

Особенности механизма электропроводности в γ -облученных монокристаллах TlInSe_2 под гидростатическим давлением

© Р.С. Мадатов^{1,2}, Ш.Г. Гасымов³, С.С. Бабаев³, А.С. Алекперов⁴, И.М. Мовсумова⁵, С.Г. Джабаров^{1,4}

¹ Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

² Национальная авиационная академия, Az-1045 Баку, Азербайджан

³ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

⁴ Азербайджанский государственный педагогический университет, Az-1000 Баку, Азербайджан

⁵ Гянджинский государственный университет, Az-2001 Гянджа, Азербайджан

E-mail: sakin@jinr.ru

Поступила в Редакцию 15 мая 2020 г.

В окончательной редакции 1 июня 2020 г.

Принята к публикации 15 июня 2020 г.

Исследовано влияние гидростатического давления до 10 кбар на электропроводность γ -облученных цепочечных монокристаллов TlInSe_2 с удельным сопротивлением $\rho \sim 10^8$ Ом·см. Установлено, что наблюдаемые аномалии электропроводности облученных образцов TlInSe_2 при дозах облучения $D < 100$ крад и $D > 100$ крад связаны с упорядоченной перестройкой дефектов, в состав которых входят межузельные атомы катионов и анионов. Характер аномального изменения, барические зависимости удельного сопротивления $\rho(P)$ в облученных образцах свидетельствуют о том, что под действием давления формируются локальные энергетические уровни за счет макроскопических скоплений радиационных дефектов, в результате чего изменяется энергия уровня Ферми, изменяется концентрация носителей заряда.

Ключевые слова: гидростатическое давление, электропроводность, цепочечные монокристаллы, γ -облучение, радиационные дефекты, барическая зависимость.

DOI: 10.21883/FTP.2020.10.49933.9439

1. Введение

Развитие микрооптоэлектроники требует получения и исследования новых материалов с прогнозируемыми свойствами. Это обстоятельство стимулировало применение различных технологических способов, в том числе радиации, для получения новых материалов с заданными характеристиками. Интересными представителями таких материалов являются монокристаллы TlInSe_2 с цепочечной кристаллической структурой [1–3]. Кристаллы TlInSe_2 обладают высокой чувствительностью к ближнему инфракрасному излучению, к жесткой радиации, проявляют высокую радиационную стойкость [4]. Монокристаллы TlInSe_2 кристаллизуются в объемно центрированной решетке тетрагональной сингонии и относятся к пространственной группе $D_{18}4h-14mcm$ кристаллов с анизотропной кристаллической решеткой типа TlSe [1].

Известно, что под воздействием радиации (γ -квантов, электронов и т.д.) в кристаллической решетке полупроводников формируются точечные дефекты, которые приводят к изменению электрофизических свойств материалов [4,5]. Поскольку природа и свойства этих дефектов, особенно в тройных соединениях, до настоящего времени однозначно не установлены, главной проблемой при радиационной модификации материалов является уста-

новление механизма дефектообразования облученного материала. Становится ясно, что изучение природы радиационных дефектов имеет большое значение не только при исследовании радиационной стойкости материала, но и для определения влияния собственных дефектов на структуру и параметры материала. Поэтому для расширения практического применения полупроводниковых материалов были разработаны различные способы перестройки дефектов, одним из таких методов является всестороннее гидростатическое сжатие материала. Установлено, что использование высоких давлений в процессе обработки материалов открывает новые возможности в решении этой проблемы [6–10]. Успешное практическое применение гидростатического давления обуславливает необходимость дальнейшего развития фундаментальных разделов физики твердого тела. Известно, что высокое гидростатическое давление, уменьшая межатомные расстояния, изменяет физические свойства и природу дефектов кристаллической решетки, а вследствие этого и механизм электропроводности. В работе [11] были отмечены остаточные структурные изменения в анизотропных материалах после воздействия на них высокого давления. Однако эти сведения требовали проверки и убедительного экспериментального обоснования. Поэтому изучение особенностей электропроводности дефор-

мированных анизотропных цепочечных кристаллов под действием гидростатического давления представляет, несомненно, научный и практический интерес.

