# О фотопроводимости TIInSe<sub>2</sub>

© Н.Д. Исмайлов, Ч.И. Абилов, М.С. Гасанова

Азербайджанский технический университет, Az-1073 Баку, Азербайджан E-mail: ismailovnamik@yahoo.com

(Получена 25 апреля 2016 г. Принята к печати 28 сентября 2016 г.)

Исследованы вольт-амперные, люксамперные характеристики и кинетика релаксации фотопроводимости монокристаллов TlInSe<sub>2</sub>. Наблюдаемые аномально большие времена релаксации,  $\tau \approx 10^3$  с, и другие особенности фотопроводимости объясняются по барьерной теории неоднородных полупроводников. Определена высота дрейфового  $E_{dr} \approx 0.1$  эВ и рекомбинационного  $E_r \approx 0.45$  эВ барьеров.

DOI: 10.21883/FTP.2017.05.44425.8182

#### 1. Введение

Полупроводниковое соединение TlInSe2 относится к группе  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  со структурой типа TlSe, обладающее цепочечной структурой. Интерес исследователей к этим материалам обусловлен низкоразмерным характером кристаллической структуры. Исследование данных кристаллов и твердых растворов на их основе в литературе представлено большим количеством публикаций. В частности, они проявляют высокую анизотропию свойств, высокую тензо- и фоточувствительность, радиационную чувствительность, специфичность оптических и электрических свойств [1-7]. Среди электрических свойств можно отметить нелинейное и отрицательное сопротивление, S-образность вольт-амперных характеристик, а также эффект переключения и памяти [8,9]. Фотоэлектрические свойства этих соединений исследовались в работах [10-16]. Разнообразие электрических и фотоэлектрических свойств в этих работах объясняется наличием в полупроводнике различных уровней рекомбинации и прилипания. Однако особо чистые монокристаллы TlInSe<sub>2</sub>, склонные к самокомпенсации, обладают очень высоким сопротивлением и могут быть отнесены к классу сильно компенсированных полупроводников. Как известно, в компенсированных кристаллах неизбежно возникает неоднородность распределения примесей, приводящая к формированию в образце коллективных (макроскопических) потенциальных барьеров [17]. В многокомпонентных твердых растворах группы А<sup>III</sup>В<sup>III</sup>С<sup>VI</sup> дополнительными причинами возникновения барьеров является наличие различного рода неупорядоченностей кристаллической решетки, включений другой фазы, кластерных дефектов и т.п. [18,19]. В этом случае анализ физических явлений в рамках классической теории однородных полупроводников оказывается непригодным.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования фотопроводимости высокоомных монокристаллов TlInSe<sub>2</sub>. Полученные результаты свидетельствуют о наличии неоднородностей в данном полупроводнике, оказывающих существенное влияние на их электрические и фотоэлектрические свойства. Анализ полученных результатов проводится по барьерной теории неоднородных полупроводников.

#### 2. Экспериментальная часть

Для изготовления экспериментальных образцов использовались монокристаллы TlInSe<sub>2</sub>, выращенные методом направленной кристаллизации Бриджмена-Стокбаргера. Монокристаллы имели р-тип проводимости и удельную проводимость  $\sigma \sim 10^{-6} \, \mathrm{Om}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ . Слитки скалывались на пластины толщиной 0.2-0.5 мм. Контакты изготавливались методом вакуумно-термического осаждения металлов Cu, Ag на одну сторону свежесколотых пластин TIInSe2. Фоточувствительная область имела размеры 1 × 1 мм. Измерения темнового тока и фототока проводились в интервале напряженностей приложенного напряжения  $1-5 \cdot 10^4$  В/см как вдоль, так и поперек тетрагональной оси с. Для проведения измерений стационарной фотопроводимости использовалась лампа накаливания мощностью 100 Вт, а для кинетики фототока использовался светодиод с длиной волны излучения  $\lambda = 0.9$  мкм. Уровень освещения определялся по фототоку кремниевого фотодиода ФД-24 К с инфракрасным светофильтром.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана вольтамперная характеристика образца TIInSe<sub>2</sub>. До напряжения  $U \le 20$  В характеристика линейна, при дальнейшем увеличении напряжения она приобретает сверхлинейный характер. При освещении нелинейность исчезает по мере увеличения интенсивности освещения. На рис. 2 приведена зависимость стационарного значения фототока  $I_{pc}$  от интенсивности освещения  $\Phi$  (люксамперная характеристика) этого образца. Для сравнения приведена также расчетная линейная зависимость. Как видно из рисунка, экспериментальная зависимость суперлинейна при слабых интенсивностях  $\Phi \le 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , она ослабевает при дальнейшем увеличении интенсивности

на насыщение при  $\Phi > 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ . Отметим, что установление стационарного значения тока при малых интенсивностях тока требовало длительного времени. Как было установлено из исследования кинетики установления фототока, это связано с так называемой долговременной релаксацией (ДР) фотопроводимости [17]. На рис. 3 показана характерная картина релаксации фототока при импульсном фотовозбуждении с длительностью импульса  $t_u = 1$  млс при различных уровнях осве-



**Рис. 1.** Вольт-амперная характеристика образца TlInSe<sub>2</sub>: *1* — в темноте, *2* — на свету.



**Рис. 2.** Люксамперная характеристика образца TlInSe<sub>2</sub>: *1* — экспериментально полученная, *2* — расчетная линейная зависимость.



