

УДК 621.315.592

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ n -InSe

© 2019 г. А. Ш. Абдинов¹, Р. Ф. Бабаева², *

¹Бакинский государственный университет, Азербайджан, AZ 1145 Баку, ул. З. Халилова, 23

²Азербайджанский государственный экономический университет (UNEC),

Азербайджан, AZ 1001 Баку, ул. Истиглалият, 6

*e-mail: Rena_Babayeva@unec.edu.az

Поступила в редакцию 15.05.2018 г.

После доработки 17.02.2019 г.

Принята к публикации 28.02.2019 г.

В диапазоне 77–300 К исследована температурная зависимость фотопроводимости и кинетических коэффициентов монокристаллов селенида индия. Установлено, что при $T \leq 240$ –250 К помимо темновой удельной проводимости и подвижности свободных носителей заряда отличаются также основные характеристики фотопроводимости разных образцов этого полупроводника. С уменьшением темновой удельной проводимости исследуемых образцов в них начинают проявляться и не характерные для упорядоченных кристаллических полупроводников особенности на температурной зависимости фотопроводимости. Показано, что эти особенности обусловлены наличием в монокристаллах n -InSe случайных макроскопических (крупномасштабных) дефектов, фазовая и кристаллическая структура которых совпадает с матрицей.

Ключевые слова: случайные дефекты, локальные уровни, удельная проводимость, спектральное распределение, кинетика, люкс-амперная характеристика

DOI: 10.1134/S0002337X19080013

ВВЕДЕНИЕ

Относящийся к классу соединений $A^{III}B^{VI}$ моноселенид индия (InSe) со слоистой кристаллической структурой обладает уникальными фотоэлектрическими свойствами [1–6]. Однако к настоящему времени температурная зависимость фотопроводимости этого полупроводника изучена недостаточно, лишь в работе [5] рассмотрена температурная зависимость кинетики собственной фотопроводимости в области низких температур.

Целью данной работы является комплексное экспериментальное исследование особенностей основных характеристик собственной фотопроводимости при различных температурах и выяснение механизма температурной зависимости фотопроводимости монокристаллов n -InSe.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение InSe синтезировали путем сплавления его компонентов — металлического In и гранулированного Se (с чистотой 99.999%), а монокристаллы n -InSe выращивались из синтезированного вещества видеоизмененным методом Бриджмена. Исследуемые образцы получали ска-

лыванием из разных крупных монокристаллических слитков, размеры которых по плоскости (001) и в направлении, перпендикулярном естественным слоям кристалла, составляли $(3.0\text{--}6.0) \times (3.0\text{--}7.0)$ мм и $d \leq 0.300$ мм соответственно. Токковые контакты создавались путем припаивания без флюса металлического индия на воздухе.

Для обоснования модели поведения фотопроводимости, а также механизма движения заряженных частиц проводились структурные исследования и измерения кинетических коэффициентов, а именно, коэффициента Холла (R_H), удельной проводимости (σ) и подвижности свободных носителей заряда (μ) в изучаемых образцах в области температур 77–300 К, где n -InSe становится существенно неоднородным полупроводником.

Структура, фазовый и элементный состав полученных слитков и состояние поверхности исследуемых образцов по плоскости (001) определялись рентгенографическим, термографическим, рентгеноспектроскопическим и микроскопическим анализами (ДСК-910, ADVNCE-8D, SINTECP 21, ДРОН-4-07 с использованием CuK_α -излучения при шаге 0.050° и диапазоне углов $8^\circ\text{--}135^\circ$, SEM фирмы Zeiss с энергодисперсионным анализатором).

