

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЯ $ZnGa_2Se_4$

Б.Г.ТАГИЕВ, С.Г.АСАДУЛЛАЕВА

*Институт Физики НАН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Вольтамперные характеристики (ВАХ) структуры In-ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-In исследовались в интервале температур 90÷335К. На основании расчетных данных для  $N_i$  в ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> получена величина  $N_{i1}=1,4 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ,  $N_{i2}=8,2 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ,  $N_{i3}=2,6 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ . Сделаны следующие оценки: прозрачности контактной области ( $D_k^*$ ), скорости поверхностей рекомбинации ( $S_k$ ), времени жизни носителей заряда ( $\tau$ );  $D_k=10^{-5}$ ,  $S_k=0,65 \text{ m/c}$ ,  $\tau=1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ . Установлено, что в электрических полях меньше  $10^3 \text{ V/cm}$  механизм прохождения тока обусловлен монополярной инжекцией носителей заряда.

### ВВЕДЕНИЕ

Тройные алмазоподобные полупроводниковые соединения типа  $A^2B^3C^6_4$  усиленно изучались в последние несколько лет, главным образом их электрические [1-4], оптическим [5-13], структурные [14-17] и магнитные свойства [18]. Многообещающие особенности некоторых из этих соединений с точки зрения их использования как базы для создания элементов оптоэлектроники указаны многими авторами [1-3,5,6], но их электрические свойства почти не исследованы.

Высокоомные полупроводники, какими являются соединения типа ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ( $\rho \sim 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при 300К), представляют большой интерес для исследования инжекционных токов и процессов электрополевой ионизации. Инжекционные токи являются важными для изучения локальных уровней в полупроводниках, диэлектриках и структурах на их основе [11-13]. Локальные уровни оказывают сильное воздействие на инжекционные токи, возникающие во внешнем электрическом поле. В зависимости от характера распределения локальных уровней (ВАХ) имеет сложную структуру. Исследование инжекционных токов в полупроводниках и диэлектриках позволяет получить информацию о локальных уровнях: их концентрации, энергетическом положении в запрещенной зоне, сечении захвата свободных носителей тока.

Исходя из вышеизложенного, перспективным является соединение типа ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Это соединение принадлежит к группе алмазоподобных соединений с общей формулой  $A^2B^3C^6_4$  (где А - двухвалентные катионы Zn, Cd, В –трехвалентные катионы Ga, In, Al, а С - халькогены S, Se, Te). Соединение ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> кристаллизуются в пространственной группе  $S_4^2$ , параметры решетки  $a=5,496 \text{ \AA}$ ,  $c=10,99 \text{ \AA}$ ,  $c/a=2$  [22]. По сравнению с другими соединениями из группы  $A^2B^3C^6_4$ , например, CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и др. физические свойства ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> почти не изучены.

В настоящей работе исследовались инжекционные токи в поликристаллах ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>.

### СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЯ $ZnGa_2Se_4$ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Для синтеза соединения ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> использовались исходные компоненты Zn, Ga и Se, которые в стехиометрическом соотношении загружались в ампулу и откачивались до  $10^{-4} \text{ мм.рт.ст.}$ . Затем ампула помещалась в предварительно нагретую печь до  $900 \div 1000^\circ \text{C}$ . При температуре  $800 \div 900^\circ \text{C}$  начиналась бурная реакция. По мере прохождения реакции температура в печи медленно поднималось до  $1150^\circ \text{C}$  и выдерживалась в течении 3 часов. При этой температуре происходит переплавка продукта синтеза, затем температура опускалась до  $500^\circ \text{C}$  и выдерживалась в течении суток, затем печь выключалась и ампула остывала вместе с печью.

