

## Фотоэлектрические свойства монокристаллов $\text{MnGaInS}_4$

© Н.Н. Нифтиев

Азербайджанский государственный педагогический университет,  
Az-1000 Баку, Азербайджан  
e-mail: namiq7@bk.ru

Поступило в Редакцию 22 января 2019 г.

В окончательной редакции 2 апреля 2019 г.

Принято к публикации 18 сентября 2019 г.

Исследовано спектральное распределение фотопроводимости и температурная зависимость фототока монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$ . На спектре фотопроводимости выявлена собственная и примесная фотопроводимости. Область длин волн  $0.640\text{--}0.760\ \mu\text{m}$  проявляется при недостатке марганца в кристаллах и обусловлена акцепторным дефектом. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны в монокристаллах  $\text{MnGaInS}_4$  связана с электрон-фононным взаимодействием. В исследуемых температурах рост фототока связан с термическим опустошением уровней прилипания. Рассчитана энергия активации уровней прилипания.

**Ключевые слова:** монокристалл, фотопроводимость, фототок, электрон-фононное взаимодействие, энергия активации.

DOI: 10.21883/JTF.2020.03.48926.17-19

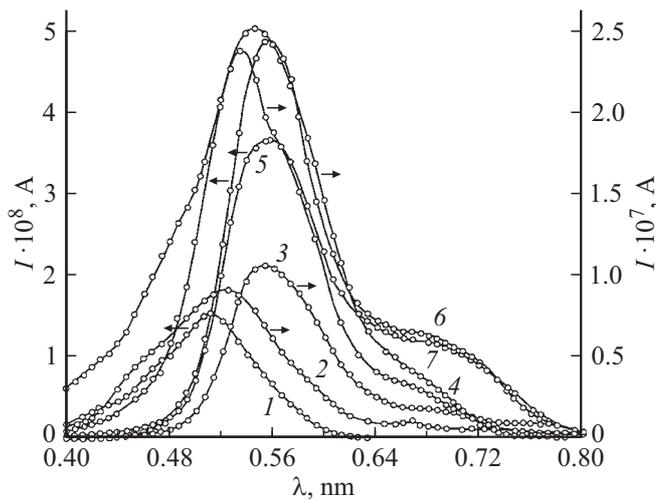
В последние годы значительное внимание уделяется магнитным полупроводникам типа  $\text{AB}_2\text{X}_4$  ( $A$  — Mn, Fe, Co, Ni;  $B$  — Ga, In;  $X$  — S, Se, Te), содержащим элементы с незаполненными  $d$ -оболочками [1–11]. Эти соединения обладают уникальными физическими свойствами, что дает основание полагать перспективным использование их для изготовления ряда оптоэлектронных приборов нового класса, управляемых с помощью магнитного поля. На основе этих материалов созданы фоточувствительные структуры [6,7], а на основе кристаллов  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  получены гетеропереходы [8], из соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{MnIn}_2\text{S}_4$  синтезированы наноструктуры [9–11].

В настоящей работе приведены результаты исследования спектрального распределения фотопроводимости (СРФП) и температурная зависимость фототока в монокристаллах  $\text{MnGaInS}_4$ . Физические свойства  $\text{MnGaInS}_4$  изучались в нескольких работах [12–16]. В работе [12] на основе исследований вольт-амперной характеристики (ВАХ) монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$  в области сильных электрических полей показано, что ток в нелинейной области ВАХ обусловлен термополювым эффектом Френкеля. Определены диэлектрическая проницаемость, концентрация ловушек, а также форма потенциальной ямы. В [13] исследовано влияние освещения на ВАХ и температурной зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$ . Установлено, что рост тока связан с освобождением носителей из ловушек, заполнение которых происходило при освещении. Определены энергетические положения уровней. В работе [14] на основе исследований термостимулированной проводимости и термостимулированной деполяризации показано, что уровни прилипания в  $\text{MnGaInS}_4$  являются быстрыми (бимолекулярный механизм рекомбинации). Методом термической очистки выявлено, что в запрещенной зоне монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$  имеются два