Цель настоящей работы — изучение влияния гидростатического давления на механизм электропроводности γ -облученных цепочечных монокристаллов TlInSe_2 .

2. Методика эксперимента

Монокристаллы выращивались методом направленной кристаллизации, описанным в работе [8]. Монокристаллы имели тетрагональную структуру (параметры решетки: $a = 8.061 \text{ \AA}$, $c = 6.822 \text{ \AA}$), обладали p -типом проводимости с концентрацией дырок $2.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, удельное сопротивление составляло $\rho \sim (10^7 - 10^8) \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Поверхности кристаллов TlInSe_2 были зеркально-гладкими, что позволило использовать их для исследований без какой-либо дополнительной обработки. Образцы имели размеры $2 \times 2 \times 1 \text{ мм}$. Омические контакты кристаллов изготавливались вплавлением индия к противоположным поверхностям пластин. Площадь электродов составляла $0.2 - 0.3 \text{ мм}^2$, а расстояние между ними равнялось $\sim (150 - 200) \text{ мкм}$. Была исследована электропроводность в электрических полях $\sim 10^2 \text{ В/см}$ и в интервале температур $120 - 320 \text{ К}$.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись на микрорамановском спектрометре Nanofinder в геометрии обратного рассеяния при возбуждении излучением лазера с длиной волны $\lambda = 473 \text{ нм}$. В спектрах КРС проявились 5 полос с максимумами при частотах $60, 97.5, 155, 173$ и 184 см^{-1} . Облучение образцов γ -квантами при дозах $100 - 1500 \text{ крад}$ осуществлялось на установке с источником Co^{60} при 300 К . Кристаллы при облучении охлаждались парами жидкого азота, и их температура не поднималась выше 290 К . Электрические измерения образцов под действием давления проводились по методике [7]. Значения давления изменялись в пределах $0 - 10 \text{ кбар}$.

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости электропроводности для кристалла TlInSe_2 до и после облучения различными дозами γ -квантов. Из рис. 1 видно, что температурная зависимость проводимости $\sigma \propto \exp(10^3/T)$ в выбранных координатах состоит из двух прямых с различными наклонами. Энергии активации уровней в TlInSe_2 , определенные по этим наклонам (рис. 1, кривые 2, 3), соответственно равны 0.17 и 0.45 эВ . Из рис. 1 следует, что при облучении образцов дозой до 200 крад электропроводность образцов уменьшается (кривая 2), а далее растет с повышением дозы облучения (кривые 3, 4), что связано с введением радиационных дефектов в кристаллическую решетку. Для кривой 4 (рис. 1) вычисленное

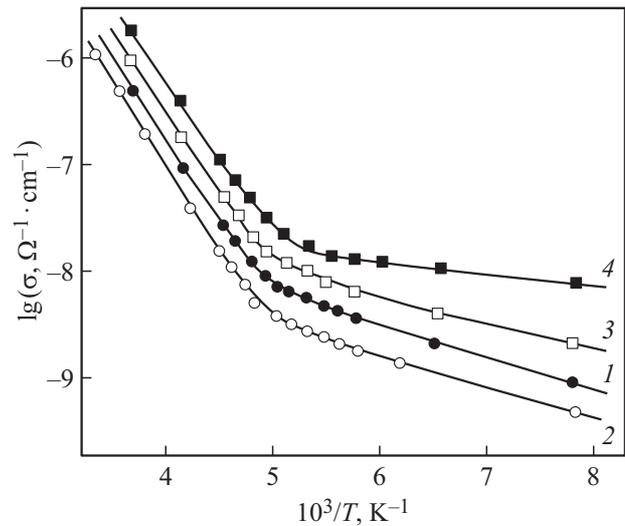


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности монокристаллов TlInSe_2 при различных дозах γ -облучения D , крад: 1 — 0, 2 — 200, 3 — 400 и 4 — 1000.

