

ОСОБЛИВОСТІ ЧАСТОТНО - ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУКАХ Cd₂P₃I І Cd₂P₃Br

Козусенок О.В., Попик Ю.В., Брудка В.П., Гасинець С.М., Гам М.С.

В ряді робіт [1-4] повідомлялось про одержання монокристалів Cd₂P₃J (Br, Cl) , а досліджені в основному хіміко-технологічні аспекти і оптичні властивості. Можна передбачити нетрадиційність електрофізичних властивостей цього класу сполук, які кристалізуються в моноклінній сингонії, завдяки:

1) наявності дефектів упаковки в чистих стехіометричних кристалах. По номенклатурі Е.Парте [5, 6] валентна електронна концентрація (ВЕК) для цих речовин рівна 4,333, тобто їх слід віднести до дефектних сполук - на кожні 12 атомів приходить одна вакансія □. З врахуванням того, що елементарна комірка кристалу вміщує чотири формульні одиниці [2], то в ній є дві вакансії. А це означає, що кристалічна решітка має сильно виражену дефектну структуру і, з врахуванням дефектності, формули цих сполук слід записувати $A_4^{\text{II}}B_6^{\text{VI}}\square C_2^{\text{VI}}$;

2) можливості утворення парних дефектів змінної валентності (ПЗВ) [7]. Оскільки визначальним структурним мотивом в досліджуваних речовинах є CdP₂ [3], використовуючи дані кристалохімічних досліджень різних зарядових станів іонів фосфору в тетрагональних дифосфідах ZnP₂ і CdP₂ [8], провівши міркування аналогічні [7], енергетично найбільш вигідним має бути утворення пар дефектів ${}_{sp}P_3^{2+}$ і ${}_pP_3^{2-}$ (рис.1) реакції:



Дефект ${}_pP_3^{2-}$ можна ототожнити із дефектом типу D⁺ в халькогенідних склах [7], а ${}_{sp}P_3^{2+}$ із D⁻. Можливим є також утворення дефектів ${}_pP_4^{2-}$ і ${}_{sp}P_4^{2+}$

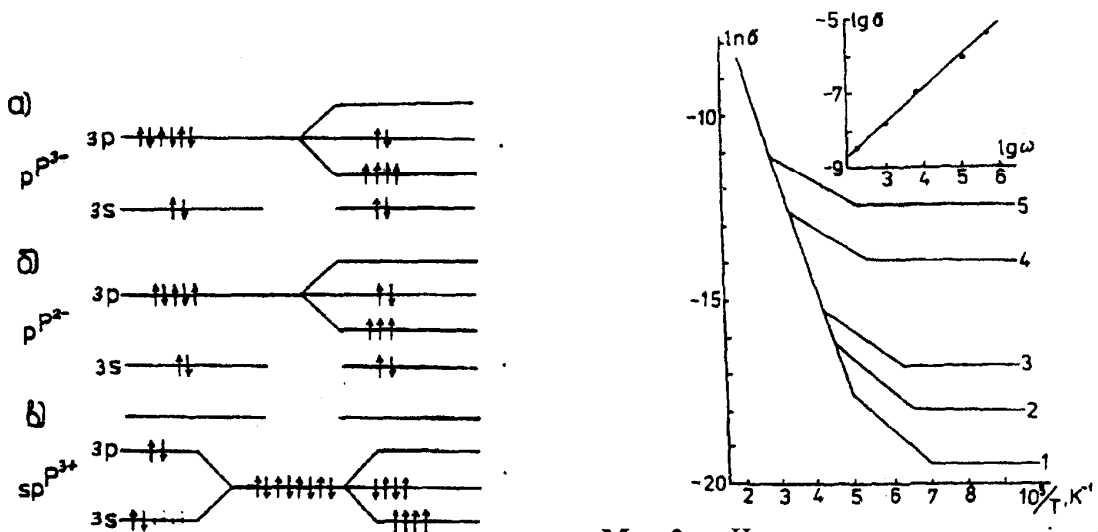


та інших. Сукупність цих дефектів і утворюють дефекти типу ПЗВ.

