НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 2, с. 125–129

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ Gd И Er И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФОТОПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ *p*-GaSe

© 2021 г. А. Ш. Абдинов[1], Р. Ф. Бабаева[2, *]

[1]*Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ 1148 Азербайджан*

[2]*Азербайджанский государственный экономический университет (UNEC), ул. Истиглалийят, 6, Баку, AZ 1001 Азербайджан*

**e-mail: babayeva.rena@unec.edu.az*

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.
После доработки 23.09.2020 г.
Принята к публикации 28.09.2020 г.

В диапазоне $T \approx 77$–300 K и напряженностей электрического поля $2 \times 10^1 \leq E \leq 2.5 \times 10^3$ В/см исследована фотопроводимость монокристаллов *p*-GaSe, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ) – гадолинием и эрбием, с содержанием введенной примеси $10^{-5} \leq N_{РЗЭ} \leq 10^{-1}$ ат. %. Установлено, что величина и характеристики фотопроводимости монокристаллов *p*-GaSe не зависят от химической природы введенной примеси, а с изменением $N_{РЗЭ}$ немонотонно меняются. Полученные результаты при $N_{РЗЭ} \geq 10^{-2}$ ат. % во всей рассматриваемой области температур удовлетворительно подчиняются теории фотопроводимости пространственно однородных кристаллических полупроводников, а при $N_{РЗЭ} < 10^{-2}$ ат. % в области $T \leq 250$ K для их объяснения необходимо учитывать также наличие случайных макроскопических дефектов в исследуемом образце.

Ключевые слова: макроскопические дефекты, остаточная фотопроводимость, пространственный заряд, дрейфовые барьеры, рекомбинационные барьеры, центры захвата и рекомбинации

DOI: 10.31857/S0002337X21020019

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый полупроводник селенид галлия (*p*-GaSe) благодаря своим уникальным фотоэлектрическим свойствам является одним из перспективных материалов для оптоэлектроники. В ранних работах сообщалась о различных аспектах фотопроводимости этого полупроводника [1–4].

В данной работе с целью выявления новых особенностей фотоэлектрических свойств и возможностей практического применения монокристаллов *p*-GaSe экспериментально исследовано влияние легирования редкоземельными элементами (**РЗЭ**) – гадолинием и эрбием – и электрического поля на их фотопроводимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы вырезались из выращенных методом Бриджмена специально нелегированных и легированных РЗЭ с содержанием $10^{-5} \leq N_{РЗЭ} \leq 10^{-1}$ ат. % монокристаллических слитков *p*-GaSe. Концентрация РЗЭ в исследуемых образцах определялась по количеству введенного в шихту измельченного примесного материала. Соединение GaSe синтезировано совместным сплавлением металлического галлия и гранулированного селена чистотой 99.999% [5, 6].

Установлено, что величина темнового удельного сопротивления ($\rho_т$) для всех исследуемых образцов в области температур $T \geq 250$ K почти одинакова, при $T = 300$ K составляет $\rho_{300} \approx 5 \times 10^3$–$10^4$ Ом см, а с понижением температуры ниже 250 K постепенно увеличивается и при $T = 77$ K для различных образцов достигает $\rho_{77} \approx 3 \times 10^4$–$10^8$ Ом см. В кристаллах *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ при $T < 250$ K величина $\rho_т$ также немонотонно зависит от $N_{РЗЭ}$ и достигает максимального значения при $N_{РЗЭ} \approx 10^{-4}$–5×10^{-4} ат. % [5, 6]. Создаваемые путем припаивания на воздухе без флюса индиевые электрические контакты располагались на двух противоположенных плоскостях (001), а их омичность проверялась и контролировалась по ВАХ, снятой на характериографе.

