

Оксана Замуруєва
Галина Мирончук
Олег Парасюк
Ганна Шаварова

Кінетика релаксації фотопровідності в кристалах $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$

В роботі досліджено кінетику фотопровідності твердих розчинів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$. Досліджувані зразки характеризуються довготривалою релаксацією фотопровідності в інтервалі температур $T = 77\text{--}300\text{K}$. Дані з релаксації фотопровідності проаналізовано на підставі уявлень про рівні прилипання та рекомбінаційні рівні.

Ключові слова: фотопровідність, релаксація, центри прилипання.

Постановка наукової проблеми та її значення. Упродовж останніх років халькогенідні напівпровідникові сполуки групи $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ привернули увагу завдяки можливому застосуванню їх як матеріалів для видимої та інфрачервоної області спектра [6; 9; 13; 18]. Експериментальні результати показують, що фізичні властивості цих кристалів визначаються здебільшого точковими дефектами кристалічної решітки [8; 10]. Використання твердих розчинів на основі сполук групи $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ дає можливість розширити межі їх практичного застосування в оптоелектроніці [14; 19].

У цій роботі представлено четвертинні кристали $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$, які належать до систем $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}$, де зазвичай $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{C}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Si}$, $\text{X}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Se}$, які частково досліджені в [16; 17; 21]. Завдяки ацентричності кристалічної структури досліджувані халькогеніди є перспективними матеріалами нелінійної оптики [20]. Зокрема, чутливі елементи на основі сполук $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ широко використовуються в частотних модуляторах, оптичних фільтрах й електрооптичних пристроях [11]. Сполуки $\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ та продукти їх взаємодії зі сполуками $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ цікавлять науковців як напівпровідникові неупорядковані матеріали [7]. У них змінюється механізм релаксаційних процесів діелектричних властивостей, спостерігаються характерні особливості в процесі переносу заряду. Однією з таких особливостей неупорядкованих напівпровідників є наявність у забороненій зоні локалізованих станів, які визначають електронні властивості цих матеріалів і механізми рекомбінації нерівноважних носіїв.

У роботі представлено експериментальні дані кінетики фотопровідності зразків $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$, для яких оптичні й електричні властивості вивчено в роботах [1; 15]. Інтерес до досліджень довготривалої релаксації фотопровідності зумовлений і можливістю використання цього ефекту в різних системах пам'яті, і необхідністю вивчити причини нестабільності роботи фотоелектричних приладів.

Мета статті – експериментально дослідити механізми релаксаційних процесів фотопровідності кристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ в інтервалі температур $T = 77\text{--}300\text{ K}$.

Завдання: за результатами даних, отриманих з експерименту, визначити основні часові параметри та особливості досліджуваних релаксаційних процесів у сполуках $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$. На основі модельних уявлень дати фізичну інтерпретацію отриманих результатів.

Методика й техніка експерименту. Кристали $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$ вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера. Для проведення релаксаційних досліджень із отриманих злитків вирізали монокристалічні блоки, які механічно шліфували і полірували з двох сторін до товщини $\sim 2\text{ мм}$. Кінетику фотопровідності вимірювали в температурному інтервалі $T = 77\text{--}300\text{ K}$. Збудження зразка здійснювалось лазерним випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda = 980\text{ нм}$ упродовж $t = 20\text{ с}$. Експеримент проводився в умовах забезпечення практично повного екранування досліджуваних зразків від фонового підсвічування.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Сполуки $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ фоточутливі. У [1] повідомлялось, що особливістю фотопровідності монокристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ при $T = 77\text{ K}$ є наявність двох максимумів I і II фотопровідності. Максимум I розміщений у ділянці смуги власного поглинання і відповідає енергії $\sim 1,75\text{ eV}$ та $1,63\text{ eV}$ ($T = 77\text{ K}$) для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ відповідно. Цей максимум добре збігається із шириною

забороненої зони E_g , оціненою за спектрами поглинання [15] та інтерпретується як обумовлений власною ФП досліджуваних сполук.