Наявність специфічних власних дефектів (вакансій і ПЗВ) повинно би проявитися на електропровідності кристалів типу $Cd_2P_3J(Br)$, - як одному із найбільш чутливих параметрів напівпровідників до концентрації і природи дефектів кристалічної структури. Вивченню цієї проблеми і присвячена ця робота.

В даній роботі приведені результати дослідження електропровідності σ на постійному і змінному струмах в інтервалі температур 80-450 К. Експериментальні дослідження температурної залежності σ проводились шляхом вимірювання спаду напруги на зразковому опорі $R_{ет}$, ввімкненому послідовно із зразком ($R_{ет} \ll R_{зр}$) з допомогою вузькосмугового резонансного підсилювача типу У2-8 або У5-9.

Монокристали одержували двоштемпературним методом по методиці, приведеній в [3, 4]. Для досліджень використовувались електроди із срібної пасти або аквадагу. Вольтамперні характеристики мають симетричний вигляд, закон Ома виконується до полів $\sim 5 \cdot 10^2$ В/см, що набагато більше полів, які використовувались в експериментах.



Мал.1. Структура найбільш простих дефектних конфігурацій електронів фосфору в матеріалах з координацією з 4 сусідами. Стрілками позначені спіни електронів.

Мал.2. Частотно-температурні залежності електропровідності монокристалів Cd_2P_3Br : 1- $2.77 \cdot 10^1$ Гц; 2- $1.77 \cdot 10^2$ Гц; 3- $1.07 \cdot 10^3$ Гц; 4- $1.77 \cdot 10^4$ Гц; 5- $8.77 \cdot 10^4$ Гц. На вставці - залежність $lg(\sigma_1)=f(lg\omega)$ при $T=130$ К.

Результати досліджень електропровідності на змінному струмі представлені на рис.2 і 3. Видно, що залежності $\sigma(\omega=const)=f(1/T)$ можна розділити на три ділянки.

1. В низькотемпературній області $\sigma_1(\omega=const) \sim T$, тобто має місце порівняно незначна залежність від температури, причому температурний інтервал такої залежності σ_1 розширюється в область більш високих температур при збільшенні частоти вимірювального поля. Збільшення ω приводить до росту провідності, причому

$$\sigma_1(\omega) \sim \omega^S \quad (3)$$

де S - показник степені. Залежності $lg\sigma_1(\omega)=f(lg\omega)$ при $T=130$ К зображені на вставках рис.2 і 3. Показник степені S для монокристалів Cd_2P_3J складає 0,890, а для Cd_2P_3Br - 0,875. Незначна температурна залежність $\sigma_1(\omega=const)$, а також величина S свідчать про те, що σ_1 обумовлено перескоками носіїв заряду між локалізованими станами. В

нашому випадку σ_1 може здійснюватись шляхом надбар'єрних стрибків поляронів між власними дефектами (ПЗВ) $_{sp}P_4^{2+}$ і $_{p}P_4^{2-}$, а також біполяронів між ПЗВ $_{p}P_3^{2-}$ і $_{sp}P_3^{2+}$.

Використовуючи зв'язок між показником степені S і максимальною висотою потенціального бар'єру, що розділяє ПЗВ [9]

$$1 - S = \frac{6kT}{W_M} \quad (4)$$

нами визначені значення W_M . Величина W_M при $T = 130$ К для Cd_2P_3J рівна 0,62 еВ, а для Cd_2P_3Br - 0,54 еВ.