по наклону $\sigma(1/T)$ значение энергии активации равно 0.15 эВ . Подобный уровень с энергией активации 0.15 эВ был обнаружен в работе [4] и идентифицирован как акцепторный, ответственный за рост электропроводности. Уменьшение энергии активации радиационного акцепторного уровня, по сравнению с кривой 3, по-видимому, связано с деформацией кристаллической решетки, обусловленной распадом сложных дефектных комплексов [5]. Результаты исследований электропроводности образцов показывают, что уменьшение концентрации носителей заряда при низких дозах γ -облучения (200 крад) связано с образованием дефектов донорного типа, которые компенсируют исходный уровень с энергией активации $E_v + 0.17 \text{ эВ}$. При высоких дозах облучения (кривая 4) электропроводность кристаллов увеличивается, что обусловлено преимущественным образованием дефектов акцепторного типа с энергией активации $\sim 0.15 \text{ эВ}$. Подобные результаты были получены для слоистого монокристалла TlInSe_2 в [12] при γ -облучении.

Описанное выше поведение дозовых зависимостей $\sigma(1/T)$ свидетельствует о том, что малые дозы поглощения приводят не только к накоплению дефектов, но и к частичному устранению и упорядочению структурных дефектов. Упорядочение структурных дефектов при воздействии γ -квантами было установлено методом КРС. Полученные результаты до и после облучения дозой 1500 крад представлены на рис. 2, *a* и *b* соответственно. Анализ результатов колебательного спектра TlInSe_2 до и после облучения при дозе 1500 крад показывает, что сдвиг положения максимумов в зависимости от дозы облучения в интервале $0 - 1500 \text{ крад}$ не был зарегистрирован. При облучении образцов до 1000 крад в спектрах интенсивности и полуширины полос, а также

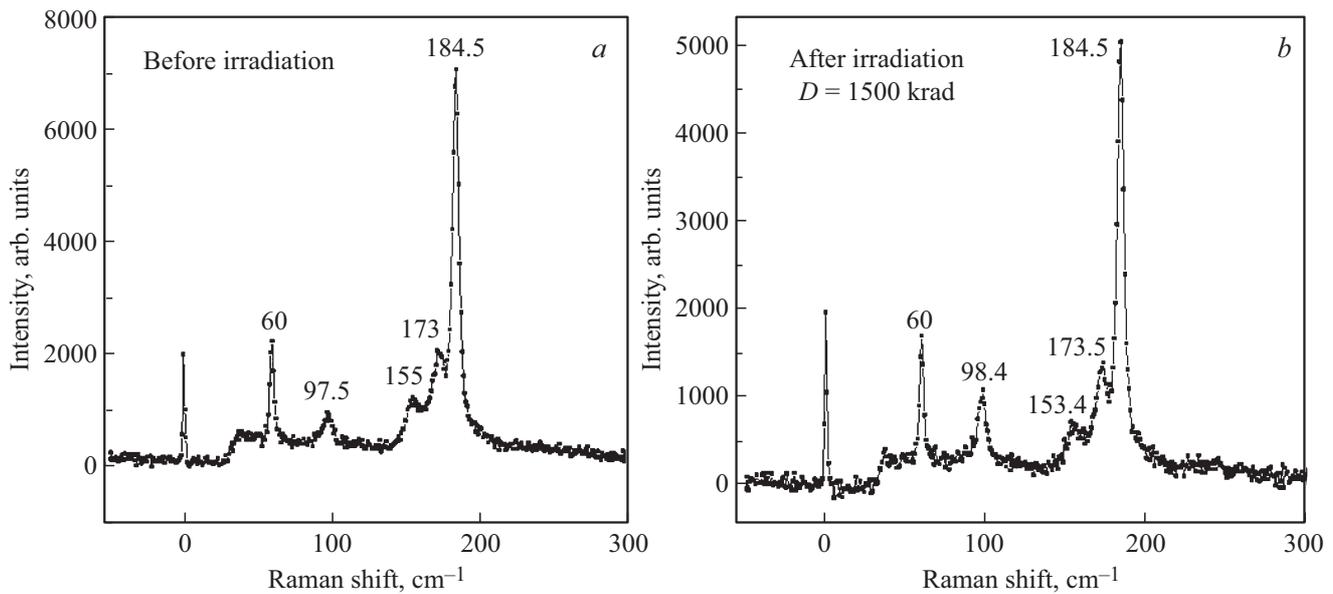


Рис. 2. Спектры КРС для TlInSe_2 до (а) и после γ -облучения дозой 1500 крад (b).

