

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫЕ ТОКИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$

Асланов Г. К., Тагиев О. Б., Иззатов Б. М.

Монокристаллы $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ с удельным сопротивлением 10^{10} Ом·см и шириной запрещенной зоны $E_g = 2.8$ эВ получены методом химических транспортных реакций.

Исследованы релаксации темнового тока, температурной зависимости электропроводности и токов термостимулированной деполяризации в широком интервале температур (100÷400 К) и электрических полей (до $\sim 10^4$ В/см).

Экспериментальные результаты по исследованию релаксации темнового тока объяснены на основе эстафетного механизма переноса инжектированного в кристалл заряда. Определены значения «тока отсечки» $I_0 = 8.2 \cdot 10^{-11}$ А, «заряда отсечки» $Q_0 = 1.55 \cdot 10^{-9}$ Кл, емкость контакта $C_k = 7.75 \cdot 10^{-12}$ Ф, область сосредоточения заряда $d_k = 9.14 \cdot 10^{-6}$ см, подвижность носителей заряда по локализованным состояниям $\mu = 3.6 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с, концентрация ловушек $N_l = 8.1 \cdot 10^{16}$ см⁻³. На основе комплексных исследований определена энергия активации ($E_{I1} = 0.2$, $E_{I2} = 0.4$ эВ) центров захвата.

Сульфиды и селениды общей формулы $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{S}, \text{Se})_4$, где M^{II} (Pb, Eu, Yb, Ca, Sr, Ba) и M^{III} (Ga, In, Al) — двухвалентные и трехвалентные катионы соответственно, образуют различные структуры [1-3]. Данные о параметрах кристаллической решетки и парамагнетизме соединений типа $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{S}, \text{Se})_4$ приведены в [4] и показано, что они имеют орторомбическую структуру с одновременным наличием двойникования и сверхструктуры с пространственной группой $D_{2h}^{2h} - Fddd$ [5, 6]. Эти полупроводники обладают ярко выраженными люминесцентными свойствами [5]. Однако электрические свойства монокристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ не изучены.

В данной работе для определения параметров ловушечных уровней используются результаты исследования релаксации темнового тока, температурной зависимости электропроводности в широком интервале температур (100÷400 К) и электрических полей (до $\sim 10^4$ В/см) и токи термостимулированной деполяризации (ТСД) монокристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$. Для исследования электрических свойств контакты к образцам наносились плавлением индия в сэндвич-структуре.

Монокристаллы $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ были получены методом химических транспортных реакций. Эти кристаллы являются полупроводниками с удельным сопротивлением 10^{10} Ом·см при комнатной температуре. Из спектров поглощения определена ширина запрещенной зоны монокристаллов CaGa_2S_4 , которая оказалась равной 2.8 эВ.

При приложении постоянного напряжения к структуре $\text{In}-\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}-\text{In}$ ток во внешней цепи сначала резко возрастает, а затем спадает со временем и по истечении некоторого времени устанавливается стационарное значение.

Кривые релаксации тока для образцов структуры $\text{In}-\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}-\text{In}$ с толщиной активной области 80 мкм представлены на рис. 1, а. Сразу после включения напряжения наблюдается рост тока, а затем его спад (на рисунках представлен только спад тока). При выключении внешнего электрического поля и замыкании цепи в ней проходил ток депо-

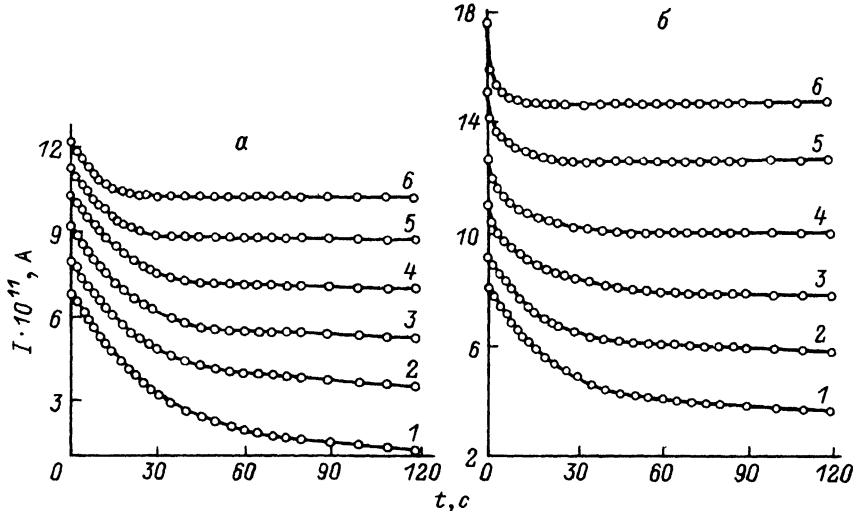


Рис. 1.

a — релаксация темнового тока при различных напряжениях. $U, В: 1-1.5, 2-2, 3-2.5, 4-3, 5-5.5, 6-10$.
б — релаксация темнового тока при различных температурах. $U=2 В; T, К: 1-287, 2-307, 3-324, 4-340, 5-355, 6-570$.