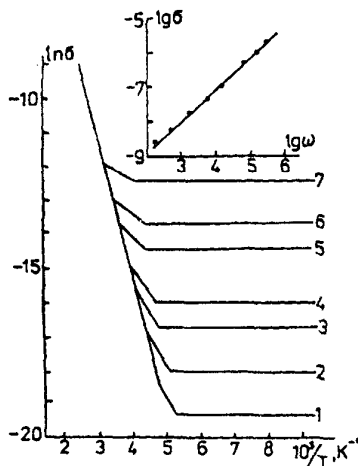
2. На проміжковій ділянці залежність $\ln\sigma(\omega)=f(1/T)$ має активаційний характер. Величина енергії активації E_{a2} суттєво залежить від частоти. Так, при зміні ω від $2,77 \cdot 10^1$ Гц до $8,77 \cdot 10^4$ Гц величина E_{a2} змінюється (зменшується) від 0,16 еВ до 0,10 еВ для монокристалів Cd_2P_3Br . У випадку Cd_2P_3J зміна частоти від $3,37 \cdot 10^1$ до $9,77 \cdot 10^4$ Гц обумовлює зміну E_{a2} відповідно 0,33 - 0,10 еВ. Залежність енергії активації провідності σ_2 від частоти відповідає компенсаційному ефекту. Аналітично залежність $\sigma_2(\omega)$ задається виразом [10, 11]

$$\sigma_2 = \sigma'_0 \exp\left[\frac{E_{a2}(\omega)}{kT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \quad (5)$$

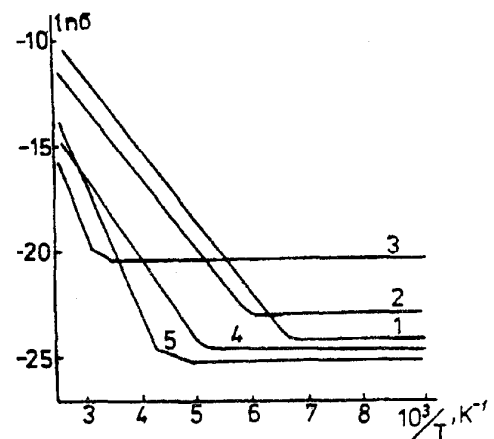
де σ'_0 і T_0 постійні.

Наявність компенсаційного ефекту є характерним для органічних напівпровідників [12], але спостерігалась і в неорганічних напівпровідниках (TiO_2 , ZnO , SiC , $BaTiO_3$) [11], а також в шаруватих напівпровідникових кристалах $TlBX_2$ [10]. Компенсаційний ефект може бути пояснений виходячи з моделі поляронів малого радіуса, за основу якої покладено уявлення про тунельний перехід поляронів на термічно активованих рівнях.

3. В області більш високих температур для σ_3 характерним є однаковий нахил прямої $\ln\sigma_3=f(1/T)$ для всього використовуваного нами діапазону частот, тобто енергія активації не залежить від частоти. Із даних вимірювань провідності на постійному і змінному струмах, термостимульованої провідності (деполяризації) і термо-е.р.с. слідує, що в цій області температур має місце термічна іонізація акцепторів, причому величина енергії активації E_{a3} суттєво залежить від умов одержання монокристалів.



Мал.3. Частотно-температурні залежності електропровідності монокристалів Cd_2P_3J : 1- $3,37 \cdot 10^1$ Гц; 2- $2,77 \cdot 10^2$ Гц; 3- $9,77 \cdot 10^2$ Гц; 4- $2,77 \cdot 10^3$ Гц; 6- $2,77 \cdot 10^4$ Гц; 7- $9,77 \cdot 10^4$ Гц. На вставці - залежність $\lg(\sigma_1)=f(\lg\omega)$ при $T=130$ К.



Мал.4. Температурні залежності електропровідності σ для монокристалів Cd_2P_3J на постійному струмі. Залежності 1-5 відповідають N зразків які приведені в табл. 1.