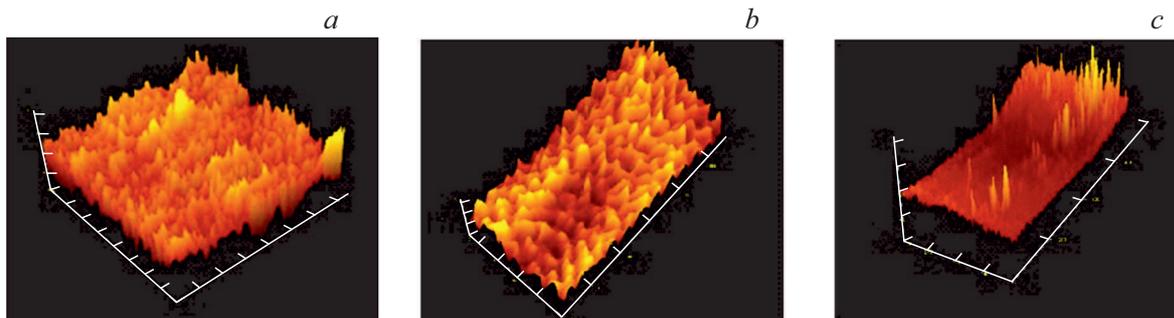


Рис. 3. Трехмерные изображения поверхности исходных монокристаллов TlInSe_2 (а) и γ -облученных дозами $D = 200$ (b), 1500 крад (с).

частоты максимумов не изменяются. Наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности и полуширины полосы при частотах 97.5, 155 и 173 cm^{-1} при $D > 1000$ крад, что показывает перестройку дефектов в решетке кристалла. Это свидетельствует о том, что при облучении в кристаллах TlInSe_2 формирования кристаллических фаз не наблюдается. Имеются лишь незначительные нарушения периодичности структуры при облучении дозами $D > 1000$ крад, связанные с напряжениями в решетке.

Методом атомно-силовой микроскопии исследован рельеф поверхности необлученных кристаллов TlInSe_2 и подвергнутых γ -облучению дозами 200 и 1000 крад. В качестве примера на рис. 3 представлены трехмерные (3D) изображения необлученного (рис. 3, а) и облученного дозами 200 и 1000 крад (рис. 3, b и c) образцов TlInSe_2 . Сравнение поверхностей необлученного и облученного образцов показывает, что если поверхность необлученного TlInSe_2 характеризуется наличием шероховатости и неоднородностей, то облучение малой дозой приводит

к сглаживанию и большей однородности поверхности кристалла.

Для необлученного монокристалла TlInSe_2 характерно неравномерное распределение неровностей как по горизонтальным, так и по вертикальным направлениям с различной высотой ~ 90 нм и периодичностью ~ 30 нм (рис. 3, а и b). После облучения γ -квантами дозой 1500 крад поверхность TlInSe_2 существенно нарушается, происходит перестройка дефектов, в результате происходит образование локальных неоднородных областей (рис. 3, с).

На рис. 4 представлены температурные зависимости электропроводности монокристаллов TlInSe_2 при различных значениях гидростатического давления. Характерной особенностью этих кривых является то, что с увеличением гидростатического давления электропроводность кристаллов экспоненциально увеличивается. Из рисунка видно, что изменение проводимости кристаллов особенно проявляется при низких температурах, что связано с термоионизацией неглубоких уровней. Как

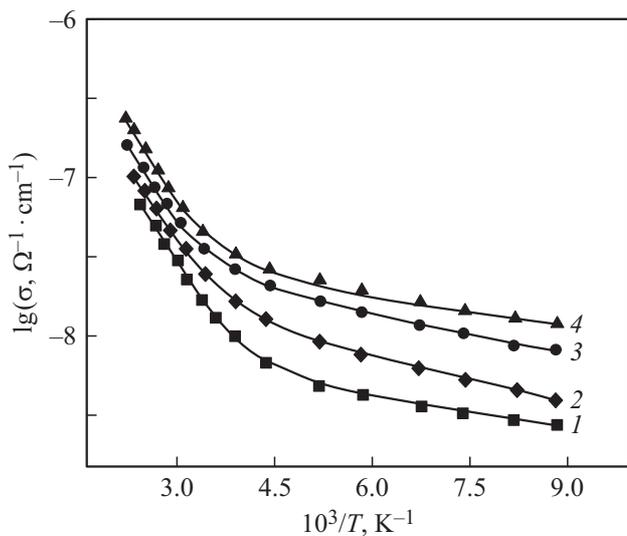


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности монокристаллов TlInSe_2 при гидростатических давлениях 0 (1), 2 (2), 6 (3), 10 кбар (4).