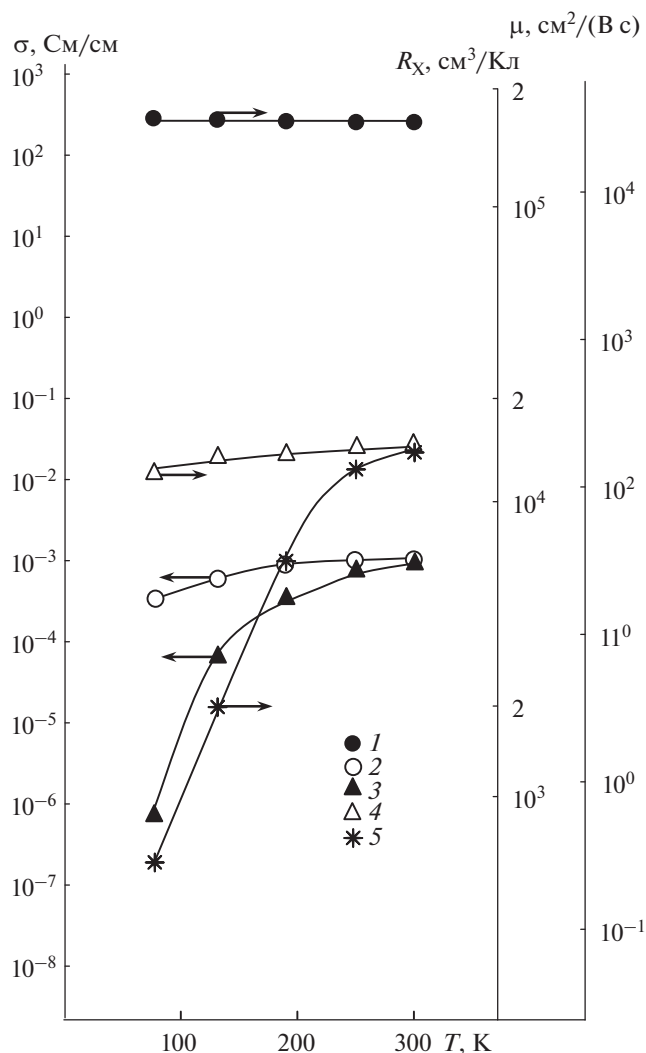


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла (R_H) (кривая 1), темновой удельной электропроводности (σ) (2, 3) и подвижности свободных носителей заряда (μ) (4, 5) в кристаллах *n*-InSe с различной исходной темновой удельной проводимостью $\sigma_0 = 3 \times 10^{-4}$ (1, 2, 4) и 5.0×10^{-7} См/см (3, 5).

Установлено, что полученные слитки являются однофазными, имеют монокристаллическую структуру, их дифрактограммы индексируются в ромбоэдрической сингонии (γ -политипа), пр. гр. $R3m(C_{3v}^5)$ [7–9], $a \approx 4.003 \text{ \AA}$, $c \approx 24.955 \text{ \AA}$.

Холловские измерения проводились традиционным трехзондовым методом в переменных электрических и магнитных полях [10]. При этом ток был направлен по длине образца вдоль естественных слоев, а магнитное поле с напряженностью 5×10^2 – $2 \times 10^3 \text{ Э}$ – в направлении, перпендикулярном слоям кристалла InSe.

Величины удельной проводимости, концентрации (n) и подвижности свободных носителей заряда вычислялись на основе соответствующих формул теории Ламперта, разработанной для токов, ограниченных объемными зарядами [11].

Фотоэлектрические измерения проводились методами стационарной фотопроводимости [12] в области $T = 77$ – 300 К , при длинах волн и интенсивности света $\lambda = 0.30$ – 2.00 мкм и $\Phi_c \leq 5 \times 10^3 \text{ Лк}$ соответственно, при соответствующих линейному участку ВАХ значениях внешнего электрического напряжения, с помощью экспериментальной установки, собранной на базе монохроматора типа МДР-12. Интенсивности падающего монохроматического света и излучения используемых источников были градуированы при помощи специального термостолбика и болометра. Регулирование интенсивности осуществлялось стеклянными фильтрами, системой диафрагм или специальных градуированных металлических сеток. Одиночные световые импульсы желаемой длительности создавались при помощи затвора фотоаппарата, а временные характеристики фототока измерялись таймерами или при помощи запоминающего осциллографа. При измерениях использовалась также установка КСВУ-23. Перед каждым измерением образцы подвергались специальной термической процедуре, обеспечивающей ликвидацию влияния всех предшествующих остаточных явлений – электрической и фотоэлектрической памяти [13].