ляризации, направление которого было противоположно направлению тока, созданного внешним электрическим полем. Из рис. 1, *б* видно, что при высоких температурах отношение значений тока, соответствующих неравновесному состоянию, к равновесному уменьшается и тем самым уменьшает время спада тока к стационарному значению.

Наблюдаемая в структурах $In-CaGa_2S_4:Eu-In$ спадающая релаксация тока сопровождается накоплением заряда. Измерения, проведенные на большом количестве образцов с различной толщиной и площадью контактов, показали, что образующийся заряд пропорционален площади контактов и не зависит от толщины образца. Эта закономерность говорит о том, что заряд накапливается в приконтактной области, а не в объеме.

Полученные экспериментальные результаты объяснены на основе эстафетного механизма переноса инжектированного в кристалл заряда [6,7], когда основной ток протекает не за счет электронов, переносимых через зону проводимости, а за счет электронов, захваченных на центры, имеющих локальные уровни в запрещенной зоне. В результате ток, протекающий в системе, ограничен не только пространственным зарядом в объеме диэлектрика, но и барьером на электроде. Заряд, накапливающийся вблизи электрода, описывается выражением [6]

$$Q = VC_k \frac{t}{\tau + t}, \quad (1)$$

где $C_k = \epsilon\epsilon_0 S/d_k$ — электрическая емкость контакта, S — площадь контакта, d_k — область сосредоточения заряда, $\tau = L^3/\mu d_k V$ — постоянная зарядки контакта, L — толщина образца, μ — подвижность заряда, переносимого через запрещенную зону.

Из рис. 2, *а* видно, что заряд линейно растет с увеличением приложенного напряжения в соответствии с формулой (1), а в зависимости от времени при различных значениях напряжения заряд со временем носит примерно линейный

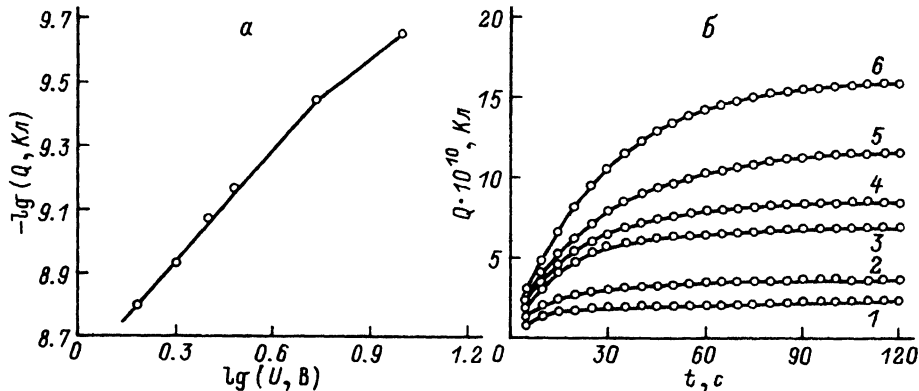


Рис. 2.

a — зависимость величины заряда от напряжения, приложенного к кристаллу, $t = 120$ с. *б* — зависимость величины заряда от времени выдержки кристалла под напряжением. $U, В$: 1 — 10, 2 — 5.5, 3 — 3, 4 — 2.5, 5 — 2, 6 — 1.5.

характер [см. формулу (1)]. При $t \gg \tau$ заряд насыщается и стремится к величине VC_k (рис. 2, б).

В соответствии с теорией эстафетного механизма проводимости графики зависимости величины накопленного заряда за фиксированные промежутки действия напряжения от корня квадратного из значений тока представляют собой прямые. Полученные нами кривые релаксации (рис. 1, а) были перестроены в координатах $Q = f(\sqrt{I})$ и представлены на рис. 3. Эти данные свидетельствуют о том, что в широком интервале значений тока и приложенных напряжений кривые релаксации описываются уравнением [6]