Характерний вигляд залежностей електропровідності на постійному струмі від температури для зразків, які відрізняються температурою зони кристалізації, представлений на рис.4. Величини енергій активації, визначені з цих залежностей, зведені в таблицях 1 і 2. Слід відмітити, що прогрів зразків до $T=500$ К приводить до збільшення провідності. Після 3-4 циклів прогріву величина E_{a3} практично не змінювалась.

Для монокристалів Cd_2P_3J виявлено наявність двох максимумів термостимульованої провідності (ТСП). Низькотемпературний максимум зумовлений рівнями приліпання з енергією $E_{a2}=0,18\pm 0,20$ еВ. Глибина залягання рівня E_{a3} залежить від термодинамічних умов одержання монокристалів Cd_2P_3J (енергії активації, визначені по ТСП, в межах похибки співпадають із даними, одержаними із залежностей $\ln\sigma=f(1/T)$ (табл.1)). Оскільки одержати досконалі кристали Cd_2P_3J з добре відтворюваними параметрами досить важко, то більш детальні дослідження взаємозв'язку технології одержання і електрофізичних властивостей проведені на прикладі монокристалів Cd_2P_3Br (табл.2). Зразки 1, 3, 6-8, 10 одержані із гомогенного розплаву. В цьому випадку спостерігається явне зменшення величини E_{a3} при підвищенні температури зони кристалізації, що може бути обумовлене: а) збільшенням парціальних тисків галогена і його бінарних сполук; б) зменшенням швидкості росту кристалів - обидва ці фактори сприяють одержанню більш досконалих кристалів з наявністю простих власних дефектів. Оптимальна температура зони кристалізації 850-870 К, для таких зразків $E_{a3} = (0,73 \pm 0,05)$ еВ, їх послідуєча термалізація при 450 К приводить до зміщення початку різкого збільшення $\ln\sigma=f(1/T)$ в сторону більш високих температур, не змінюючи E_{a3} , що свідчить про зменшення концентрації дефектів. Незначна різниця між величинами E_{a3} для Cd_2P_3J і Cd_2P_3Br , на нашу думку, дає можливість вважати, що в обох кристалах локальні стани в забороненій зоні з енергією $\sim 0,70$ еВ обумовлені порушенням координації атомів фосфору.

При порушенні гомогенності розплаву, тобто при вирощуванні кристалів із шихти, яка раніше використовувалась для росту або при наявності шихти інших фаз, одержуються кристали з непередбаченою зміною параметрів електропровідності (зразки NN 1, 4, 5, 9 в табл.2). Як видно із таблиці різниця температур зон кристалізації для зразків 1 і 2, 3 і 4 складала 1 К, для 9 і 10 - 2 К, а енергії активації провідності відрізняються суттєво.

Таблиця 1.

Величини енергій активації локальних рівнів для монокристалів Cd_2P_3J

№ зр.	1	2	3	4	5
$T_{з.кр.}, K$	858	865	881	882	897
$E_{a3}(\sigma), eV$	0.75	0.61	0.66	1.16	0.78
E_{a2}, eV	0.18	0.20	-	0.19	0.18
E_{a3}, eV	0.76	0.62	-	1.08	0.78

Таблиця 2.

Величини енергій активації для монокристалів Cd_2P_3Br

№ зр.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T_{з.кр.}, K$	813	814	819	820	830	840	852	867	886	888
E_{a2}, eV	0.74	1.13	1.10	0.93	0.79	0.84	0.76	0.71	0.79	0.57
E_{a3}, eV	0.18	0.18	0.19	0.20	0.13	0.14	0.15	0.11	0.17	0.15

$T_{з.кр.}$ - температура зони кристалізації.