Измерения всех характеристик на каждом образце проводились 5–6 раз через каждые 45–55 мин. Применяемые методы и устройства позволяли измерять падение напряжения, силу тока, температуру, сопротивление, время, длину волны света и освещенности с точностью до 0.1, 0.1, 1–2, 0.01, 2–4, 0.01 и 1–2% соответственно. Величина общей погрешности при измерениях фотопроводимости не превышала 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в области низких температур (при $T \leq 300 \text{ К}$) в отличие от коэффициента Холла удельная проводимость и подвижность свободных носителей заряда для разных образцов значительно отличаются друг от друга (рис. 1). При 77 К величины темновой удельной проводимости (σ_0) и подвижности свободных носителей заряда (μ_0) в разных образцах составляют $\sigma_0 \approx 3.3 \times 10^{-4}$ – $8.0 \times 10^{-7} \text{ См/см}$ и $\mu_0 \approx 9.0 \times 10^{-1}$ – $2.7 \times 10^2 \text{ см}^2/(\text{В с})$. С повышением температуры отличие в величинах темновой удельной проводимости и подвижности свободных носителей заряда в разных образцах уменьшается и при $T \approx 300 \text{ К}$ исчезает.

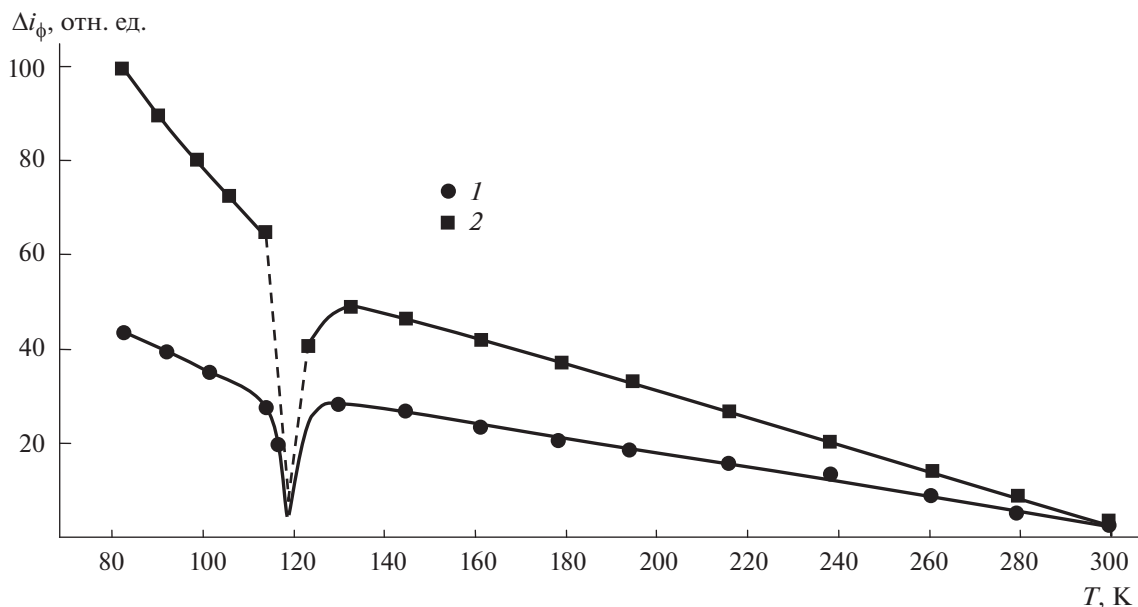


Рис. 2. Температурные зависимости фотопроводимости монокристаллов *n*-InSe с $\sigma_0 = 3 \times 10^{-4}$ (1), 5×10^{-7} См/см (2).