Методом стационарной фотопроводимости [7] в диапазонах $T = 77$–300 K, $E \approx 2 \times 10^1$–2.5×10^3 В/см, длины волны $\lambda = 0.30$–1.00 мкм и интенсивности света $\Phi \approx 5$–5×10^2 лк при помощи экспериментальной установки, собранной на базе монохроматора типа МДР-12 [8], снимались спектральное распределение (спектр), люкс-ам-

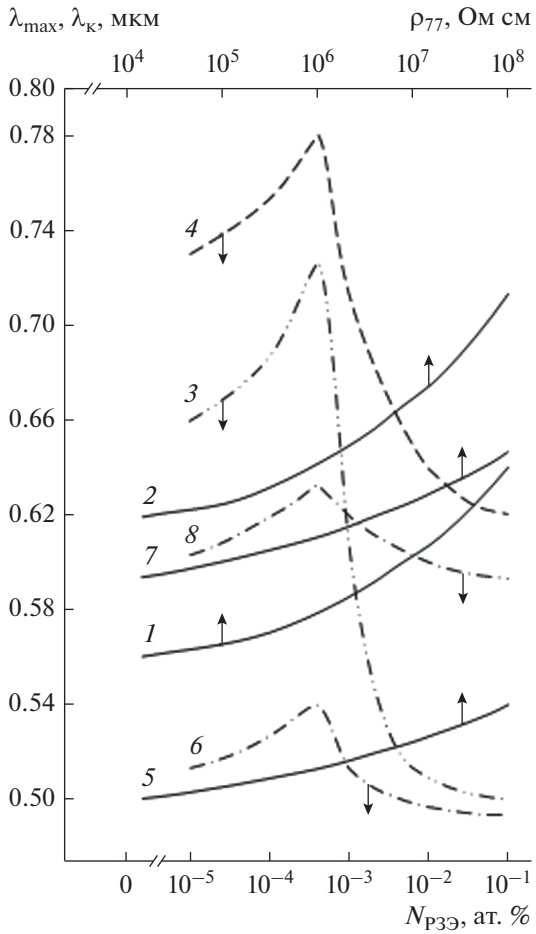

Рис. 1. Зависимости λ_{max} (*1*, *3*, *5* и *6*) и $\lambda_к$ спектра фотопроводимости (*2*, *4*, *7* и *8*) от ρ_{77} в нелегированных (*1*, *2*, *5* и *7*) и от $N_{РЗЭ}$ в легированных (*3*, *4*, *6* и *8*) кристаллах *p*-GaSe при различных значениях напряженности электрического поля: $T = 77$ K; E, В/см: *1–4* – 6×10^1; *5–8* – 2×10^3; $\lambda = 0.56$ мкм; $\Phi/\Phi_{max} = 2 \times 10^{-1}$.

перная характеристика (**ЛАХ**) и кинетика фотопроводимости изучаемых образцов. При всех проведенных измерениях падающий на образец пучок света был направлен перпендикулярно плоскости (001) кристалла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при $T \leq 250$ K, освещенности $\Phi \leq 35$–40 лк и напряженности электрического поля, соответствующих линейному участку статической темновой ВАХ, величина ($i_Ф = (i_с - i_т)/i_т$, где $i_с$ и $i_т$ – стационарные значения тока, протекающего через исследуемый образец при воздействии света и в темноте соответственно) и ход характеристик фотопроводимости всех исследуемых образцов с изменением температуры меняются, а от электрического поля не зависят. Величина и характеристики фотопроводимости зависят также от ρ_{77} и $N_{РЗЭ}$ в образцах с $N_{РЗЭ} = 0$ и $0 < N_{РЗЭ} \leq 10^{-1}$ ат. % соответственно. Длины волн света, соответствующих максимуму (λ_{max}) (рис. 1, кривая *1*) и красной границе ($\lambda_к$) (рис. 1, кривая *2*) спектра фотопроводимости в образцах нелегированных кристаллов ($N_{РЗЭ} = 0$) с ростом ρ_{77} плавно увеличиваются. В образцах *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ с ростом $N_{РЗЭ}$ λ_{max} и $\lambda_к$ сначала (при $N_{РЗЭ} \leq 5 \times 10^{-4}$ ат. %) увеличиваются, далее (при $N_{РЗЭ} > 5 \times 10^{-4}$ ат. %) постепенно уменьшаются и при $N_{РЗЭ} = 10^{-1}$ ат. % совпадают с таковыми в образцах нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77} (рис. 1, кривые *3* и *4*). С повышением температуры зависимости λ_{max} и $\lambda_к$ от ρ_{77} и $N_{РЗЭ}$ резко ослабевают и при $T >$ 250 K совсем исчезают.