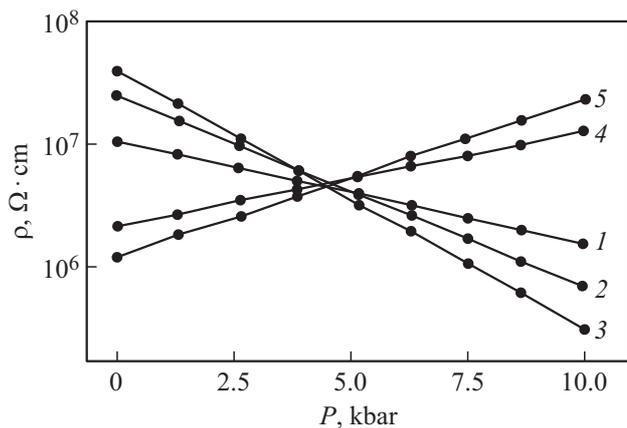


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления монокристаллов TlInSe_2 от гидростатического давления при дозах облучения γ -квантами 0 (1), 200 (2), 400 (3), 1000 (4), 1500 крад (5).

было показано в [8–10], основной причиной увеличения электропроводности кристаллов TlInSe_2 с давлением является увеличение концентрации носителей заряда. Установлено, что при снятии давления электропроводность восстанавливается.

Наиболее удобным методом определения концентрации дефектов в полупроводниках [13] является метод измерения удельного сопротивления. Поэтому контроль изменения дефектности кристаллов при воздействии γ -облучения осуществлялся через измерения удельного сопротивления при фиксированных температурах и давлениях. На рис. 5 приведены барические зависимости удельного сопротивления монокристаллов TlInSe_2 , подвергнутых γ -облучению в различных дозах. С увеличением давления удельное сопротивление необлученного образца (рис. 4, кривая 1) монотонно уменьша-

ется и описывается выражением: $\rho = \rho_0 \exp(-\alpha P)$, где $\alpha = -0.060 \text{ кбар}^{-1}$. Для облученных образцов (рис. 5, кривые 2 и 3) при $D < 1000$ крад с повышением давления удельное сопротивление, как в необлученном образце, линейно уменьшается и $\alpha = -0.35 \text{ кбар}^{-1}$. Из рис. 5 (кривые 3 и 4) следует, что для образцов, облученных при $D > 1000$ крад, удельное сопротивление увеличивается с ростом давления, где $\alpha = 0.060 \text{ кбар}^{-1}$.

Установлено, что барическая зависимость удельного сопротивления образцов зависит от дозы предварительного облучения и с ростом дозы предварительного γ -облучения до 1000 крад удельное сопротивление образца уменьшается, а при дозах выше — увеличивается. При снятии давления значение электропроводности возвращается к исходной величине, что обусловлено изменением концентрации носителей тока.

Согласно рис. 1 и 4, на кривых $\sigma(1/T)$ обнаружены аномалии электропроводности для предварительно γ -облученных и сжатых образцов. Установлено, что облучение монокристаллов γ -квантами при малых дозах вызывает уменьшение, а при высоких дозах увеличение значений электропроводности образцов. Под давлением электропроводность необлученного образца монотонно увеличивается, а в предварительно облученных образцах при $D < 1000$ крад с ростом давления уменьшается, далее увеличивается до 1500 крад. Как было отмечено в работах [4,5], наблюдаемая на дозовых зависимостях $\sigma(1/T)$ аномалия связана с перестройкой дефектов кристаллической решетки, что приводит к изменению проводимости.