Образцы  $ZnGa_2Se_4$ , толщиной  $250\div 350\mu m$  для исследования ВАХ были изготовлены в сэндвич исполнении. Омические контакты к образцам создавались вплавлением индия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВАХ структуры  $In-ZnGa_2Se_4-In$  исследовались, в интервале температур  $90\div 335K$ . К структурам  $In-ZnGa_2Se_4-In$  прикладывалось постоянное напряжение  $1\div 100V$ , которое соответствует напряженности электрического поля  $30\div 3\cdot 10^3V/cm$ . Характерные для исследуемых структур ВАХ представлены на Рис.1. Как видно из Рис.1 в интервале электрических полей ( $30\div 3\cdot 10^3V/cm$ ) ток в исследуемой структуре изменяется в широком интервале  $10^{-9}\div 10^{-5}A$ . При понижении температуры ВАХ смещается в сторону высоких электрических полей. В зависимости тока от температуры примерно при полях  $20\div 40V/cm$  соблюдается закон Ома.

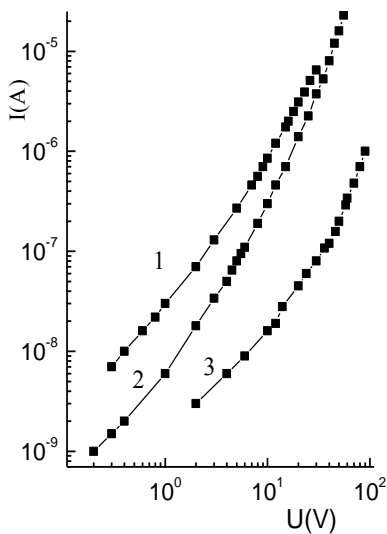


Рис.1.

ВАХ структуры  $In-ZnGa_2Se_4-In$  при различных температурах: 1 - 334K, 2- 300K, 3 - 90K.

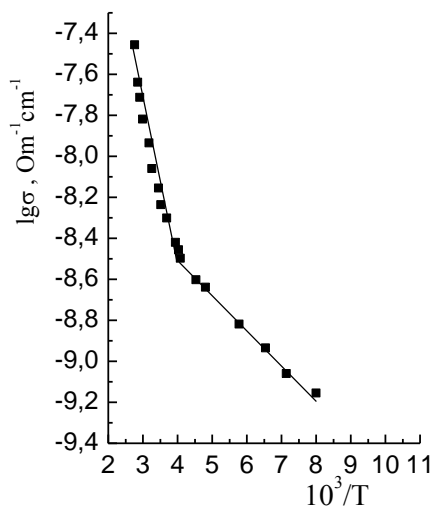


Рис. 2.

Температурная зависимость электропроводности поликристаллов в  $ZnGa_2Se_4$ .

Температурная зависимость электропроводности поликристаллов  $ZnGa_2Se_4$  в полулогарифмическом масштабе представлена на Рис.2. Явно видно, что в координатах  $lg\sigma=f(10^3/T)$  прямая характеризуется двумя наклонами, которые соответствуют энергиям активации ловушек 0,16 и 0,28eV. Вслед за законом Ома на ВАХ структур  $In-ZnGa_2Se_4-In$  проявляется ловушечный квадратичный участок ( $I\sim U^2$ ). В зависимости от температуры ловушечные квадратичные участки охватывают токи, изменяющиеся в интервале  $10^{-8}\div 3\cdot 10^{-5}A$ . Наблюдение зависимостей тока от толщины и напряжения в виде  $I\sim L^{-3}$  и  $I\sim U^2$  свидетельствует о токах, ограниченных пространственными зарядами (ТОПЗ) в соединении  $ZnGa_2Se_4$ .