Енергетичне положення домішкового рівня відносно дна зони провідності при $T = 77$ К становить 1,27 та 1,05 eV для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ відповідно (положення акцепторного рівня відносно валентної зони становить 0,49 та 0,57 eV [1]), що узгоджується з енергією активації темної провідності. Тому припускається, що високотемпературна електропровідність і домішкова фотопровідність $p\text{-Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $p\text{-Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ пов'язані з одними і тими самими дефектними центрами, а саме акцепторами зони локалізованих станів, яка утворюється в неупорядкованих напівпровідниках. Роль дефектних станів, які закріплюють в значному температурному інтервалі E_F можуть виконувати вакансії кристалічної ґратки [2], а саме стехіометричні вакансії срібла (V_{Ag}).

Слід відзначити, що багатокомпонентні сполуки мають значну концентрацію технологічних структурних дефектів, якими є міжвузлові атоми, у нашому дослідженні аніонні вакансії (V_{Se}) і їх комплекси. Частина цих дефектів є донорами (в меншій кількості), що компенсують акцептори.

Для дослідження релаксаційних процесів ФП збуджувалась світлом з домішкової області, тому аналіз результатів проводиться, використовуючи довготривалу модель релаксації, зумовлену захопленням вільних носіїв заряду точковими центрами локалізації (пастками).

На рис. 1 представлено кінетику релаксації фотопровідності при збудженні лазерними імпульсами різної потужності. З графіка видно, що зі зміною інтенсивності збуджуючого світла змінюється нахил кривої $\ln \sigma / \sigma_0(t)$, під час збільшення інтенсивності від 15 до 150 мВт він зменшується (рис. 1). Згідно із [5], при малому рівні збудження час життя електронно-діркових пар не залежить від концентрації надлишкових носіїв заряду, а визначається значеннями рівноважних концентрацій електронів і дірок та положенням енергетичного рівня рекомбінаційної пастки. При великому рівні збудження час життя нерівноважних електронів і дірок при рекомбінації через пастки не залежить від концентрації електронів і дірок, а визначається лише кількістю і властивостями пасток.