Механизм процессов, происходящих в монокристаллах TlInSe_2 при воздействии γ -облучения, можно представить следующим образом. Известно [13–16], что γ -облучение создает в кристалле электронно-дырочные пары. Эти пары, мигрируя, захватываются дефектами решетки, образуя заряженные вакансии и межузельные атомы. Подвижные дефекты, взаимодействуя с исходными дефектами кристаллической решетки, захватываются центрами, которые аннигилируют, или образуют более сложные ассоциации. Экспериментальные результаты по электропроводности показывают, что в сложных полупроводниках, как и TlInSe_2 , процесс исчезновения дефектов при γ -облучении становится более эффективным при дозах облучения $D < 200$ крад. При этом электропроводность образцов уменьшается с увеличением дозы облучения (рис. 1), что характерно для полупроводников.

Также известно [17], что при воздействии гидростатического давления в полупроводниках возрастает механическая напряженность в решетке кристалла. Отсюда следует, что ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением давления с коэффициентом $\beta = dE/dP \approx -2.7 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/кбар}$ (рис. 4). Полагая, что в используемых чистых кристаллах уровень Ферми находится примерно в середине запрещенной зоны, можно оценить зависимость электропроводности σ от давления при постоянной температуре. Полученные нами экспериментальные результаты показывают, что электропро-

водность образцов под давлением падает с понижением температуры (рис. 4) и описывается согласно [17], что также характерно для полупроводников. Это указывает на то, что при различных значениях давления характер взаимодействия радиационных и исходных дефектов может стать совершенно иным, образуя скопления и частично аннигилируя [18].

Однако наблюдаемая зависимость $\rho(P)$ в облученных образцах свидетельствует о том, что $\Delta\rho$ при $D < 1000$ крад уменьшается. Это качественно согласуется с данными по воздействию гидростатического давления на кристаллический $TlInSe_2$ (рис. 2), и экспериментальные данные хорошо описываются формулой (1). При $D > 1000$ крад удельная электропроводность образцов увеличивается с ростом давления, вследствие чего происходит уменьшение концентрации носителей заряда.

Учитывая работы [11,17–19], можно предполагать, что изменение концентрации носителей заряда в зонах обусловлено изменением скорости перестройки радиационных дефектов под действием давления. Из этого следует, что при облучении кристаллов причиной аномального изменения концентрации носителей заряда является перестройка дефектов.

Полученные барические зависимости в облученных кристаллах подтверждают, что в результате высокой сжимаемости цепочных кристаллов $TlInSe_2$ вдоль гексагональной оси из-за сравнительно слабого взаимодействия уменьшаются расстояния между отдельными дефектами кристаллической решетки. Следует отметить, что тип доминирующих электрически активных радиационных дефектов в полупроводниках зависит от условий облучения [12]. Действительно, как следует из полученных данных, приведенных на рис. 5, доминирующий тип дефектов зависит от дозы облучения. Поэтому характер изменения удельного сопротивления в облученных кристаллах $TlInSe_2$ в зависимости от гидростатического давления изменяется вследствие увеличения дозы γ -облучения. Характерной особенностью данной зависимости, в отличие от зависимости рис. 4, для меньших доз γ -облучения является уменьшение удельного сопротивления в области от 0 до 8 кбар, и для больших доз облучения наблюдается увеличение удельного сопротивления кристалла. Наблюдаемые в экспериментах изменения удельного сопротивления кристаллов под действием давления объясняются эффективным взаимодействием радиационных дефектов с дефектами кристалла.

4. Заключение

Таким образом, исследование температурных и барических зависимостей проводимости облученных монокристаллов $TlInSe_2$ показало, что при облучении γ -квантами образуется большое количество вакансий и межузельных атомов катионов и анионов. Эти дефекты,