Полученные экспериментальные данные анализированы в соответствии с теорией ТОПЗ [19], развитой в [20,21]. Показано, что [19] при наличии не слишком сильных внешних полей ( $\sim 10^3V/cm$ ) баланс между свободными и захваченными ловушками носителей тока изменяется вследствие изменения концентрации свободных носителей тока с повышением уровня инжекции. При этом вместо свободных равновесных носителей тока  $n_0$  во внимание принимается, что  $n=n_i+n_0$ , где  $n_i$  средняя концентрация инжектированных неравновесных свободных носителей тока. В [20] учитывается, что концентрация носителей тока в

высокоомных полупроводниках, каким является соединение ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, при аноде равна  $n_a$  и она пропорциональна концентрации  $n_t$  носителей тока, захваченных ловушками. Для анализа ВАХ нами используется дифференциальный метод. Согласно этому методу

$$\frac{1}{e} \frac{d\rho}{dE_f} = \frac{dn_i}{dE_f} \approx \frac{dn_t}{dE_f} \quad (1)$$

Считая что  $n_t \sim n_a$ , для  $n_a$  получено выражение

$$n_a = \frac{1}{2} \frac{J_a L}{e \mu U}, \quad (2)$$

в (1) и (2)  $\rho$  - плотность заряда,  $E_f$  - квазиуровень Ферми,  $J_a$  - плотность тока при аноде,  $L$  - толщина образца,  $e$  - заряд электрона,  $\mu$  - подвижность носителей тока,  $U$  - приложенное к структуре напряжение. Квазиуровень Ферми  $E_f$  рассчитан по формуле

$$E_f = kT \ln \frac{N_b}{n_a} \quad (3)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $N_b$  – эффективная плотность состояний в зоне проводимости (или в валентной зоне).

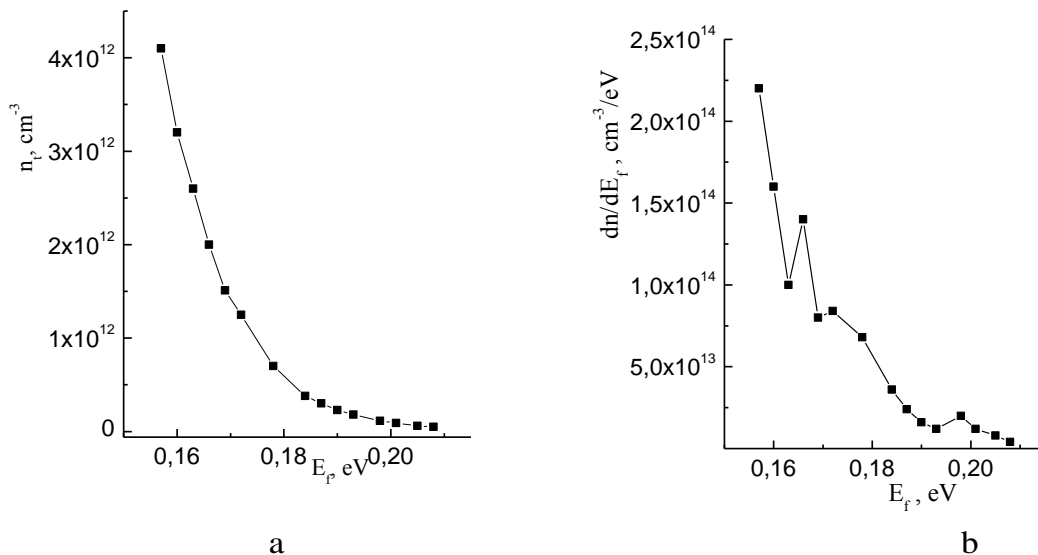
Известно, что эффективная плотность состояния  $N_b$  определяется следующей формулой

$$N_b = 4,83 \cdot 10^{15} \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2} T^{3/2} \quad (4)$$

где  $m^*$  - эффективная масса носителей тока,  $m_0$  – масса свободных электронов.

Соединение ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> является полупроводником n-типа. При расчете  $N_b$  для ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> эффективная масса взята  $m^*=0,2m_0$  [23].

Результаты расчета  $E_f$ ,  $n_t$  и  $dn_t/dE_f$  графически представлены на Рис.3(a,b). Как видно из Рис.3b на зависимости  $dn_t/dE_f$  от  $E_f$  проявляются три максимума.