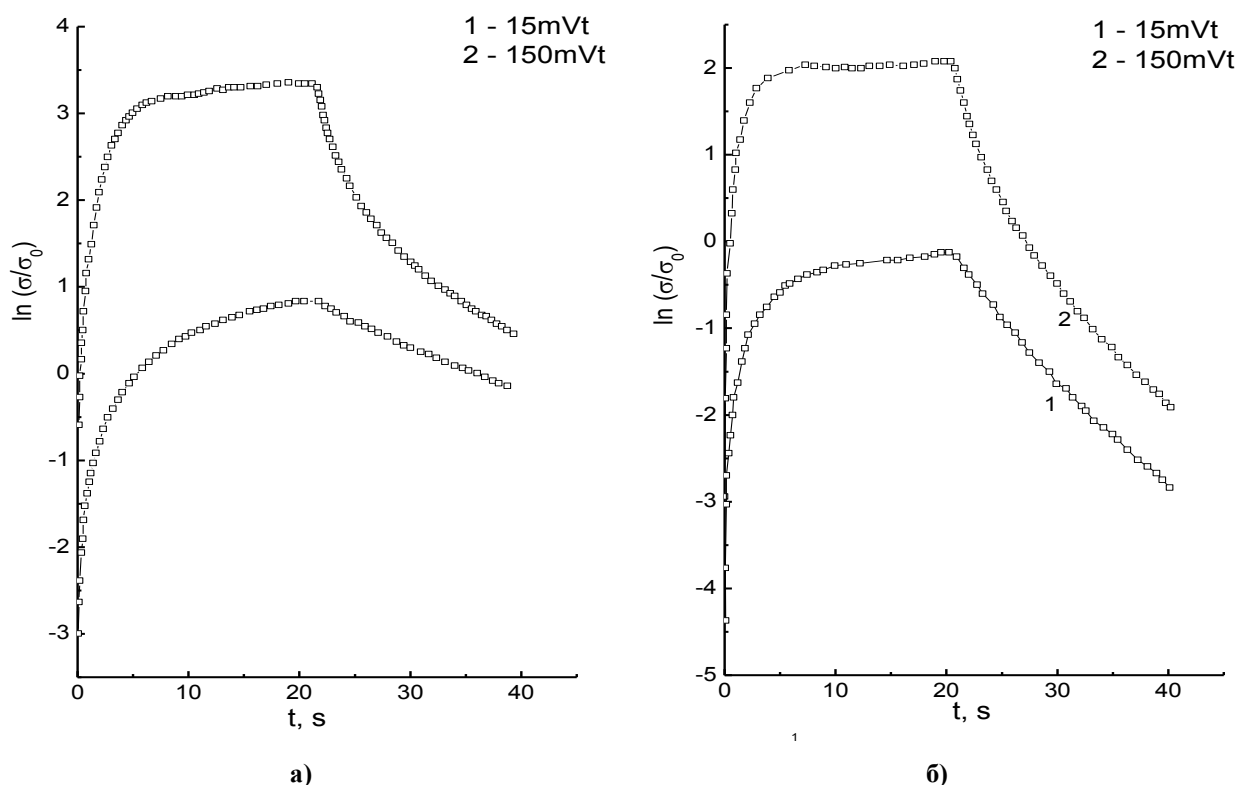


Рис. 1. Кінетика релаксації фотопровідності при збудженні лазерними імпульсами $\lambda = 980$ нм при $T = 77$ К: а) $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ 1 – 15 мВт; 2 – 150 мВт; б) $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ 1 – 15 мВт; 2 – 150 мВт

Коли часи життя електронів і дірок відрізняються, то досліджуючи нерівноважну провідність, головну роль відіграють ті носії, час життя яких більший. Для кристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$ $\tau_n \neq \tau_p$

(p – тип провідності) [1], при збудженні прямокутними імпульсами релаксаційні процеси мають складний довготривалий характер. Складний характер релаксаційних кривих фотопровідності і їх зміни при збудженні лазерним випромінюванням можна пояснити наявністю неоднорідностей у кристалах твердих розчинів $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$.

Релаксація домішкової фотопровідності описується експоненціальним законом, при цьому час для кінетики наростання τ_n менший за час кінетики спаду τ_c , що призводить до асиметрії кривих. Особливо чітко це проявляється при великих інтенсивностях збудження. При малих інтенсивностях τ_n та τ_c мають незначну різницю. Вказані особливості кінетики наростання та спаду ФП для кристалів $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$ представлені на рис. 2–3.

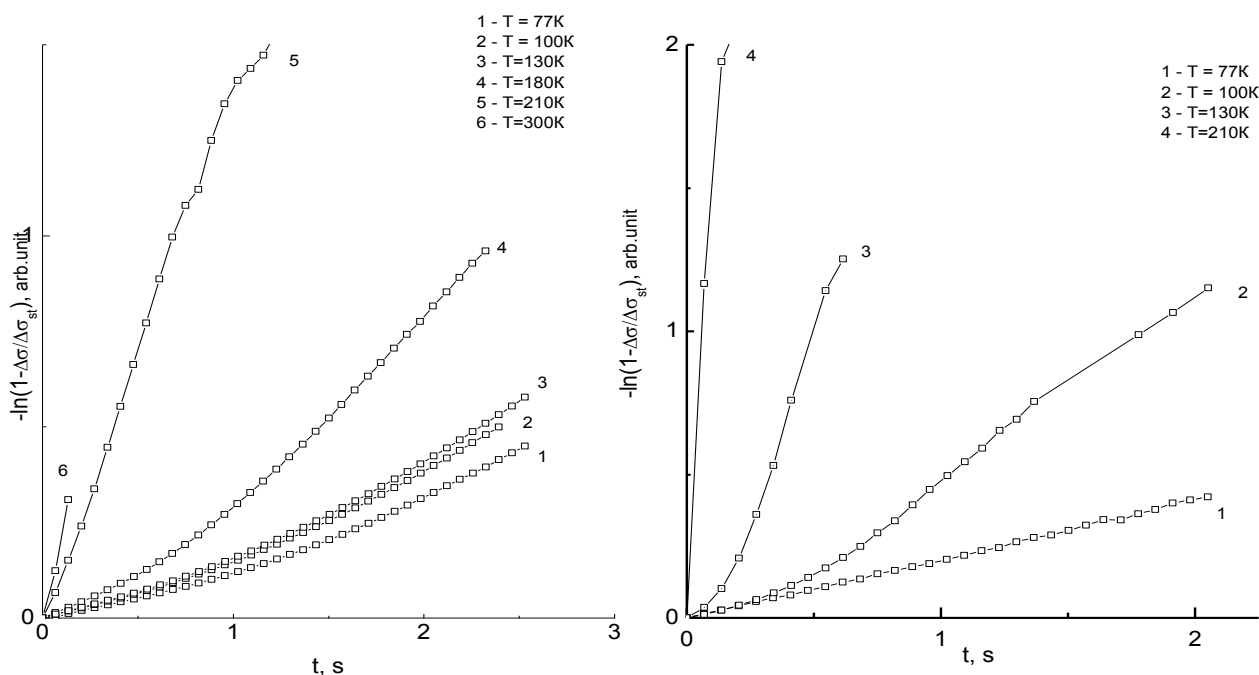


Рис. 2. Кінетика наростання фотопровідності в кристалах $Ag_2In_2SiSe_6$ і $Ag_2In_2GeSe_6$ при різних температурах

