pi \epsilon \epsilon_0}}, \quad (4)$$

здесь  $e$  — заряд электрона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника, относящаяся к электронной части поляризации, т. е.  $\epsilon = n^2$  ( $n$  — коэффициент преломления света).

На рис. 3 в координатах  $\lg I - \sqrt{U}$  представлены ВАХ при разных температурах. Как видно из рисунка, между  $\lg I$  и  $\sqrt{U}$  существует линейная зави-

симось, наклон которой с уменьшением температуры растет. Для наклона прямой  $\lg I = f \sqrt{U}$ , т. е. для  $\beta$  в соответствии с формулой (4), выполняется закономерность  $\beta \sim 1/T$ , другими словами, экстраполяция прямой  $\beta = f(1/T)$  проходит через начало координат (рис. 4). По экспериментальной величине  $\beta$  оценена  $\epsilon = 7 \div 10$  в зависимости от состава  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x$ . Эти результаты хорошо согласуются с проведенными нами оптическими исследованиями. Анализ полученных данных показывает, что в монокристаллах  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x$  в интервале электрических полей  $3 \cdot 10^3 \div 5 \cdot 10^4$  В/см имеет место термополевой ЭПФ. В электрических полях порядка  $10^5$  В/см наблюдалось отклонение от термополевого ЭПФ и более крутого роста тока.

Для всех составов твердых растворов  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x$  в областях электрических полей, в которых выполняется закон Ома, наблюдаются ТОПЗ и ЭПФ, исследована температурная зависимость тока (электропроводности). Характерные для остальных составов данные при разных электрических полях представлены на рис. 5 для монокристаллов  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.99}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.01}$ . На зависимости в координатах  $\lg I - (10^3/T)$  выделяются три участка — высокотемпературный

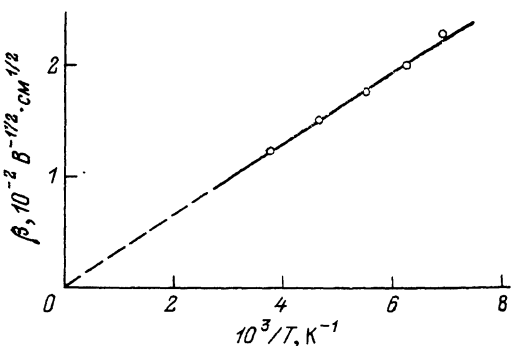


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента Френкеля  $\beta$  для образца  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$ .

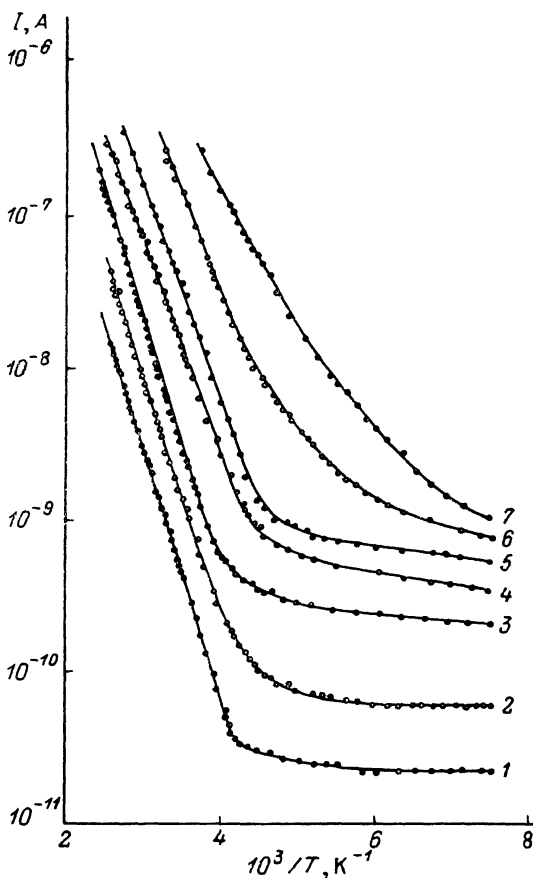


Рис. 5. Температурная зависимость тока для образца толщиной  $L=110$  мкм  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.99}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.01}$  при разных напряжениях.  $U$ , В: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 60, 4 — 90, 5 — 120, 6 — 200, 7 — 300.