В монокристаллах *n*-InSe с разной темновой удельной проводимостью в области $T = 77\text{--}300$ К

измерялась фотопроводимость ($\Delta i_\phi = \frac{i_\phi}{i_t}$, где $i_\phi = i_c - i_t$, i_c и i_t — стационарные значения светового и темнового тока соответственно), а также снимались через каждый интервал температур $\Delta T = 35\text{--}40$ К спектральное распределение, люкс-амперная характеристика (ЛАХ) и кинетика фотопроводимости. Для проведения фотоэлектрических исследований использовались образцы с отличающейся при 77 К темновой удельной проводимостью в $\sim 3\text{--}4$ раза (3.0×10^{-4} , 1.1×10^{-4} , 3.0×10^{-5} , 8.3×10^{-6} , 2.0×10^{-6} , 5.0×10^{-7} См/см).

Установлено, что в рассмотренных условиях зависимости исследуемых параметров от температуры и темновой удельной проводимости имеют монотонный характер. Поэтому на рисунках во избежание их загроможденности приведены лишь характерные кривые, которые снимались через каждые $\Delta T \approx 50\text{--}60$ К в образцах с наибольшим и наименьшим значениями темновой удельной проводимости.

Установлено, что в исследуемых образцах, независимо от величины σ_0 , с повышением температуры от 77 до 300 К значение Δi_ϕ уменьшается и в области $110 \leq T \leq 130$ К происходит температурное гашение фотопроводимости (рис. 2, кривые 1 и 2). При $T > 260\text{--}270$ К величина Δi_ϕ и основные характеристики (спектральное распределение, ЛАХ и кинетика фотопроводимости) фотопроводимости в разных образцах мало отличаются друг от друга, а с понижением температуры от 240–250 до

77 К заметно расходятся. С уменьшением σ_0 это расхождение увеличивается.

Спектральное распределение фотопроводимости и положение его характеристических точек (длин волн, соответствующих максимуму и границам) в образцах с наибольшим значением темновой удельной проводимости ($\sigma_0 \approx 3 \times 10^{-4}$ См/см при 77 К) с температурой почти не меняется (рис. 3, кривая 1). В образцах с более низким значением темновой удельной проводимости с понижением температуры максимум и красная граница спектра фотопроводимости смещаются в сторону более длинных, а фиолетовая граница — в сторону более коротких длин волн. Причем величина этих смещений с уменьшением темновой удельной проводимости увеличивается, а с повышением температуры уменьшается (рис. 3, кривые 3–6). В образцах с наименьшим значением темновой удельной проводимости при 77 К (рис. 3, кривая 3) смещение максимума, красной и фиолетовой границ составляют ~ 0.17 , ~ 0.20 и ~ 0.06 эВ соответственно.

Из приведенных на рис. 4 кривых видно, что ЛАХ фотопроводимости образцов с наибольшей темновой удельной проводимостью во всей области рассмотренных температур в случае слабых освещенностей подчиняется линейному закону, а при более высоких Φ_c показатель степени (α) зависимости $\Delta i_\phi(\Phi_c)$ постепенно уменьшается (рис. 4, кривая 1). Такой же характер имеет и ЛАХ фотопроводимости для исследуемых образцов при $T > 260\text{--}270$ К, независимо от значения их исходной темновой удельной проводимости (рис. 4, кривая 7). В области низких температур с уменьшением σ_0 на зависимостях ЛАХ при слабых освещенностях