Кінетика наростання і спаду фотопровідності для кристалів $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$ має складний часовий характер. При домішковому збудженні фотопровідності у напівпровідниках криві наростання описуються рівнянням [3]:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{st} \cdot (1 - \exp(-\frac{t}{\tau_1})), \quad (1)$$

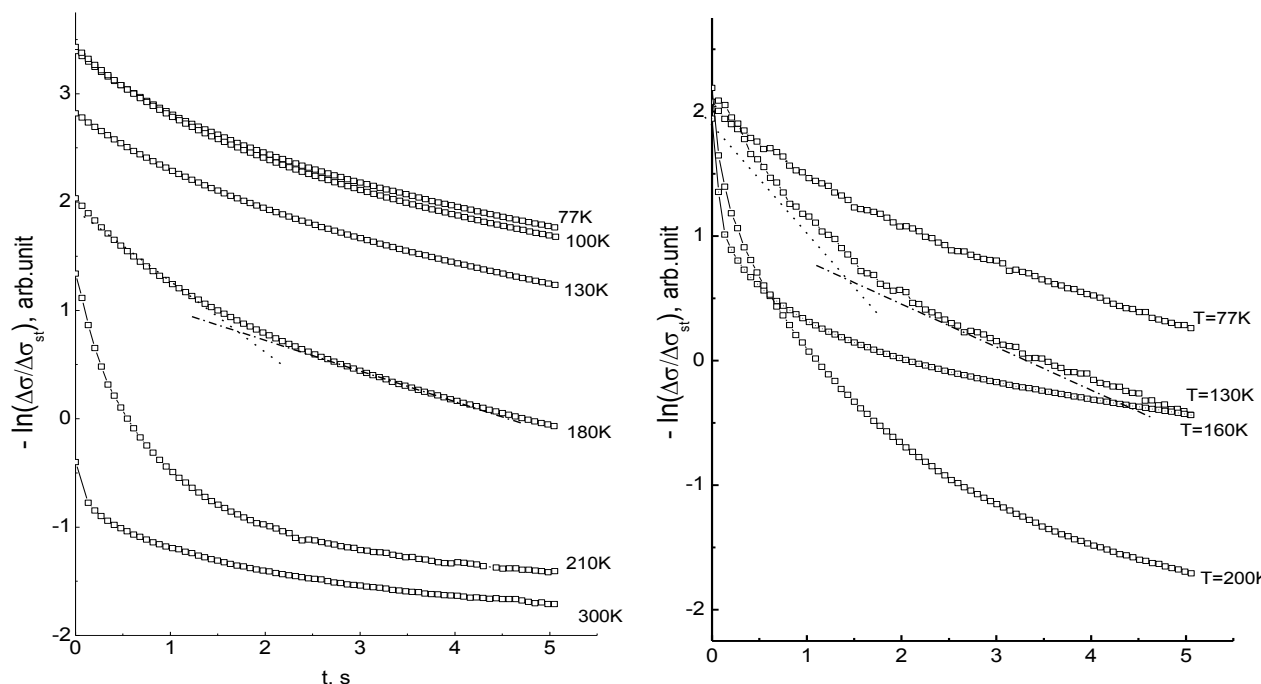
де $\Delta\sigma_{st}$ – стаціонарна нерівноважна провідність, τ_1 – час релаксації ФП після увімкнення світла. У логарифмічних координатах в певному часовому інтервалі криві, зображені на рис. 2, добре описуються прямими, за нахилом яких визначається час релаксації τ_1 . Великі значення τ_1 ($\sim 10^1$ с) вказують на участь в релаксації фотопровідності пасток: рівнів прилипання, рекомбінаційних рівнів або рекомбінаційних бар'єрів.