$$Q = VC_k - \sqrt{\frac{C_k L_k I}{\mu d_k}}, \quad (2)$$

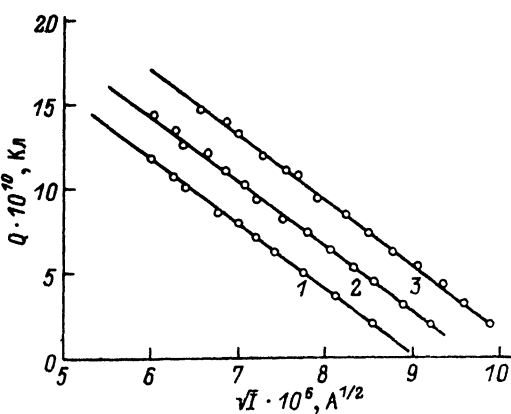


Рис. 3. Зависимость величины заряда, накопленного за фиксированные промежутки времени действия напряжения, от значений тока, соответствующих концам этих промежутков.

$U, В$: 1 — 2, 2 — 2.5, 3 — 3.

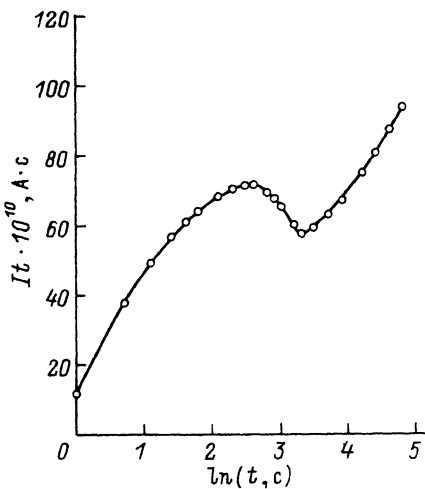


Рис. 4. Зависимость значений накопленного заряда от времени.

т. е. $Q \sim \sqrt{I}$. Экстраполяцией прямой $Q = f(\sqrt{I})$ получены значения «тока отсечки» $I_0 = 8.2 \cdot 10^{-11}$ А и «заряда отсечки» $Q_0 = 1.55 \cdot 10^{-9}$ Кл. По величинам I_0 и Q_0 с использованием уравнения (1) определены значения емкости контакта $C_k = 7.75 \cdot 10^{-12}$ Ф, область сосредоточения заряда $d_k = 9.14 \cdot 10^{-6}$ см и подвижность носителей заряда по локализованным состояниям $\mu = 3.6 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с.

Зная максимальный заряд в приконтактной области и геометрические размеры этой области [8], оценили концентрацию ловушек $N_t = 8.1 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

Из релаксации темнового тока можно определить глубину залегания ловушек [9]. Самым чувствительным путем, изображающим изотермические характеристики, являются графические зависимости в виде $It \sim f(\log t)$ (рис. 4). Эта характеристика имеет максимум, который проявляется при $t = t_{\max}$ и связан с глубиной залегания E_t уравнением