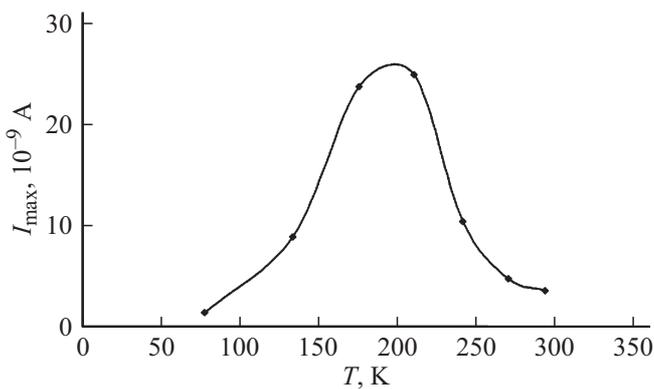
уровня прилипания с экспоненциально распределенными энергиями  $0.05\text{--}0.20$  и  $0.16\text{--}0.25\ \text{eV}$ . В [15] представлены результаты исследования оптического поглощения в монокристаллах  $\text{MnGaInS}_4$ . Установлено, что в интервале энергий фотонов  $2.37\text{--}2.74\ \text{eV}$  и в области температур  $83\text{--}270\ \text{K}$  имеют место прямые и непрямые оптические переходы. В работе [16] исследованы оптическое поглощение и спектральные кривые ФП в монокристаллах  $\text{MnGaInS}_4$  при двух поляризациях света ( $E \parallel C$  и  $E \perp C$ ). Наблюдалась анизотропия оптического поглощения и спектра ФП монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$ . Предположено, что поляризационное расщепление края поглощения связано с расщеплением валентной зоны  $\text{MnGaInS}_4$ .

Монокристаллы  $\text{MnGaInS}_4$  были получены методом Бриджмена. Рентгенографическим методом установлено, что монокристаллы кристаллизуются в структуре однопакетного политипа  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  [17] с параметрами кристаллической решетки  $a = 3.81\ \text{\AA}$ ,  $c = 12.17\ \text{\AA}$ ,  $z = 1$ , пространственная группа  $P3m1$ . Контакты в образцах создавались сплавлением индия в противоположную поверхность (сандвич-структура). Для исследования СРФП в монокристаллах  $\text{MnGaInS}_4$  использовали монохроматор МДР-12 и нейтральные фильтры.

На рис. 1 приведено спектральное распределение фотопроводимости монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$  при различных температурах ( $77\text{--}293\ \text{K}$ ). Видно, что спектральная область фоточувствительности  $\text{MnGaInS}_4$  охватывает длины волн  $0.400\text{--}0.800\ \mu\text{m}$ . При температуре  $77\ \text{K}$  на спектре обнаруживается один интенсивный пик для длины волны  $0.510\ \mu\text{m}$ . Этот пик связан с собственной фотопроводимостью. Начиная с  $175\ \text{K}$ , с ростом температуры появляется участок с  $\lambda = 0.640\text{--}0.760\ \mu\text{m}$ , который связан с примесной фотопроводимостью. Известно, что одним из важных факторов создания локальных



**Рис. 1.** Спектральные распределения фотопроводимости монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$  при различных температурах  $T$ , К: 1 — 77, 2 — 133, 3 — 175, 4 — 210, 5 — 240, 6 — 270, 7 — 293.



**Рис. 2.** Температурная зависимость фототоков в максимумах спектрального распределения фотопроводимости монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$ .

уровней в соединениях  $\text{AB}_2\text{X}_4$  является отклонение состава образцов от стехиометрии [18]. Это может быть связано с избытком или недостатком компонента  $A$  в составе образцов. Нам кажется, что область, соответствующая длинам волн  $0.640\text{--}0.760\ \mu\text{m}$ , проявляется при недостатке марганца в кристаллах и обусловлена акцепторным дефектом [19]. Энергетическая разница между шириной запрещенной зоны и положением примесной фотопроводимости составляет  $\sim 0.42\ \text{eV}$ . Эта энергетическая разница найдена из температурной зависимости электропроводности освещаемых монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$  [13].

На рис. 2 представлена температурная зависимость фототоков в максимумах спектрального распределения фотопроводимости  $\text{MnGaInS}_4$ . Сначала с ростом температуры (77–200 К) величина фототока увеличивается, а затем (200–293 К) — уменьшается.