З підвищенням температури релаксаційний час ФП зменшується. У табл. 1 представлено експериментальні результати, які показують спад ФП від стаціонарного рівня при різних температурах і постійному рівні початкової засвітки. Одержані результати можна описати, припустивши зменшення концентрації діркових центрів рекомбінації (N_h) [12]. Логічність такого трактування ґрунтується на «перетворенні» частини центрів рекомбінації на рівні прилипання. Зменшення часу релаксації можна пояснити тим, що модель нерухомих дірок не спрацьовує. Тоді потрібно враховувати можливість термічного переходу дірок із зайнятих («повільних») каналів рекомбінації в пусті («швидкі»). Це призводить до зменшення часу релаксації ФП, внаслідок зростання навантаження на залишкові центри рекомбінації [12].

Таблиця 1

Часові параметри релаксаційних процесів у кристалах $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$

$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$					$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$				
T, K	τ_1, c	τ_2, c	τ_3, c	τ_4, c	T, K	τ_1, c	τ_2, c	τ_3, c	τ_4, c
100	3,5	7	1,6	6	100	1,3	3,3	1	4
180	2	4	1,2	4	140	0,5	0,7	0,3	3
220	0,5	1,3	0,4	3	220	0,2	0,3	0,2	0,9
300	0,3	0,5	0,2	1	300	0,1	0,2	0,07	0,4

Рис. 3. Кінетика спаду фотопровідності в кристалах $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ при різних температурах

Вимкнувши засвітки, можна виділити дві прямолінійні ділянки, що характеризують наявність двох каналів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Процес релаксації тоді описується сумою двох експонент:

$$\Delta\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right), \quad (2)$$

де $A \approx B \approx \Delta\sigma_{cl}$. Час τ_3 та τ_4 визначали за нахилом прямолінійних ділянок залежності провідності від часу в напівлогарифмічному масштабі (рис. 3).

Наявність двох експонент вказує на участь в рекомбінаційних процесах двох типів центрів захоплення (пасток) з різними перерізами, які створюють рівні енергії у забороненій зоні. Так, релаксація ФП досліджуваних зразків характеризується «швидким» та «повільним» складниками.

Розрахунки показали, що «швидкий» складник кінетики спаду ФП характеризується часом життя нерівноважних носіїв заряду $\tau_3 \approx 10^{-1}$ с, а «повільний» $\tau_4 \approx 10$ с для обох зразків відповідно. При збільшенні температури амплітуда початкового швидкого спаду після вимкнення імпульсів збільшується, а характерний час для процесу τ_4 , розрахований за нахилом експоненціальної ділянки на релаксаційних кривих, швидко зменшується.

Відповідно до теоретичних розрахунків [4], час релаксації ФП експоненційно зменшується разом зі зростанням температури при наявності центрів прилипання, що дає підстави оцінити висоту енергетичного бар'єра за формулою:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(E/kT). \quad (3)$$

За нахилом залежності температури від часу релаксації $\ln\tau_2(10^{-3}/T)$ ми оцінили величину бар'єра для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ 0,49 eV і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ 0,58 eV (рис. 4).