**Рис.3.**

а - Зависимость концентрации ловушек  $n_t$  от уровня Ферми. б - Зависимость  $dn_t/dE_f$  от уровня Ферми

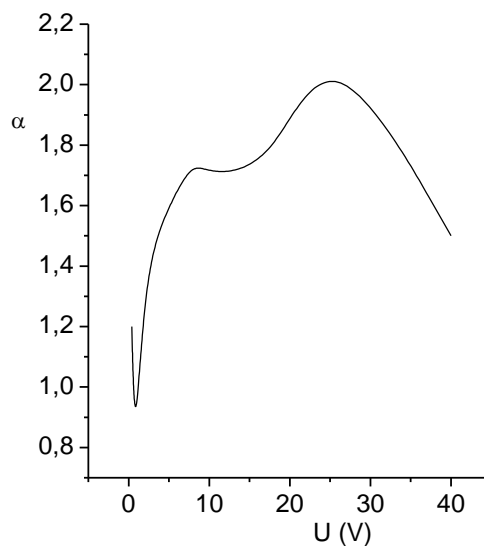
По величине максимума  $\frac{dn_t}{dE_f}$  в зависимости от  $E_f$  на этом уровне по следующей формуле можно определить полную концентрацию ловушек  $N_t$  [20]

$$\left[ \frac{dn_t}{dE_f} \right]_{E_{fm}} = \frac{N_t}{4kT}. \quad (4)$$

На основании расчетных данных (Рис.3b) для  $N_t$  в  $ZnGa_2Se_4$  получена величина  $N_{t1}=1,4 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ,  $N_{t2}=8,2 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ,  $N_{t3}=2,6 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ . Полученные для структур  $In-ZnGa_2Se_4-In$  результаты анализировались также на основании зависимости показателя степени при описании ВАХ, как  $I \sim U^\alpha$  от напряжения и тока [23]

$$\alpha(U, I) = \frac{d \lg I}{d \lg U} = \frac{U}{I} \frac{dI}{dU}. \quad (5)$$

В [16] показано, что характер изменения  $\alpha$  с напряжением (током) является определяющим при идентификации различных физических механизмов электропроводности в зависимости от величины электрического поля. Особые точки на зависимости  $\alpha(U, I)$  позволяют определить основные параметры полупроводников. Авторами [23] получены выражения, которые аналитически связывают особые точки величины  $\alpha$  с напряжением, током и параметрами полупроводников. На основе экспериментальных данных, приведенных на Рис.1, при различных температурах определены величины  $\alpha$ . Зависимость  $\alpha(U, I)$  при 334К показана на Рис.4. Видно, что кривая при  $U_{\min}=0,65\text{V}$ , ( $I_{\min}=1,7 \cdot 10^{-8}\text{A}$ ) проходит через минимум  $\alpha_{\min}=0,76$ , а при  $U_{\max}=40\text{V}$  ( $I_{\max}=6,8 \cdot 10^{-6}\text{A}$ ) через максимум  $\alpha_{\max}=2,2$ .



**Рис.4.**

Зависимость  $\alpha$  от  $U$  при  $T=334\text{K}$  для образца поликристалла  $ZnGa_2Se_4$ .

Наличие минимума на зависимости  $\alpha(U, I)$  позволило определить прозрачность  $D_k^*$  контактной области, скорость поверхностей рекомбинации ( $S_k$ ), время жизни носителей заряда ( $\tau$ )

$$D_k^* = \frac{1 - \sqrt{1 - \alpha_{\min}}}{\sqrt{1 - \alpha_{\min}}} \frac{\mu U_{\min}}{L U_n}, \quad (6)$$

где  $U_n = \sqrt{8KT/\pi m^*}$  -средняя тепловая скорость электронов.

$$S_k = \frac{1 - \sqrt{1 - \alpha_{\min}}}{4\sqrt{1 - \alpha_{\min}}} \frac{\mu U_{\min}}{L}, \quad (7)$$

$$\tau = \frac{3L^2\sigma_0}{32(1-\alpha_{\min})^2\mu I_{\min}}, \quad (8)$$

где  $\sigma_0$  - проводимость омической области ВАХ.