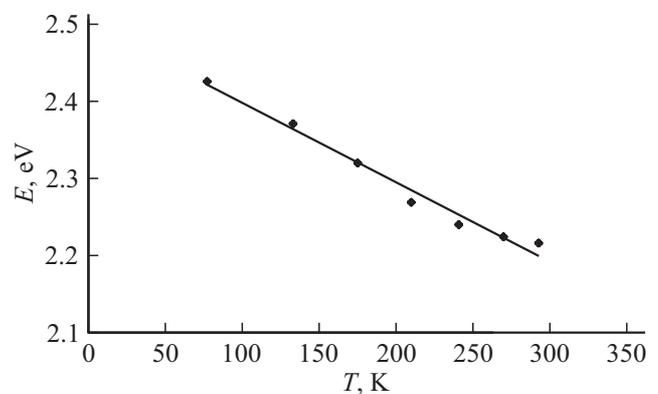
Температурная зависимость значения энергии фотона с соответствующими максимумами спектрального распределения фотопроводимости монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$  показана на рис. 3. Видно, что значение энергии (ширина запрещенной зоны)  $\text{MnGaInS}_4$  с изменением температуры смещается по линейному закону коэффициента температурного смещения  $\frac{dE}{dT} = -9.8 \cdot 10^{-4}\ \text{eV/K}$ .

Известно, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны связана в основном с двумя эффектами [20]: термическим расширением решетки и электрон-фононным взаимодействием. Температурную зависимость ширины запрещенной зоны при постоянном давлении можно представить в виде [20]

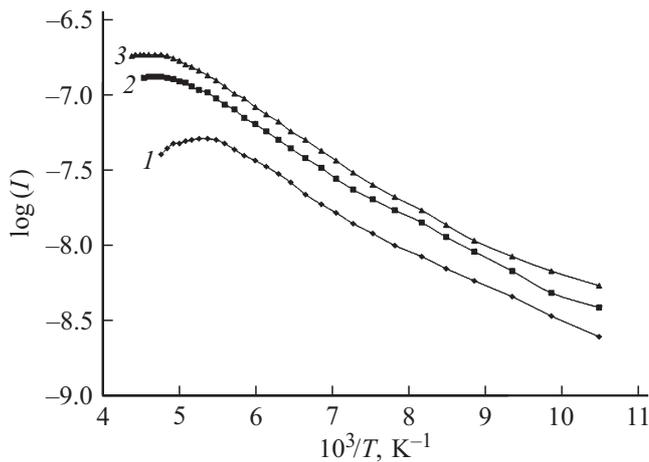
$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V - \frac{\beta}{\chi} \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_T, \quad (1)$$

где  $\beta$  — термический коэффициент объемного расширения, а  $\chi$  — коэффициент сжимаемости. Первый член связан только с электрон-фононным взаимодействием, тогда как второй характеризует влияние термического расширения решетки. Обычно последний член, который можно вычислить с помощью измеренных коэффициентов давления, обеспечивает примерно 25% наблюдаемой температурной зависимости. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны в монокристаллах  $\text{MnGaInS}_4$  связана с электрон-фононным взаимодействием [20].

Исследована температурная зависимость фототока монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$  при различных интенсивностях света в области собственного поглощения. На рис. 4 представлена температурная зависимость начального роста фототока  $\text{MnGaInS}_4$  при различных интенсивностях света. В исследуемом диапазоне температур рост фототока связан с термическим опустошением уровней прилипания [21]. Определена энергия активации уровней прилипания по зависимости  $\log(I) \sim \frac{10^3}{T}$  и найдено  $E_t = 0.06\ \text{eV}$ . Следует отметить, что уровни с энергией



**Рис. 3.** Температурная зависимость энергии фотона в максимуме спектрального распределения фотопроводимости монокристаллов  $\text{MnGaInS}_4$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости начального роста фототока ( $\log(I)$  — десятичный логарифм тока в амперах) монокристаллов  $MnGaInS_4$  при различных интенсивностях света  $L$ , lx: 1 —  $1.8 \cdot 10^2$ , 2 —  $2 \cdot 10^3$ , 3 —  $3.5 \cdot 10^3$ .