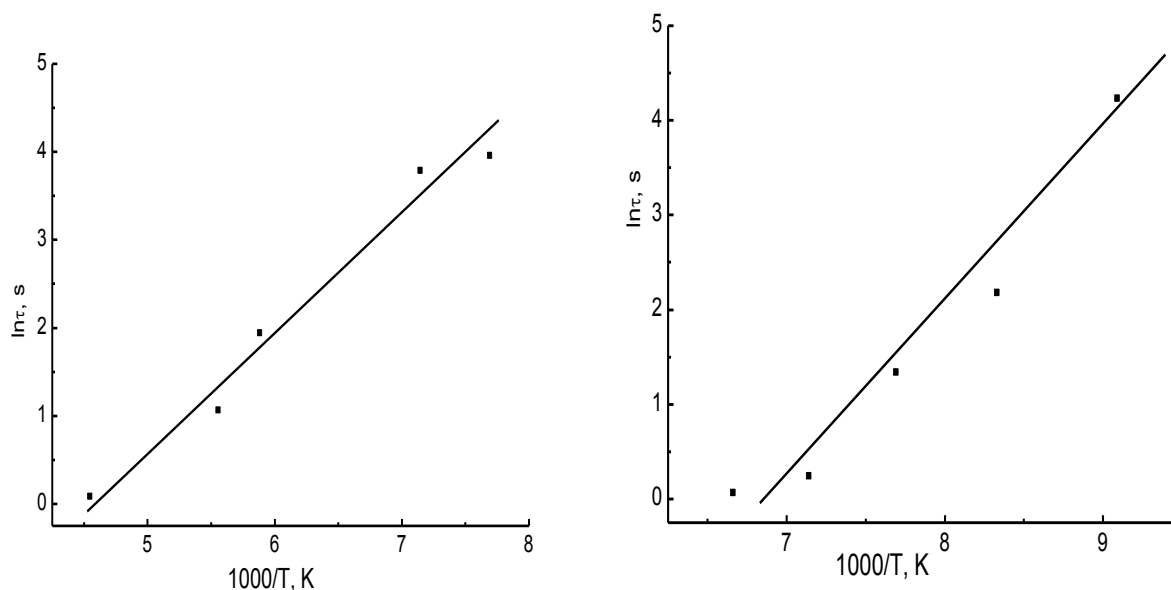


Рис. 4. Залежність часу релаксації повільного складника релаксації фотопровідності від температури в кристалах $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$

Одержані значення енергії виявились наближеними до значень енергії активації, що визначалась за температурною залежністю питомої темної електропровідності і відповідає положенню акцепторного рівня відносно валентної зони [1].

Висновки та перспективи подальшого дослідження. У кристалах $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ прослідковується довготривала релаксація. Релаксаційні процеси зумовлені переходами електронів на дефектні центри. Проаналізовано релаксаційні криві, на основі яких отримано час наростання та час спаду фотопровідності. Встановлено, що кінетика релаксації фотопровідності при низьких температурах характеризується наявністю двох типів релаксаційних процесів: «швидких» і «повільних».

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти та науки України (Договір М/106-2014 від 23.06.2014 р.).

Джерела та література

1. Замуруєва О. Оптичні, електричні та фотоелектричні властивості кристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$ / Оксана Замуруєва, Галина Мирончук, Олег Парасюк // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. – 2013. – № 2. – С. 18–23.
2. Клява Я. Г. Правило Урбаха и континуальная неупорядоченность в некристаллических твердых телах / Я. Г. Клява // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 5. – С. 1350–1353.
3. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках / С. М. Рывкин. – М. : Физматгизд, 1963. – 496 с.
4. Сердюк В. В. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках : учеб. пособие для вузов / В. В. Сердюк, Г. Г. Чемересюк, М. Терек. – Киев ; Одесса : Высш. шк., 1982. – 151 с.
5. Шалимова К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – С. 213–219.
6. $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ single crystals as promising materials for optoelectronic / G. E. Davydyuk, G. L. Myronchuk, I. V. Kityk [et al.] // Opt. Mater. – 2011 – Vol. 33. – P. 1302.
7. $\text{AgGaS}_2\text{--GeS}_2$ and $\text{AgGaSe}_2\text{--GeSe}_2$ Solid Solutions / V. V. Badikov et al. // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. – 1991. – Т. 27. – №. 2. – С. 248–252..
8. Bloem J. The region of existence of CuInS_2 / A. W. Verheijen, L. J. Giling, J. Bloem // Mater. Res. Bull. – 1979. – Vol. 14, № 2. – P. 237–240.
9. Electrodeposition of AgInSe_2 films from a sulphate bath / Y. Ueno [et al.] // Thin Solid Films. – 1990. – Vol. 189. – №. 1. – P. 91–101.
10. El-Korashy A. Optical absorption studies on AgInSe_2 and AgInTe_2 thin films / A. El-Korashy, M. A. Abdel-Rahim, H. El-Zahed // Thin Solid Films. – 1999. – Т. 338. – №. 1. – С. 207–212.
11. Kanellis G. Far-infrared reflection spectra of AgInSe_2 and AgInTe_2 / G. Kanellis, K. Kampas // Materials Research Bulletin. – 1978. – Т. 13. – №. 1. – С. 9–16.