Путем подстановки экспериментальных величин, входящих в формулы (6)-(8), сделаны следующие оценки:  $D_k=10^{-5}$ ,  $S_k=0.65$  m/s,  $\tau=1,5\cdot 10^{-4}$ s.

Появление максимума на зависимости  $\alpha(U,I)$  в поликристаллах  $ZnGa_2Se_4$  требует выяснения механизма токопрохождения в области скачков тока, имеющего место в электрических полях выше  $10^3$  V/cm. Показано, что для полевой ионизации, монополярной и двойной инжекции выполняются условия  $Q_{\max}<4\alpha_{\max}$ ,  $Q_{\max}\geq 1$ ,  $Q_{\max}\leq 1$ , соответственно. В случае полевой ионизации получено следующее выражение [23,24]:

$$Q_{\max} = \frac{(2\alpha_{\max} - 1)^2(\alpha_{\max} - 1)}{(\alpha_{\max} + 1)^2}. \quad (9)$$

Если подставить величину  $\alpha_{\max}=2,2$  для поликристаллов  $ZnGa_2Se_4$  (9), получим  $Q_{\max}=1,4$ . Это означает, что условия полевой ионизации  $Q_{\max}<4\alpha_{\max}$  и монополярной инжекции  $Q_{\max}\geq 1$  для поликристалла  $ZnGa_2Se_4$  выполняются.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифференциальный метод анализа ВАХ в инжекционной области позволяет получить ценную информацию о ловушках в  $ZnGa_2Se_4$ . На основании расчетных данных для  $N_t$  в  $ZnGa_2Se_4$  получена величина  $N_{t1}=1,4\cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>,  $N_{t2}=8,2\cdot 10^{12}$  cm<sup>-3</sup>,  $N_{t3}=2,6\cdot 10^1$  cm<sup>-3</sup>. Представлены явления инжекции и полевой ионизации ловушек в поликристаллах  $ZnGa_2Se_4$  с удельным сопротивлением  $10^{10}\div 10^{12}$  Om·cm. Путем подстановки экспериментальных величин, сделаны следующие оценки:  $D_k=10^{-5}$ ,  $S_k=0,65$  m/s,  $\tau=1,5\cdot 10^{-4}$ s.

Установлено, что в электрических полях меньших  $10^3$  V/cm имеет место монополярная инжекция носителей тока, которые захватываются глубокими ловушками.

1. J.A.Beun, R.Nitsche and M.Lichtenstelger, *Physica*, **27** №3 (1961) 448.
2. N.A.Goryunova, *The Chemistry of Diamond like Semiconductors*, London, (1965).
3. L.I.Berger and V.D.Prochukhan, *Ternary Diamond like Semiconductors*, New York, (1969) 47.
4. W.Ludwig and G.Voigt, *Phys.Stat. Sol.*, **24** (1967) K 161.
5. J.A.Beun, R.Nitsche and M.Lichtenstelger, *Physica*, **26** (1960) 647.
6. R.Nitsche and W.Merz, *Helv. Phys. Asta*, **35** (1962) 274.
7. S.Shionoya and T.Tamoto, *Journ. Phys. Soc. Japan*, **19** (1962) 1142.
8. L.Krausbauer, R.Nitsche and P.Wild, *Proceedings of the International Conference on Luminescence, Budapest*, (1966) 1107.
9. G. G.Abdullaev, V.B.Antonov, D.T.Guseynov, R.Kh.Nanu and Yu.Salaev, *Sov. Phys. Semicond.*, **2** (1969) 878.
10. W.Kim, M.Jin, S.Hyeon, Y.Kim, B.Park, *Solid state communications*, **74** (1990) 123.
11. Y.-G.Kim, L.Chomsik, *Journal of Applied Physics*, **83** (1998) 8068.
12. J.W.Kim and Y.J.Kim, *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (2007) 3667.
13. S.I.Radautsan, I.M.Tiginyanu, V.N.Fulga, Yu.O.Derid, *Physica status solidi (a)*, **114** (1989) 259.
14. X.-S.Jiang, S.Mi, P.-J.Sun, Y.Lu and J.-Q.Liang, *Chinese Phys. Lett.*, **26** (2009) 077102.