взаимодействуя с исходными дефектами, приводят к деформации кристаллической решетки. При этом положение уровня Ферми в $TlInSe_2$ и соответственно электронные свойства кристалла определяются балансом между радиационными дефектами донорного и акцепторного типов. Полученные результаты показывают, что под действием давления формируются локальные энергетические уровни и хвосты целевых состояний за счет макроскопических скоплений радиационных дефектов, в результате изменяются уровень Ферми, происходит модификация свойств материала.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Guseinov, A.M. Ramanzade, E.M. Kerimova, M.Z. Ismailov. Phys. Status Solidi, **22**, K117 (1967).
- [2] D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn. Z. Anorg. Allgm. Chem., **438**, 258 (1982).
- [3] S. Kashida, K. Nakamura, S. Katayama. Sol. St. Commun., **82**, 127 (1992).
- [4] R.S. Madatov, A.I. Nadzhafarov, T.B. Tagiev, M.R. Gazanfarov. Surf. Engin. Appl. Electrochem., **46** (5), 497 (2010).
- [5] P.C. Мадатов, А.И. Наджафов, Т.Б. Тагиев, М.Р. Газанфаров. ФТТ, **53** (11), 2097 (2011).
- [6] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. ФТТ, **53** (3), 433 (2011).
- [7] К.Р. Аллахвердиев, Ш.Г. Гасымов, Т.Г. Мамедов, М.А. Низамединова, Э.Ю. Салаев. ФТП, **17** (2), 203 (1983).
- [8] N.T. Mamedov, S.H. Jabarov, D.P. Kozlenko, N.A. Ismayilova, M.Yu. Seyidov, T.G. Mammadov, N.T. Dang. Int. J. Mod. Phys. B, **33** (15), 1950149 (2019).
- [9] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.А. Исмаилов. ФТТ, **51** (11), 2140 (2009).
- [10] С.Н. Мустафаева, Ш.Г. Гасымов, Э.М. Керимова, М.М. Асадов. ФТТ, **54** (1), 43 (2012).
- [11] С.В. Лунев, П.Л. Шигорин. 9-я Международ. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, 2011).
- [12] А.З. Абасова, P.C. Мадатов, В.И. Стафеев. Радиационно-стимулированные процессы в халькогенидных структурах (Баку, Елм, 2010).
- [13] В.С. Вавилов, Н.А. Ухин. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах (М., Атомиздат, 1969).
- [14] Г.Б. Абдуллаев, А.З. Абасова, А.М. Горшков, Ф.А. Зайтов, В.И. Стафеев, Э.Ю. Салаев, Г.М. Шалапина. ФТП, **16** (6), 1136 (1982).
- [15] P.C. Мадатов, А.И. Наджафов, Т.Б. Тагиев, М.Р. Газанфаров. Изв. НАН Азерб., сер. физ.-мат. наук, **30** (2), 100 (2010).
- [16] Г.Б. Абдуллаев, А.З. Абасова, А.М. Горшков, Ф.А. Зайтов, В.И. Стафеев, Э.Ю. Салаев, Г.М. Шалапина. ФТП, **16** (6), 1136 (1982).

- [17] Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов. УФН, **155** (1), 89 (1988).
- [18] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, С.Ю. Саркисов. ФТП, **44** (9), 1194 (2010).
- [19] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. ФТП, **37** (5), 557 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

Features of the electrical conductivity mechanism in γ -irradiated TlInSe₂ single crystals under hydrostatic pressure

R.S. Madatov^{1,2}, Sh.G. Gasimov³, S.S. Babayev³,
A.S. Alekperov⁴, I.M. Movsumova⁵, S.H. Jabarov^{1,4}

¹ Institute of Radiation Problems,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

² National Aviation Academy,
Az-1045 Baku, Azerbaijan

³ Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

⁴ Azerbaijan State Pedagogical University,
Az-1000 Baku, Azerbaijan

⁵ Ganja State university,
Az-2001 Ganja, Azerbaijan

Abstract The influence of hydrostatic pressure up to 10 kbar on the electrical conductivity of γ -irradiated chain single crystals of TlInSe₂ with a specific resistance of $\sim 10^8$ Ohm · cm was studied. It has been established that the observed anomalies in the electrical conductivity of irradiated TlInSe₂ samples at $D < 100$ krad and $D > 100$ krad irradiation doses are associated with an ordered rearrangement of defects, which include interstitial cation and anion atoms. The nature of the anomalous change and the pressure $\rho(P)$ dependences in the irradiated samples indicate that local energy levels are formed under the influence of pressure due to macroscopic accumulations of radiation defects, as a result of which the Fermi levels change, which causes a change in the concentration of charge carriers.