12. Koughia K. V. Advances in Disordered Semiconductors: Transport, Correlation and Structural Defects / K. V. Koughia, I. S. Shlimak // World Scientific Publishing Company / ed. by H. Fritzsche. – 1990. – Vol. 3. – P. 213.
13. Lerner L. S. CuGaSe₂ and AgInSe₂: Preparation and properties of single crystals / L. S. Lerner // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – Vol. 27. – №. 1. – P. 1–8.
14. Lekse J. W. Understanding solid-state microwave synthesis using the diamond-like semiconductor, AgInSe₂, as a case study / J. W. Lekse, A. M. Pischera, J. A. Aitken // Materials research bulletin. – 2007. – Vol. 42. – №. 3. – P. 395–403.
15. Manifestation of intrinsic defects in the band structures of quaternary chalcogenide Ag₂In₂SiSe₆ and Ag₂In₂GeSe₆ crystals / I. V. Kityk, G. Myronchuk, O. Zamuraeva et al. // CrystEngComm. – 2014. – Vol. 16. – P. 9534.
16. Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the AgGaS₂–GeS₂ Systems / I. D. Olekseyuk, G. P. Gorgut, M. V. Shevchuk // Polish J. Chem. – 2002. – Vol. 76. – P. 915.
17. Olekseyuk I. D. The Phase Equilibria on AgGaS₂/AgInS₂/–HgS Section in the Quasi-Ternary Ag₂S–HgS–Ga₂S₃/In₂S₃/Systems / I. D. Olekseyuk, O. V. Krykhovets, L. V. Sysa // Polish J. Chem. – 1999. – Vol. 73. – P. 287.
18. Phase relations in the quasi-binary Cu₂GeS₃–ZnS and quasi-ternary Cu₂S–Zn(Cd)S–GeS₂ systems and crystal structure of Cu₂ZnGeS₄ / O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, Y. E. Romanyuk et al. // Alloys Compd. – 2005. – Vol. 397. – P. 85.
19. Synthesis and characterization of AgInSe₂ for application in thin film solar cells / H. Mustafa et al. // Thin solid films. – 2007. – Vol. 515. – №. 17. – P. 7001–7004.
20. The Ag₂S–In₂S₃–Si(Ge)S₂ systems and crystal structure of quaternary sulfides Ag₂In₂Si(Ge)S₆ / V. P. Sachanyuk, G. P. Gorgut, V. V. Atuchin et al. // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 452. – P. 348.
21. The phase equilibria in the quasi-ternary Ag₂SeGa₂Se₃GeSe₂ system / I. D. Olekseyuk, G. P. Gorgut, O. V. Parasyuk // J. Alloys Compd. – 1997. – Vol. 260 – P. 111.

Замуруева Оксана, Мирончук Галина, Парасюк Олег, Шаварова Анна. Кинетика релаксациі фотопроводимості в кристалах Ag₂In₂Si(Ge)Se₆. В роботі досліджена кинетика фотопроводимості твердих розчинів Ag₂In₂Si(Ge)Se₆. Досліджувані зразки характеризуються довготривалою релаксацією фотопроводимості при $T = 77\text{--}300$ К. Дані про релаксацію фотопроводимості проаналізовані на основі представлених об'єктів прилипання і рекомбінаційних рівнів. Кинетика релаксациі нерівноважної провідності сполучень Ag₂In₂Si(Ge)Se₆ відповідає випадку експоненціальної рекомбінації. Визначені основні параметри, що визначають релаксацію фотопроводимості. Показано, що при збільшенні температури, часи релаксациі фотопроводимості повільної і швидкої складових зменшуються.

Ключевые слова: фотопроводимість, релаксація, центри прилипання.

Zamurujeva Oksana, Myronchuk Halyna, Parasyuk Oleh, Shavarova Hanna. The Kinetics of Photoconductivity Relaxation of Solid Solutions Ag₂In₂Si (Ge) Se₆. The test samples are characterized by long-term relaxation of the photoconductivity at $T = 77\text{--}300$ K. The experimental data on photoconductivity relaxation are analyzed in terms of trapping and recombination levels. Relaxation kinetics of non-equilibrium conductivity of Ag₂In₂Si (Ge) Se₆ compounds corresponds to an exponential recombination. The main parameters, determining the photoconductivity relaxation, have been obtained. It is shown that with increasing of the temperature, the relaxation time of photoconductivity of slow and fast components reduce.

Key words: photoconductivity, relaxation, trapping centers.

Стаття надійшла до редколегії
11.06.2014 р.

УДК 621.315.592

Юрій Коваль

Особливості залежностей питомого опору в монокристалах n-Si, легованих Ge

Методами поздовжнього п'єзоопору і двозондовим компенсаційним методом виміряно питомий опір, а також поданими результатами вимірювань ефекту Холла досліджено вплив домішки германію на неоднорідність питомого опору в кристалі кремнію. Як показали вимірювання, спостерігається незначна відмінність у