$$E_t = kT \ln \nu t_{\max}, \quad (3)$$

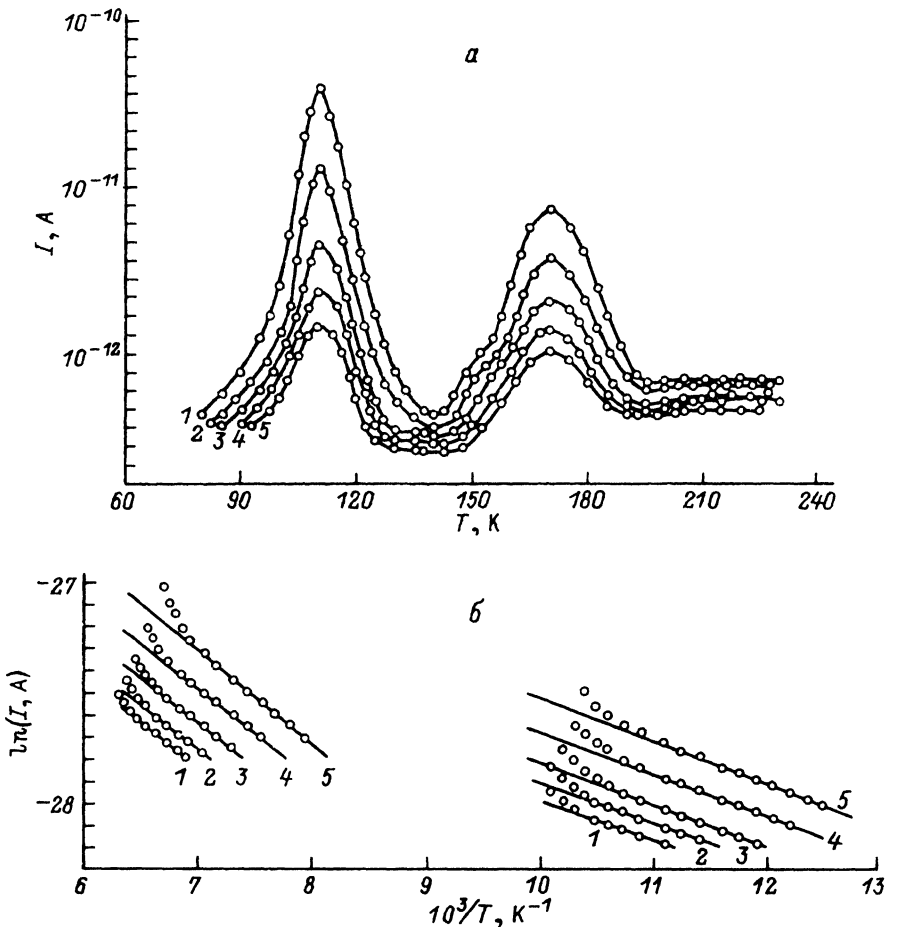


Рис. 5.

а — спектр ТДС при различных напряжениях. U , В: 1 — 500, 2 — 400, 3 — 300, 4 — 200, 5 — 100. б — зависимость начального роста тока от температуры при различных напряжениях. U , В: 1 — 100, 2 — 200, 3 — 300, 4 — 400, 5 — 500.

Оценки параметров уровней, ответственных за пики ТСД

№ п. п.	Параметры	Метод определения	U = 100 В		U = 200 В		U = 300 В
			E_{t1}	E_{t2}	E_{t1}	E_{t2}	E_{t1}
1	Область температур максимума, К	По кривым ТСД	102—119	161—181	101—120	160—181	102—120
2	Глубина залегания, эВ	$E_t = \frac{2kT_m^2}{T_2 - T_m}$ $E_t = 1.51k \frac{T_1 T_m}{T_m - T_1}$ $E_t = 2kT_m \left(\frac{1.756T_m}{T_2 - T_1} - 1 \right)$ $E_t = 1.706k \frac{T_m^2}{T_2 - T_m}$ $E_t = kT_m \left(\frac{1.813T_m}{T_m - T_1} - 4 \right)$ Среднее значение	0.21	0.38	0.21	0.41	0.21
			0.18	0.32	0.21	0.39	0.18
			0.18	0.33	0.20	0.39	0.18
			0.18	0.33	0.18	0.35	0.18
			0.20	0.35	0.23	0.44	0.20
			0.19	0.34	0.21	0.40	0.19
3	Сечение захвата, см ²	$S_t = \frac{bE_t e k T_m}{k T_m^2 N_c v_t}$	$1.5 \cdot 10^{-19}$	$7.2 \cdot 10^{-18}$	$1.3 \cdot 10^{-18}$	$1.4 \cdot 10^{-15}$	$1.5 \cdot 10^{-19}$
4	Концентрация ловушек, см ⁻³	$N_t = \frac{k T_m^2 N_c}{E_t \tau_c b e k T_m}$	$6.6 \cdot 10^{16}$	$1.4 \cdot 10^{15}$	$8.3 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{13}$	$6.6 \cdot 10^{16}$

Продолжение таблицы

№ п. п.	Параметры	Метод определения	U = 300 В	U = 400 В		U = 500 В	
			E_{t2}	E_{t1}	E_{t2}	E_{t1}	E_{t2}
1	Область температур максимума, К	По кривым ТСД	160—182	103—120	161—182	102—120	159—183
2	Глубина залегания, эВ	$E_t = \frac{2kT_m^2}{T_2 - T_m}$ $E_t = 1.51k \frac{T_1 T_m}{T_m - T_1}$ $E_t = 2kT_m \left(\frac{1.756T_m}{T_2 - T_1} - 1 \right)$ $E_t = 1.706k \frac{T_m^2}{T_2 - T_m}$ $E_t = kT_m \left(\frac{1.813T_m}{T_m - T_1} - 4 \right)$ Среднее значение	0.41	0.21	0.45	0.23	0.45
			0.35	0.16	0.35	0.18	0.40
			0.37	0.17	0.39	0.20	0.41
			0.35	0.18	0.39	0.20	0.39
			0.39	0.17	0.39	0.20	0.44
			0.37	0.18	0.39	0.20	0.42
3	Сечение захвата, см ²	$S_t = \frac{bE_t e k T_m}{k T_m^2 N_c v_t}$	$5 \cdot 10^{-17}$	$5.2 \cdot 10^{-20}$	$1.4 \cdot 10^{-15}$	$4.3 \cdot 10^{-19}$	$4.1 \cdot 10^{-16}$
4	Концентрация ловушек, см ⁻³	$N_t = \frac{k T_m^2 N_c}{E_t \tau_c b e k T_m}$	$2 \cdot 10^{14}$	$1.9 \cdot 10^{17}$	$7 \cdot 10^{13}$	$2.3 \cdot 10^{16}$	$2.4 \cdot 10^{13}$

где k — постоянная Больцмана, ν — частотный фактор. Для энергии активации было найдено значение $E_t = 0.41$ эВ.