(250  $\div$  400 К), промежуточный (160  $\div$  250 К) и низкотемпературный (77  $\div$  160 К). Наклон высокотемпературного участка зависимости  $\lg I = f(10^3/T)$  с ростом электрического поля уменьшается. Определенная из этого участка энергия активации ловушек  $E_t$  в зависимости от электрического поля представлена на рис. 6. Видно, что с ростом температуры энергия активации в координатах  $E_t = f(\sqrt{F})$  линейно уменьшается. Сущность ЭПФ заключается в уменьшении энергии активации ловушек по формуле

$$E_t(F) = E_t(0) - \sqrt{\frac{e^3 F}{\pi \epsilon \epsilon_0}} \quad (5)$$

Экстраполяцией прямой  $E_t = f(\sqrt{F})$  в сторону  $F=0$  определена  $E_t(0) = 0.2 \div 0.6$  эВ в зависимости от состава твердых растворов.

Промежуточный участок зависимости  $\lg I(10^3/T)$  характеризуется непре-

рывным уменьшением наклона прямой  $\lg I = f(10^3/T)$ . Этот участок по мере роста электрического поля расширяется (рис. 6, кривые 6 и 7).

На низкотемпературном участке зависимости  $\lg I(10^3/T)$  наблюдается слабый термоактивационный процесс и ток (электропроводность) с ростом электрического поля растет. Одним из возможных механизмов слабой зависимости тока от температуры при различных электрических полях является облегченное температурой туннелирование электронов через барьер, уменьшенный на величину  $\sqrt{e^3 F / \pi \epsilon \epsilon_0}$ . В этом случае, как показано в [10, 11], зависимость плотности тока от температуры и электрического поля выражается закономерностью

$$I \sim \exp \left\{ - \frac{E_0}{kT} + \frac{A}{\sqrt{2} e F} [E_t(0) - E_0] \right\}, \quad (6)$$

где  $E_0 < E_t(0) - \sqrt{e^3 F / \pi \epsilon \epsilon_0}$ ,  $A$  — постоянная.

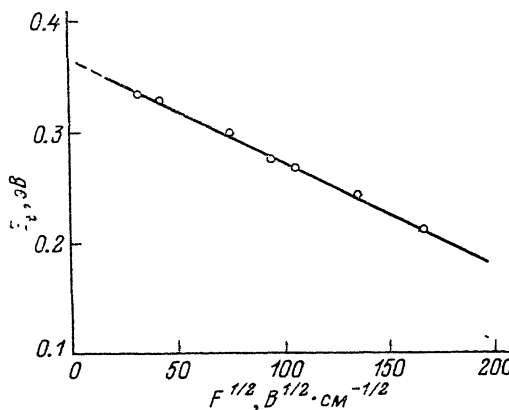


Рис. 6. Зависимость энергии активации ловушек  $E_t$  от электрического поля  $F$  для образца толщиной  $L=110$  мкм  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.99}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.01}$ .

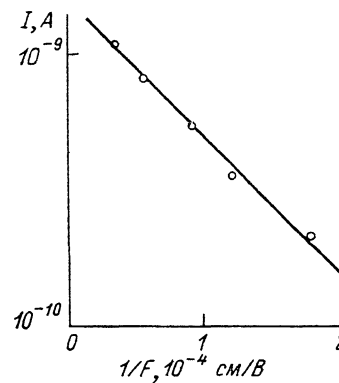


Рис. 7. Зависимость  $\lg I$  от  $1/F$  для образца толщиной  $L=110$  мкм  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.99}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.01}$ .

Из (6) видно, что между  $\lg I$  и  $1/F$  существует линейная зависимость, которая наблюдается в эксперименте (рис. 7). Формула (6) подобна формуле Фаулера—Нордгейма с той разницей, что множитель  $F^2$  перед экспонентой отсутствует. Низкотемпературный участок также характерен для прыжковой проводимости в области сильных электрических полей и полевой ионизации примесных уровней, приводящей к туннелированию без участия температуры (эти вопросы будут анализированы и представлены в отдельной статье).

В [10] отмечается, что ЭПФ имеет место тогда, когда минимальное расстояние между ловушками кулоновских центров равно  $2r_m$ , где  $r_m = \sqrt{e / \pi \epsilon \epsilon_0 F_{кр}}$  — расстояние от ловушки до максимума потенциального барьера. Это условие соответствует концентрации ловушек

$$N_t \approx \frac{1}{(2r_m)^3} = (\pi \epsilon \epsilon_0 F_{кр} e^{-1})^{3/2}. \quad (7)$$

В выражениях для  $r_m$  и  $N_t F_{кр}$  — минимальная величина электрического поля, при котором наблюдается ЭПФ. Для оценки по формуле (7) необходимо знать  $\epsilon$ . Однако, определяя коэффициент Френкеля  $\beta$  при разных температурах, можно видоизменить выражение для  $N_t$  и получить следующую формулу:

$$N_t = \left( \frac{2e}{kT\beta} F_{кр}^{1/2} \right)^3. \quad (8)$$

В [14] найдена связь между критическим радиусом центра захвата и уменьшением высоты потенциального барьера [см. формулу (5)]. Принимая во вни-