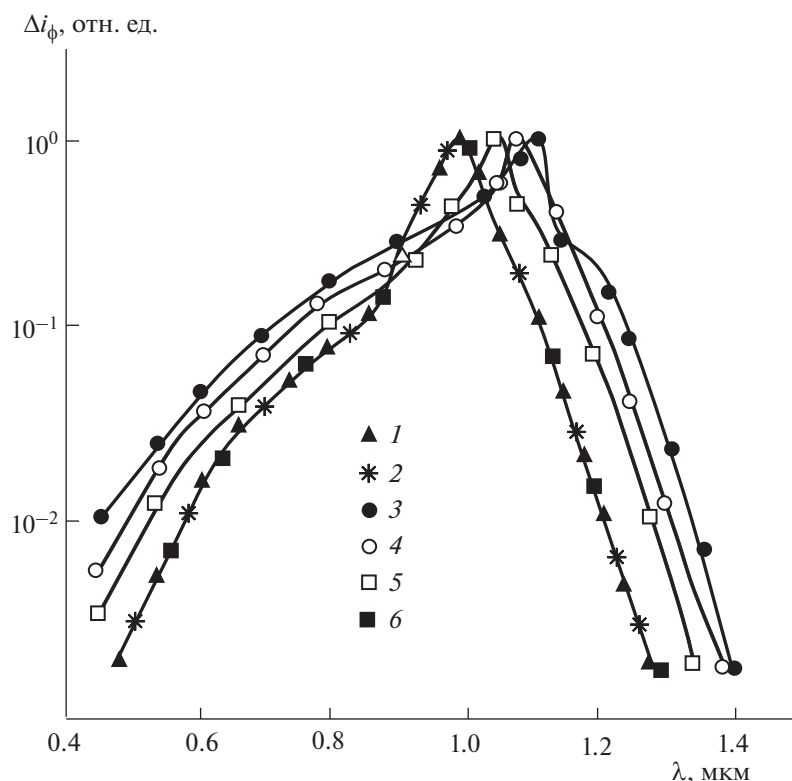


Рис. 3. Спектральное распределение фотопроводимости монокристаллов n -InSe с $\sigma_0 = 3 \times 10^{-4}$ (1, 2), 5.0×10^{-7} См/см (3, 6) при 77 (1, 3), 130 (4), 190 (5), 300 К (2, 6).

шенностях появляется участок степенной зависимости $\Delta i_\phi(\Phi_c) \propto \alpha > 1$. Установлено, что значение α с уменьшением σ_0 увеличивается (рис. 4, кривая 3), а с повышением температуры уменьшается (рис. 4, кривые 4–7). При 77 К в образцах с $\sigma_0 \approx 5 \times 10^{-7}$ См/см показатель степени зависимости $\Delta i_\phi(\Phi_c)$ составляет ~ 6 –7 (рис. 4, кривая 3).

При исследовании зависимости фотопроводимости от времени (рис. 5) установлено, что в образцах с наибольшей исходной темновой удельной проводимости, независимо от температуры (рис. 5, кривые 1 и 2), процессы установления стационарного значения и исчезновения фотопроводимости являются быстротекущими (определяются постоянным временем релаксации $\tau \leq 10^{-6}$ с). С уменьшением σ_0 при низких температурах в этих процессах появляются и медленные компоненты (рис. 5, кривая 3), которые с повышением температуры постепенно исчезают (рис. 5, кривые 4–6). В частности, процесс установления стационарного значения фотопроводимости состоит из начального быстрого (с постоянным временем релаксации $\tau \leq 10^{-6}$ с) и более медленного (с постоянным временем релаксации $\tau \leq 10^{-1}$ с) участков, а процесс спада — из начального быстрого (с $\tau \leq 10^{-6}$ с), более медленного (с $\tau \leq 10^{-1}$ с) и завершающего участка со временем релаксации $\sim 10^4$ – 10^5 с.

Причем на третьем участке наблюдается ярковыраженная остаточная фотопроводимость (ОП)

[13]. Кратность $\frac{\Delta i_{\text{ОП}}}{i_t}$, где $\Delta i_{\text{ОП}} = i_{\text{кт}} - i_t$, а $i_{\text{кт}}$ — значение квазитемнового тока через ~ 25 –30 с после прекращения воздействия света, и длительность времени запоминания остаточной фотопроводимости $\tau_{\text{ОП}}$ с уменьшением исходной темновой удельной проводимости возрастают, а с повышением температуры резко уменьшаются. При $T > 260$ –270 К кривые кинетики фотопроводимости образцов не зависят от σ_0 (рис. 5, кривые 2 и 7).