Рис. 3. Осциллограмма фототока при интенсивности излучения:  $I - \Phi \le 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ ,  $2 - \Phi \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ ,  $3 - \Phi > 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ .

щения. Как видно из рисунка, форма импульса фототока зависит от интенсивности фотовозбуждения. При малых интенсивностях фотовозбуждения время нарастания больше  $t_u$  и фототок не достигает своего стационарного значения. С увеличением интенсивности фотовозбуждения время нарастания уменьшается и форма импульса приближается к прямоугольной форме. Время нарастания и время спада состоят из небольшого по амплитуде начального участка с  $\tau_f = 10 - 20$  мкс и последующего участка с  $\tau > \tau_f$ , причем, по мере увеличения интенсивности освещения  $\tau$  приближается к  $\tau_f$ . Замечено, что при малых уровнях импульсного фотовозбуждения,  $\Phi \le 10^{13} \, \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{c}^{-1}$ , наличие постоянной внешней подсветки интенсивностью до  $\Phi \le 10^{14} \, {\rm cm}^{-2} \cdot {\rm c}^{-1}$  приводит к увеличению амплитуды импульса фототока в несколько раз, но при этом форма импульса не изменяется. Из рис. 2 можно видеть, что этим интенсивностям соответствует суперлинейная часть люксамперной характеристики (ЛАХ). Важно отметить, что релаксационные кривые характеризуются мгновенным временем релаксации  $\tau$ , которое увеличивается в ходе релаксации и достигает нескольких десятков минут. Также отметим, что измеренные вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур TlInSe<sub>2</sub>, как продольных, так и поперечных по отношению к оси с, зависели от полярности приложенного напряжения и отличались от образца к образцу. Тем не менее наблюдаемые особенности имеют общие черты и закономерности поведения. Явление ДР и все перечисленные экспериментально наблюдаемые особенности хорошо описываются барьерной теорией по модели неоднородного полупроводника с высокоомными включениями в низкоомной матрице [17]. Дальнейший анализ проводится в соответствии с этой теорией. Согласно теории, большие времена релаксации обусловлены наличием в образце коллективных (макроскопических) барьеров, связанных с различного рода неоднородностями. Электрические поля барьеров вызывают пространственное разделение неравновесных носителей заряда, скапливающихся в экстремумах искривлений разрешенных зон (рис. 4). В результате неравновесным носителям для



**Рис. 4.** Случайный потенциальный рельеф в неоднородном полупроводнике *p*-типа проводимости.

рекомбинации необходимо преодолеть потенциальный барьер  $E_r = \varepsilon_g - F_e + F_h$ , где  $F_e$  и  $F_h$  — электронный и дырочный квазиуровни Ферми. Малая вероятность такого активационного или туннельного процесса и приводит к аномально большим временам. Протекание тока через систему также связано с преодолением так называемых дрейфовых барьеров  $E_{dr} = F_h - \varepsilon_p$ , где  $\varepsilon_p$  — уровень протекания для дырок. Мгновенное время жизни неравновесных носителей заряда описывается формулой

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_r(\Delta p)}{kT}\right),\tag{1}$$

а их стационарная концентрация —

$$\Delta p = \alpha \beta \Phi \tau_0 \exp\left(\frac{E_r(\Delta p)}{kT}\right),\tag{2}$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $\beta$  — квантовый выход,  $\Phi$  — интенсивность света,  $\tau_0$  — время рекомбинации в отсутствие пространственного разделения носителей.

При освещении фотогенерированные носители заряда, разделенные полями неоднородностей, компенсируют эти поля, благодаря чему амплитуда потенциального рельефа, а следовательно,  $E_r$  и  $E_{dr}$ , с ростом  $\Delta p$  убывают. Поэтому, как следует из (2), зависимость  $\Delta p(\Phi)$ , определяющая ЛАХ, сублинейна. Из (1) следует, что благодаря зависимости  $E_r(\Delta p)$ , время жизни носителей в ходе релаксации непрерывно возрастает до значения, определяемого величиной Е<sub>r</sub> в неосвещенном образце. В исследованных образцах время релаксации достигало  $\tau \approx 10^3$  с. При больших интенсивностях освещения, когда потенциальный барьер понижается до  $\sim kT$ , можно считать, что  $\tau = \tau_0$ . Величину  $\tau_0$  можно отождествить с временем жизни неравновесных носителей в низкоомной матрице —  $\tau_f$ . С этим и связан начальный малоинерционный участок на релаксационной кривой (рис. 3). На основе найденных значений  $\tau$  и  $\tau_f$ , по формуле (1) можно оценить  $E_r \approx 0.45$  эВ.