0.06 eV обнаруживаются в термостимулированной проводимости в монокристаллах  $MnGaInS_4$  [14].

Результаты исследования фотозлектрических свойств показали, что монокристалл  $MnGaInS_4$  является очень фоточувствительным материалом, работающим в видимой области спектра. Из этих монокристаллов можно изготовить фоторезистор.

Таким образом, исследовано спектральное распределение фотопроводимости и температурная зависимость фототока монокристаллов  $MnGaInS_4$ . На спектре фотопроводимости выявлена собственная и примесная фотопроводимость. Область, соответствующая длинам волн  $0.640\text{--}0.760 \mu\text{m}$  проявляется при недостатке марганца в кристаллах и обусловлена акцепторным дефектом. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны в монокристаллах  $MnGaInS_4$  связана с электрон-фононным взаимодействием. В исследуемых температурах рост фототока связан с термическим опустошением уровней прилипания. Рассчитана энергия активации уровней прилипания.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Torres T., Sagredo V., De Chalbaud L., Attolini G., Bolzoni F. // *Physica B: Condensed Mater.* 2006. Vol. 384. N 1–2. P. 100–102.
- [2] Myoung B.R., Lim J.T., Kim C.S. // *J. Magn. Magnet. Mater.* 2017. Vol. 438. P. 121–125.
- [3] Sagredo V., Moron M., Betancourt L., Delgado G. // *J. Magn. Mater.* 2007. Vol. 312. N 2. P. 294–297.
- [4] Нуфтиев Н.Н., Тагиев О.Б., Мурадов М.Б., Мамедов Ф.М., Казымова Ф.А. // *Письма в ЖТФ.* 2009. Т. 35. Вып. 22. С. 79–83.
- [5] Нуфтиев Н.Н., Тагиев О.Б., Мурадов М.Б., Мамедов Ф.М. // *ЖТФ.* 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 147–149.
- [6] Боднарь И.В., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. // *ФТП.* 2009. Т. 43. Вып. 11. С. 1549–1552.
- [7] Боднарь И.В., Павлюковец С.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. // *ФТП.* 2009. Т. 43. Вып. 11. С. 1553–1556.
- [8] Ковалюк З.Д., Катеринчук В.Н., Нетяга В.В., Заслонкин А.В. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* 2007. № 5. С. 43–45.
- [9] Lu Q., Hu K., Tank K. et al. // *Chem. Lett.* 1999. Vol. 28. N 6. P. 481–482.
- [10] Xiangying C., Zhongjie Z., Xingta Z., Jianwei L., Yitai Q. // *J. Cryst. Growth.* 2005. Vol. 277. N 1–4. P. 524–528.
- [11] Lei S., Tang K., Fang Z., Qi Y., Zheng H. // *Mater. Res. Bull.* 2006. Vol. 41. N 12. P. 2325.
- [12] Нуфтиев Н.Н., Тагиев О.Б. // *ФТП.* 2007. Т. 41. Вып. 1. С. 17–19.
- [13] Нуфтиев Н.Н., Тагиев О.Б. // *Письма в ЖТФ.* 2003. Т. 29. Вып. 10. С. 49–53.
- [14] Нуфтиев Н.Н., Тагиев О.Б. // *Неорган. матер.* 2003. Т. 39. В. 6. С. 1–3.
- [15] Нуфтиев Н.Н., Тагиев О.Б. // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 112. № 1. С. 96–99.
- [16] Нуфтиев Н.Н., Тагиев О.Б. // *Опт. и спектр.* 2017. Т. 122. № 6. С. 969–971.
- [17] Haueseler H., Stork H. // *J. Mater. Chem.* 1992. N 2. P. 145–147.
- [18] Георгобидани А.Н., Радауцан С.И., Тигиняну И.М. // *ФТП.* 1985. Т. 19. Вып. 2. С. 193–212.
- [19] Georgobiani A.N., Gruzintsev A.N., Radautsan S.I., Tiginyanu I.M. // *Phys. St. Sol. A.* 1983. Vol. 80. N 1. P. 45–48.
- [20] Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. *Полупроводниковая оптоэлектроника.* М.: Мир, 1976. 430 с.
- [21] Бьюб Р. *Фотопроводимость твердых тел.* М.: Мир, 1962. 558 с.