Особенности фотопроводимости монокристаллов n -InSe с наибольшей исходной темновой удельной проводимостью [1–4] удовлетворительно объясняются на основе теории о фотопроводимости упорядоченных кристаллических полупроводников с различными типами локальных энергетических уровней [12, 14] в запрещенной зоне. Однако, как следует из полученных нами экспериментальных результатов, с уменьшением σ_0 параметры фотопроводимости монокристаллов n -InSe в области низких температур и при слабых освещенностях перестают соответствовать этой теории. При этом необходимо учитывать также и другие факторы. Результаты настоящей работы при сравнении их с данными [5, 6, 15]

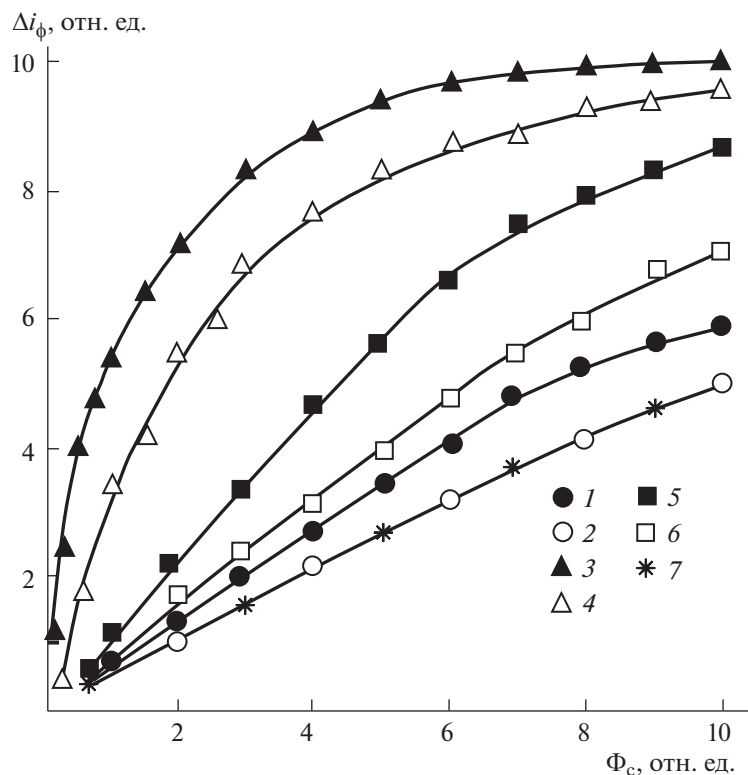


Рис. 4. ЛАХ фотопроводимости монокристаллов n -InSe с $\sigma_0 = 3 \times 10^{-4}$ (1, 2), 5.0×10^{-7} См/см (3–7) при 77 (1, 3), 130 (4), 190 (5), 250 (6), 300 К (2, 7).

позволяют предположить, что на фотопроводимость монокристаллов n -InSe, помимо различного типа локальных энергетических уровней, влияют также потенциальные барьеры рекомбинационного и дрейфового характера, нарушающие классическую схему дрейфа и рекомбинации носителей тока, как это показано в работе [16]. Однако в исследуемых нами образцах эти барьеры, в отличие от сильнолегированных компенсированных полупроводников [16], обусловлены наличием случайных макроскопических дефектов [17], образованных вследствие случайных локальных нарушений упорядоченности слоистости (локального сжатия или растяжения соседних слоев относительно друг друга) в кристаллах n -InSe. Эти макроскопические дефекты имеют такие же кристаллическую и фазовую структуру, химический состав и тип проводимости, что и матрица, но отличаются от нее значением темновой удельной проводимости — являются более высокоомными. Поэтому монокристаллы n -InSe можно описать как систему, состоящую в целом из низкоомной матрицы со случайными макроскопическими высокоомными включениями и имеющую в запрещенной зоне различного типа локальные уровни (уровни прилипания, захвата и рекомбинации) [19]. С изменением размеров и количества высокоомных включений при низких температурах из-за