Для объяснения остальных наблюдаемых особенностей перейдем к рассмотрению ВАХ. Из теории проводимости неоднородных полупроводников с внутренним потенциальным рельефом, обусловленным случайным распределением примеси известно [20], что зависимость тока от поля имеет вид

$$I_{\tau} = I_{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_{dr}}{kT}\right) \exp\left(\frac{\alpha E^{1/2}}{kT}\right), \qquad (3)$$

где  $I_{\tau_0}$  — ток в однородном полупроводнике,  $E_{dr} = e(F_p - \varepsilon_p)$  — энергия активации на уровень протекания при малых электрических полях,  $\alpha$  — параметр, характеризующий степень неоднородности системы.

При малых электрических полях, когда  $E_{dr} \ll E^{1/2}$ , ток не зависит от напряжения. Это соответствует омической части наблюдаемой характеристики, которая активационно зависит от температуры. В работах [7,14] приведены температурные зависимости электропроводности TIInSe<sub>2</sub>, на основе которых можно оценить  $E_{dr} \approx 0.1$  эВ. На участке сверхлинейного роста тока ВАХ, согласно (3),  $E_{dr}$  понижается на величину ( $\alpha E$ )<sup>1/2</sup>, т.е. роль электрического поля сводится к сглаживанию потенциального рельефа. Понижение  $E_{dr}$  происходит, как было сказано выше, также при освещении, чем и объясняется выпрямление ВАХ по мере увеличения интенсивности освещения.

Аналогичным образом объясняется суперлинейная часть ЛАХ. Наличие белой подсветки дополнительно к тестирующему импульсному излучению должно приводить к сглаживанию потенциального рельефа в валентной зоне. При этом в соответствии с (3), увеличиваются концентрация и подвижность неравновесных носителей заряда. Как известно, величина фототока  $I_{pc} \propto \mu_p \tau p$ , где  $p, \mu_p$  — концентрация и подвижность основных



**Рис. 5.** Распределение фотоответа вдоль образца  $TIInSe_2$  при сканировании лазерным световым зондом диаметром  $\sim 30$  мкм.

666

носителей заряда. Поскольку при слабых интенсивностях подсветки  $\Phi \leq 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ , заметного изменения  $\tau$  не наблюдается (понижение  $E_r$  незначительно, так как  $E_r > 2E_{dr}$ ), единственной причиной увеличения импульсного фототока, т.е. суперлинейности ЛАХ, является увеличение подвижности носителей заряда. Это явление также является характерной чертой неоднородных полупроводников [20–22]. При дальнейшем увеличении интенсивности подсветки  $\Phi \geq 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ , когда понижение  $E_r$  уже сказывается на уменьшении  $\tau$ , увеличение фототока замедляется, ЛАХ постепенно становится сублинейной и выходит на насыщение при  $\Phi > 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$  (рис. 2).

Наличие в образце неоднородностей носит случайный характер и проявляется на распределении фотоответа по площади образца. Результаты исследования распределения фотоответа по площади образцов, при сканировании лазерным световым зондом диаметром ~ 30 мкм, свидетельствуют о локализации фоточувствительности преимущественно в высокоомных областях, которые обусловливают большое время жизни и фоточувствительность всего образца. На рис. 5 показано распределение фотоответа одного из образцов, в котором проявляется одна высокоомная область. Из рисунка видно, что характерный размер высокоомной области менее 100 мкм, т.е. носит крупномасштабный характер. Необходимо принять во внимание то, что значительная часть приложенного напряжения распределяется именно на эту область, что надо учитывать при расчете напряженности поля и величины фототока.

## 4. Заключение

Результаты исследования ВАХ, ЛАХ и кинетики релаксации фототока, а также исследование неоднородности распределения фоточувствительности по площади фоторезисторов из TIInSe<sub>2</sub> свидетельствуют о существенной роли различных неоднородностей в этих монокристаллах. Совокупность наблюдаемых особенностей, таких как долговременная релаксация, влияние освещения на ВАХ и подвижность носителей заряда, сильная неоднородность распределения фоточувствительности по площади образца, изменение характеристик от образца к образцу находят свое объяснение в рамках барьерной теории неоднородных полупроводников. Проведен анализ в соответствии с этой теорией и определены высоты дрейфового барьера  $E_{dr} \approx 0.1$  эВ, рекомбинационного барьера  $E_r \approx 0.45$  эВ, время жизни носителей заряда в низкоомной матрице  $\tau_f \approx 10$  мкс и характерный размер неоднородности ≈ 50-100 мкм. В свете этой теории также могут быть хорошо объяснены такие свойства TlInSe2, как S-образность ВАХ, эффекты переключения и памяти, высокая тензочувствительность и радиационная чувствительность, свойственные неоднородным полупроводникам [20].