Таким чином, дефектність кристалів $Cd_2P_3J(Br)$ притаманна їм по природі, дозволяє поєднувати властивості в залежності від досліджуваного інтервалу температур, характерні для халькогенідних склоподібних напівпровідників (р - тип провідності, стрибковий механізм переносу заряду, виконання правила Урбаха [4],

частотна залежність σ), органічних напівпровідників (ефект компенсації, стрибковий механізм σ) і класичних напівпровідників при підвищених температурах, а також керувати в широких межах параметрами електропровідності варіаціями температур в невеликих межах зон випаровування і кристалізації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Donohue P.C. The Synthesis and properties of Cd_2P_3Cl , Cd_2P_3Br , and Cd_2P_3J . /J. Solid State Chim.-1972. v5. N5.P.71-74.
2. Rebbach A., Yazweck J., Lande R., Deshanvres A. Etudes structurales et optiques des phases du type Cd_2A_3X ($A=As,P;X=Cl,Br,J$) et de leur solution solide. / Mat. Res. Bull.- 1981.v16.N5.P. 525-533.
3. Олексюк И.Д., Кижинеши А.А., Черешня В.М., Гам Н.С. Электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов $Cd_2P_3Г$ ($Г=Cl, Br,J$). /Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т.16. N2. С. 351-353.
4. Гам Н.С., Гасинец С.М., Козусенок А.В., Ковач Д.Ш., Попик Ю.В. Характер химического взаимодействия в системе $CdP_2 - CdJ_2$ и оптические свойства монокристаллов Cd_2P_3J . / Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т.26 N3. С.480-483.
5. Parthe E. Crystal chemistry of tetrahedral structures. N. Y., L.: Gordon and Breach, 1964. 8176р.
6. Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Турияница И.Д. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства). Под ред. Д.В. Чепура.- Львов: Вища школа, Изд-во при Львов. ун-те, 1983.- С. 181.
7. Аморфные полупроводники. Под ред. М. Бродски.-М.: Мир.- 1983.- С.419.
8. Чуйко Г.П., Демьянчук Л.С., Кристаллохимические исследования различных зарядовых состояний (P_1 и P_2) ионов фосфора в тетрагональных дифосфидах - ZnP_2 и CdP_2 . /Укр. хим. ж-л. 1984. Т.50. N10. С. 1046-1049.
9. Мотт Н., Девис Е. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир.- 1974,С.117-120.
10. Бахышов А.Е., Семедов С.Р., Сафуат Булес, Гагиров В.И. Частотнокомпенсационный эффект в слоистых полупроводниках $TlVX_2 / ФТП$.1983. Т.16. N1. С.161-163.
11. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах.- ч.1. М.:Мир, 1984.-С.52-54.
12. Богуславский Л.И., Ванников А.В. Органические полупроводники и биополимеры.-М.: Наука, 1968.-С.92-98.

АННОТАЦІЯ

Аналіз дефектності структури монокристалів Cd_2P_3J і Cd_2P_3Br показує, що в цих сполуках можливе утворення власних структурних дефектів упаковки, а також дефектів пар змінної валентності (ПЗВ). Дефекти ПЗВ утворюються завдяки різнозарядовим станам атомів фосфору які мають місце в цих сполуках. Наявність таких двох типів дефектів сприяє утворенню поляронів та біполяронів. Це приводить до стрибковго механізму електропровідності та до прояву частотно-компенсаційного ефекту.

РЕЗЮМЕ

Проведен анализ дефектности структуры монокристаллов Cd_2P_3J и Cd_2P_3Br . Показано что в этих соединениях возможно образование двух типов дефектов-собственных структурных дефектов упаковки и дефектов пар переменной валентности. Обнаружено появление прыжкового механизма электропроводности и частотно-компенсационного эффекта. Полученные результаты объясняются исходя из модели поляронов и биполяронов.

SUMMARY

For Cd_2P_3J and Cd_2P_3Br monocrystals the defect structure have been analysed. It is shown that in such compounds two types of defects - intrinsic structural defects of packing and valence-alternating defects-become possible. The manifestation of hopping character of conductivity and frequency-compensation effect were found. The results were discussed in frames of polaronic and bipolaronic models.