изменения окружающего их пространственного заряда и, соответственно, влияния его на дрейф и рекомбинацию свободных носителей заряда меняются величины темновой удельной проводимости и фотопроводимости исследуемого образца. В области низких температур вследствие влияния флуктуаций электронного потенциала на дрейф свободных носителей заряда величина темновой удельной проводимости уменьшается. В пользу вышеизложенного свидетельствуют также обнаруженные особенности на температурной зависимости кинетических параметров (активационная зависимость удельной проводимости и подвижности свободных носителей заряда от температуры [18]) (рис. 1). Влияние же флуктуации электронного потенциала на рекомбинацию неравновесных носителей заряда, во-первых, увеличивает величину Δi_ϕ , во-вторых, обуславливает остаточную фотопроводимость [5, 6]. Поэтому признаками, непосредственно свидетельствующими о наличии случайных макроскопических дефектов и обусловленной ими флуктуации электронного потенциала в кристаллических полупроводниках, могут служить отличия темновой удельной проводимости для разных образцов, увеличение Δi_ϕ с уменьшением темновой удельной проводимости и остаточная фотопроводимость.

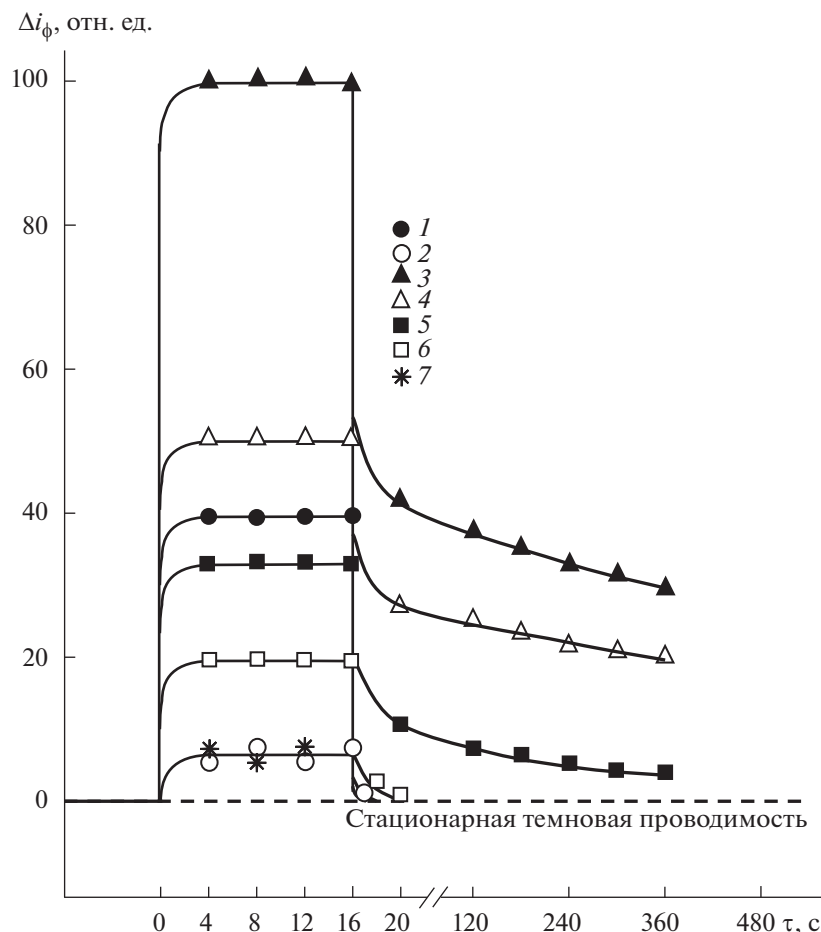


Рис. 5. Кинетика фотопроводимости монокристаллов n -InSe с $\sigma_0 = 3 \times 10^{-4}$ (1, 2), 5.0×10^{-7} См/см (3–7) при 77 (1, 3), 130 (4), 190 (5), 250 (6), 300 К (2, 7).