мание линейную зависимость между  $E_i(F)$  и  $F$ , согласно формуле (5), получили выражение для  $N_i$  в следующем виде:

$$N_i = \frac{e^3 F_{\text{кр}}^{3/2} (F_2^{1/2} - F_1^{1/2})^3}{(E_i' - E_i'')}, \quad (9)$$

где  $F_1$  и  $F_2$  — электрические поля, при которых энергии активации ловушек равны  $E_i'$  и  $E_i''$  соответственно. Из расчета по формулам (7)–(9) для концентрации ловушек получены величины  $N_i = 6 \cdot 10^{13} - 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  в зависимости от состава твердых растворов  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x$ . Эти результаты хорошо совпадают с расчетами по теории инжекционно-контактных явлений [3–5] и ТОПЗ [6–8].

Мы выше отметили, что сущность ЭПФ заключается в уменьшении энергии активации ловушек  $E_i$  на величину  $\sqrt{e^3 F / \pi \epsilon \epsilon_0}$ . Однако этого условия недостаточно, чтобы электрон покинул кулоновский центр. Как отмечено в [12, 15], необходимо, чтобы электрон сохранил энергию, которая больше, чем  $E_i - \sqrt{e^3 F / \pi \epsilon \epsilon_0}$ , когда он минует максимум потенциальной энергии в электрическом поле и после соударения с тепловыми колебаниями сохраняет свою энергию. Это условие может иметь место в случае, если длина свободного пробега электрона  $\lambda > r_m$ . Принимая во внимание выводы теории [12], получили следующее выражение для оценки  $\lambda = \beta k T / 2e E^{1/2}$ . Подставляя в выражении для  $r_m$  и  $\lambda$  значения  $\beta = 0.02 \text{ см}^{1/2} / \text{В}^{1/2}$ ,  $T = 160 \text{ К}$ ,  $k = 0.86 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$ ,  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ ,  $F = 10^4 \text{ В/см}$ , получим  $r_m = 2.25 \cdot 10^{-7} \text{ см}$  и  $\lambda = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}$  для монокристалла  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$ . Таким образом, в монокристаллах  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.96}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.04}$  в электрических полях порядка  $10^4 \text{ В/см}$  выполняется условие понижения энергии активации ловушек  $E_i$  на величины  $\sqrt{e^3 / \pi \epsilon \epsilon_0}$  и  $\lambda > r_m$ . Аналогичные данные получены и для других составов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Соболев В. В. Зоны и экситоны халькогенидов галлия, индия и таллия. Кишинев, 1982. 272 с.
- [2] Тагиев О. Б., Касимова Г. А., Нахметов С. М. // Препринт № 273. Баку, 1988.
- [3] Зюганов А. Н., Свечников С. В. Инжекционно-контактные явления в полупроводниках. Киев, 1981. 255 с.
- [4] Зюганов А. Н., Свечников С. В. // Микроэлектроника. 1981. Т. 10. В. 2. С. 99–117.
- [5] Гусев М. Ю., Зюганов А. Н., Иванов А. М., Свечников С. В., Смертенко П. С. // Республиканский межведомственный сборник научных трудов «Оптоэлектроника и полупроводниковая техника». Киев, 1988. В. 14. С. 26–32.
- [6] Lampert M. A., Mark P. Current Injection in Solids. N. Y., 1970. 412 p.
- [7] Vesely J. C., Shatzkes M., Burkhardt P. J. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 2. P. 582–590.
- [8] Rizzo A., Micocci G., Tepore A. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. N 8. P. 3415–3424.
- [9] Frenkel I. I. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 657–661.
- [10] Hill R. M. // Phil. Mag. 1971. V. 23. N 181. P. 59–86.
- [11] Hill R. M. // Phil. Mag. 1971. V. 24. N 192. P. 1307–1325.
- [12] Ляпидевский Н. Г., Ляпидевский В. К. // ФТТ. 1972. Т. 14. В. 5. С. 1337–1341.
- [13] Дякин В. В., Зюганов А. Н., Смертенко П. С., Хилимова Н. С. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. Киев, 1987. № 11. С. 48–53.
- [14] Dussel G. A., Bøer K. W. // Phys. St. Sol. 1970. V. 39. N 2. P. 375–389.
- [15] Губанов А. И. // ЖТФ. 1954. Т. 24. В. 1. С. 308–312.

Институт физики АН АзССР  
Баку

Получена 8.01.1991  
Принята к печати 17.06.1991