#### Список литературы

- [1] A.A. Ebnalwaled, R.H. Al-Orainy. Appl. Phys. A, **112**, 4 (2013).
- [2] G.L. Myronchuk, G.E. Davydyuk, O.V. Parasyuk, M.Y. Mozolyuk. Mater. Electron., 24 (8), 3555 (2013).
- [3] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, Н.А. Алиева, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, И.С. Гасанов, Ф.Т. Салманов. ФТП, 48 (4), 442 (2014).
- [4] I.V. Alekseev. Instr. Exp. Tech., **51**, 331 (2008).
- [5] M. Godzhaev, S.Kh. Khalilov, Kh.S. Khalilova, M.A. Guseinov, A.M. Suleimanova. J. Eng. Phys., Thermophys., 76, 437 (2003).
- [6] Э.М. Годжаев, Г.С. Джафаров. Неорг. матер., 45 (11), 1317 (2009).
- [7] Р.С. Мадатов, А.И. Наджафов, Т.Б. Тагиев, М.Р. Газанфаров, М.А. Мехрабова. ФТТ, 53, 2097 (2011).
- [8] M.P. Hanias, J.A. Kalomiros, Ch. Karakotsou, A.N. Anagnostopoulos. J. Spyridelis. Phys. Rev. B, 49, 16994 (1994).
- [9] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов, О.З. Алекперов. ФТП, 45 (11), 1441 (2011).
- [10] Р.С. Мадатов, А.И. Наджафов, Ю.М. Мустафаев, М.Р. Газанфаров, И.М. Мовсумова. ФТП, 49, 1202 (2015).
- [11] N.M. Gasanlya, T. Yildirim. Acta Phyesica Polon. A, **119** (3), 437 (2011).
- [12] A.M. Badr, I.M. Ashraf. Physica Scripta, 86 (3), 7 (2012).
- [13] G.E. Davydyuk, O.Y. Khyzhun, A.H. Reshak, H. Kamarudin, G.L. Myronchuk, S.P. Danylchuk, A.O. Fedorchuk, L.V. Piskach, M.Yu. Mozolyuk, O.V. Parasyuk. Chem. Phys., 15, 6965 (2013).
- [14] Р.С. Мадатов, А.И. Наджафов, Т.Б. Тагиев, М.Р. Газанфаров. Электрон. обраб. материалов, 5, 115 (2010).
- [15] С.П. Данильчук, Г.Л. Мирончук, М.Ю. Мозолюк, В.В. Божко. ФТП, **50** (1), 39 (2016).
- [16] G.D. Guseinov, S.N. Mustafayeva, E.F. Bagirzade, E.G. Abdullayev, S.G. Guseinov. Sol. St. Commun., 55, 991 (1985).
- [17] Б.И. Шкловский, А.Л. Ефрос. ЖЭТФ, 60, 28 (1971).
- [18] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, Н.А. Алиева, Э.К. Гусейнов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов, Э.М. Керимова. ФТП, 49, 1704 (2015).
- [19] M. Kojiro, N. Takafumi, A. Koji, W. Kazuki, A. Masashi, N. Mamedov, O. Guseyn, N. Hirofumi, T. Masaki, T. Yukihiro, L. Kouichi. Jpn. J. Appl. Phys., 47, 8188 (2008).
- [20] Б.И. Шкловский. ФТП, **13**, 933 (1979).
- [21] М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. ФТП, 10, 209 (1976).
- [22] В.Г. Карпов, А.Я. Шик, Б.И. Шкловский. ФТП, 16, 1406 (1982).

Редактор Г.А. Оганесян

### About photoconductivity of TIInSe<sub>2</sub>

N.D. Ismailov, Ch.I. Abilov, M.S. Gasanova

Azerbaijan Technical University, Az-1073 Baku, Azerbaijan

**Abstract** The current-voltage, lux-ampere characteristics and kinetics of relaxation of photoconductivity in single crystals of TllnSe<sub>2</sub> have been investigated. Observed an anomalously large relaxation times  $\tau \approx 10^3$  s and other features of the photoconductivity are explained by barrier theory of inhomogeneous semiconductors. The driftbarrierheight of  $E_{dr} \approx 0.1$  eV and recombination barrierheight of  $E_r \approx 0.45$  eV have been determined.