15. G.Antonioli, P.P.Lottici, C.Razzetti, *Physica status solidi (b)*, **152** (2006) 39.
16. A.Eifler, G.Krauss, V.Riede, V.Krämer and W.Grill, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66** (2005) 2052.
17. D.Errandonea, R.S.Kumar, F.J.Manjon, V.V.Ursaki, I.M.Tiginyanu, *Journal of Applied Physics*, **104** (2008) 063524.
18. P.Manga, C.Muntoni, F.Raga and A Spiga, *Phys. Stat. Sol.*, (b), **44** (1971) 878.
19. М.Ламперт, П.Марк, *Инжекционные токи в твердых телах, Москва, Изд. «Мир»*, (1973) 416.
20. C.Manfredotti, C.De Blasi, S.Galassini, G.Miccoci, L.Buggiero, A.Tepore, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **36** (1976) 569.
21. S.Nespurek, J.Sworakowski, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **41** (1977) 619.
22. H.Hahn, G.Frank, W.Klinger, A.D.Störger, G.Störger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **279** (1955) 241.
23. А.Н.Зюганов, С.В.Свечников, А.Ю.Тхорин, Е.П.Шульга, *УФЖ*, **21** (1977) 370.
24. А.Н.Зюганов, А.М.Иванов, С.В.Свечников, *Электрон. моделирование*, **12** (1990) 6.

### **ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> BİRLƏŞMƏSİNİN ELEKTRİK XASSƏLƏRİ**

**B.G.TAĞIYEV, S.Q.ƏSƏDULLAYEVA**

ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> polikristalının 90÷335K temperatur intervalında voltamper xarakteristikası (BAX) tədqiq edilmişdir və aşağıdakı parametrlər təyin edilmişdir: tələlərin konsentrasiyası ( $N_{t1}=1,4 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ,  $N_{t2}=8,2 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ,  $N_{t3}=2,6 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ), kontakt sahəsinin şəffavlığı ( $D_k=10^{-5}$ ), səthi rekombinasiya sürəti ( $S_k=0,65 \text{m/c}$ ), yükdaşıyıcıların yaşama müddəti ( $\tau=1,5 \cdot 10^{-4} \text{s}$ ). Müəyyən edilmişdir ki, elektrik sahəsi  $10^3 \text{B/sm}$ -dən kiçik qiymətlərində cərəyan keçmə mexanizmi yükdaşıyıcıların monopolyar injeksiyası ilə əlaqədardır.

### **ELECTRICAL PROPERTIES of ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> COMPOUNDS**

**B.G.TAGIEV, S.G.ASADULLAYEVA**

The voltage-current characteristics (VCC) of ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> have been investigated in temperature range 90÷335K. On the basis of calculated data for  $N_t$  value  $N_{t1}=1,4 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ,  $N_{t2}=8,2 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ,  $N_{t3}=2,6 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$  has been obtained in ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Following estimations have been made: the contact area transparency ( $D_k^*$ ), the speed of surface recombination ( $S_k$ ), the charge carrier lifetime ( $\tau$ );  $D_k=10^{-5}$ ,  $S_k=0,65 \text{m/c}$ ,  $\tau=1,5 \cdot 10^{-4} \text{s}$ . It has been established that monopolar injection of charge carriers takes place less than  $10^3 \text{V/cm}$  in electric fields.

Редактор: Г.Аждаров