При измерении ТСД структура $\text{In—CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu—In}$, охлажденная до температуры 100 К, подвергалась воздействию электрического поля из нелинейной области ВАХ в течение 30 мин. После выключения электрического поля температура образца повышалась с постоянной скоростью ($\beta = 0.17$ К/с) и регистрировались токи деполяризации в режиме тока короткого замыкания. Результаты этих измерений при разных возбуждающих напряжениях представлены на рис. 5, а. В спектре ТСД выявлены максимумы при температурах 110 и 170 К. Отчетливо видно, что ток максимума резко увеличивается по мере роста величины возбуждающего электрического поля. Существование максимума тока ТСД объясняется следующим образом. Концентрация захваченных ловушками носителей тока уменьшается с ростом температуры, и ток увеличивается до некоторого значения температуры T_{max} . При дальнейшем повышении температуры ток релаксации уменьшается до полного освобождения ловушек от дырок.

Анализ спектра ТСД показывает, что для обоих пиков справедливо условие, когда выполняется бимолекулярный механизм рекомбинации с сильным повторным захватом [10]. Параметры ловушек были вычислены различными методами [11, 12], результаты которых представлены в таблице. Из величины сечения захвата можно заключить, что в монокристаллах $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ уровни с энергией активации $E_{t_1} = 0.19$ эВ являются кулоновски отталкивающими, а с $E_{t_2} = 0.39$ эВ — нейтральными центрами. Полученный результат для энергии активации и концентрации ловушек хорошо согласуется с результатами измерения релаксации темнового тока и температурной зависимости проводимости.

Анализ выражений для значения концентрации электронов в зоне проводимости и теория классического метода термостимулированного тока показывают, что независимо от кинетики освобождения и рекомбинации неравновесных носителей начальный участок кривой ТСД ($T < T_m$) можно представить как

$$I = \text{const } e^{-\frac{E_t}{kT}}$$

В координатах $\ln I - T^{-1}$ этот участок кривой ТСД представляет собой прямую линию, по тангенсу угла наклона которой можно определить энергию активации ($E_{t_1} = 0.2$, $E_{t_2} = 0.4$ эВ) центров захвата (рис. 5, б).

Из сопоставления результатов, полученных методом релаксации темнового тока и термостимулированной деполяризации, следует, что применение этих методов для изучения локализованных состояний в запрещенной зоне высокоомных полупроводников выявляет более тонкую структуру ловушечных уровней, что дает возможность получить полную информацию о параметрах захвата в монокристаллах $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Krigimiga K., Sheinfink H. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 1762.
- [2] Iglisias J. E., Sheinfink H. // Sol. St. Chem. 1973. V. 6. P. 119.
- [3] Donohye P. C., Hanlon J. E. // J. Electrochem. Soc. Sol. St. Sci. a. Techn. 1974. V. 121. N 1. P. 137—142.
- [4] Eholie R., Kom J. K., Flahaut J. // Acad. Sci. C. Paris, 1969. V. 268. P. 700.

- [5] Айдаев Ф. Ш., Асланов Г. К., Тагиев О. Б., Иззатов Б. М. // Препринт АН Азерб. Республики. Баку, 1991. С. 42.
- [6] Тиман Б. Л. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 2. С. 225—229.
- [7] Тиман Б. Л., Карпова А. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 2. С. 230—235.
- [8] Hill R. M. // Phil. Mag. 1971. V. 23. N 181. P. 59—86.
- [9] Nadkarni G. S., Simmons J. G. // Phys. Rev. B. 1973. N 8. P. 3719—3724.
- [10] Литовченко П. Г., Устьянов В. М. // Актуальные вопросы физики полупроводников и полупроводниковых приборов. Вильнюс, 1969. С. 153—171.
- [11] Гороховатский Ю. А. Основы термодеполаризационного анализа. М., 1981. 173 с.
- [12] Бордовский Г. А., Бойцов В. Г., Демидов Б. А. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 10. С. 1918—1922.

Институт физики АН Азербайджана
Баку

Получена 15.08.1991
Принята к печати 15.11.1991