Энергетическая модель кристаллического полупроводника, имеющего дрейфовый и рекомбинационный барьеры для носителей заряда в свободных энергетических зонах, качественно объясняет все обнаруженные особенности фотопроводимости монокристаллов n -InSe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Не характерные для упорядоченных кристаллических полупроводников особенности темновой удельной проводимости, параметров фотопроводимости, а также ее температурная зависимость для разных образцов монокристаллов n -InSe в области низких температур, прежде всего, связаны с наличием в них потенциальных барьеров рекомбинационного и дрейфового характера, нарушающих классическую схему дрейфа и рекомбинации носителей тока.

В отличие от сильнолегированных компенсированных полупроводников в нелегированных монокристаллах n -InSe потенциальные барьеры обусловлены случайными макроскопическими дефектами,

образованными вследствие случайных локальных нарушений упорядоченности слоистости (локального сжатия или растяжения соседних слоев относительно друг друга).

С повышением температуры и интенсивности света из-за уменьшения влияния случайных макроскопических дефектов на генерационно-рекомбинационные процессы и перенос носителей заряда расхождение между фотоэлектрическими параметрами разных образцов исчезает и температурная зависимость фотопроводимости удовлетворительно объясняется теорией фотопроводимости упорядоченных кристаллических полупроводников с различными типами локальных энергетических уровней в запрещенной зоне.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят профессора С.Р. Фигарова за обсуждение полученных результатов и предложенных объяснений, а также за ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коломиец Б.Т., Рывкин С.М. Фотопроводимость n -InSe // ЖТФ. 1947. Т.17. № 9. С. 987–991.
2. Kaziev F.N., Sheinkman M.K., Ermolovich I.B., Akhundov G.A. Photoconductivity of InSe Single Crystals // Phys. Status Solidi. 1969. V. 31. № 1. P. k59–k61.
3. Ананьина Д.Б., Бакуменко В.И., Курбатов Л.Н., Чишко В.Ф. Об особенностях фотопроводимости в области сильного поглощения полупроводниковых материалов со слоистой и дефектной структурами // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 12. С. 2373–2375.
4. De Blasi C., Micocci G., Rizzo A., Tepore A. Photoconductivity of InSe Single Crystals // Phys. Status Solidi A. 1982. V. 74. № 1. P. 291–296.
5. Брант Н.Б., Ковалюк З.Д., Кульбачинский В.А. Фотопроводимость в слоистых кристаллах InSe // ФТП. 1988. Т. 22. № 9. С. 1657–1660.
6. Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф., Рзаев Р.М. Влияние электрического поля на кинетику собственной фотопроводимости монокристаллов n -InSe // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 892–896.
7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979. 339 с.
8. Likforman A., Carre D., Etiune Y., Bachet B. Crystalline Structure of Indium Monoselenide // Acta. Crystallogr. 1975. V. 31. P. 1252.
9. De Blasi C., Manno D., Mongelli S. The Stacking of Polytypes in InSe Crystal // Phys. Status Solidi A. 1985. V. 90. № 1. P. k5–k6.
10. Ковтанюк Н.Ф., Концевой Ю.А. Измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1970. 429 с.
11. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
12. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Наука, 1963. 429 с.
13. Абдинов А.Ш., Кязым-заде А.Г. Явления фото- и электропамяти в высокоомных монокристаллах n -InSe // ФТП. 1975. Т. 9. № 9. С. 1690–1693.
14. Воробьев Л.Е., Данилов С.Н., Зегря Г.Г., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А., Ясиевич И.Н., Берегулин Е.В. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и размерно-квантовых структурах. Санкт-Петербург: Наука, 2001. 248 с.
15. Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф., Амирова С.И., Рзаев Р.М. Влияние температуры и легирования редкоземельными элементами на подвижность носителей заряда в кристаллах моноселенида индия // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 8. С. 1009–1013.
16. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука: ГФФНЛ, 1979. 416 с.
17. Шик А.Я. Фотопроводимость случайно-неоднородных полупроводников // ЖЭТФ. 1972. Т. 15. С. 408–410.
18. Головкина Э.Д., Левченя Н.Н., Шик А.Я. Аномальная температурная зависимость холловской подвижности в компенсированном n -Ge // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 2. С. 383–386.
19. Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 2. С. 209–232.