В отличие от нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77} (рис. 2, кривая *1*), в самом начале ЛАХ фотопроводимости нелегированных кристаллов с более высоким ρ_{77} (рис. 2, кривая *2*) и легированных кристаллов с $N_{РЗЭ} < 10^{-2}$ ат. % (рис. 3, кривая *1*) наблюдается участок со степенным характером $i_Ф \sim I^\gamma$ с $\gamma > 1$. Значение γ с ростом ρ_{77} плавно увеличивается до ~4–5, а с ростом $N_{РЗЭ}$ меняется немонотонно и достигает максимального значения (~5–6) при 5×10^{-4} ат. % (рис. 2, кривая *4* и рис. 3, кривая *2*). Кинетические кривые фотопроводимости состоят из начального быстрого и последующего замедленного (рис. 4, кривая *1*) участков. Быстрый участок определяется временем жизни неравновесных носителей заряда (~10^{-6}–10^{-5} с), а замедленный помимо T зависит еще и от Ф. В образцах высокоомных нелегированных и легированных при $N_{РЗЭ} \leq 10^{-2}$ ат. % кристаллов наблюдается также и остаточная фотопроводимость [9] (рис. 4, кривая *2*). В образцах легированных кристаллов с ростом $N_{РЗЭ}$ кинетика фотопроводимости (рис. 4, кривые *3* и *4*) при $N_{РЗЭ} \leq 5 \times 10^{-4}$ ат. % приближается к кинетике фотопроводимости, характерной для нелегированных кристаллов с наибольшим ρ_{77}, а затем с ростом $N_{РЗЭ}$ до 10^{-1} ат. % – к кинетике фотопроводимости образцов нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77}.

При $T \leq 250$ K, освещенностях $\Phi \leq 35$–40 лк и напряженностях электрического поля, при которых наблюдается зависимость $i_т \sim U^r$ с $r \geq 2$, с увеличением напряженности электрического поля λ_{max} (рис. 1, кривые *5* и *6*) и $\lambda_к$ (рис. 1, кривые *7* и *8*), а также ЛАХ (рис. 2, кривые *5* и *6* и рис. 3, кривые *3* и *4*) и кинетика фотопроводимости (рис. 4, кривые *5* и *6*) всех исследуемых образцов постепенно приближаются к соответствующим, независящим от E, характеристикам для образцов нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77} (рис. 1–4,

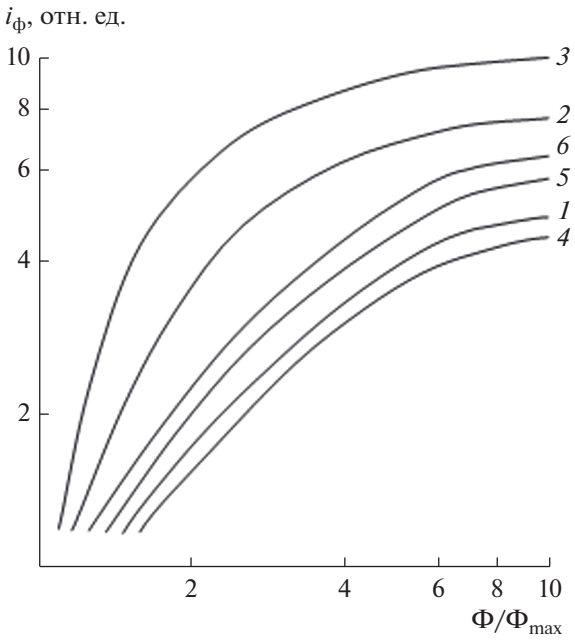

Рис. 2. ЛАХ фотопроводимости нелегированных (*1*, *2*, *5*) и легированных (*3*, *4*, *6*) кристаллов *p*-GaSe при различных значениях напряженности электрического поля: $T = 77$ K; $\lambda = 0.56$ мкм; *E*, В/см: *1–4* – 6×10^1; *5*, *6* – 2×10^3; ρ_{77}, Ом см: *1* – 4×10^4; *2*, *5* – 8×10^7; $N_{РЗЭ}$, ат. %: *1*, *2*, *5* – 0; *3*, *6* – 5×10^{-4}; *4* – 10^{-1}.

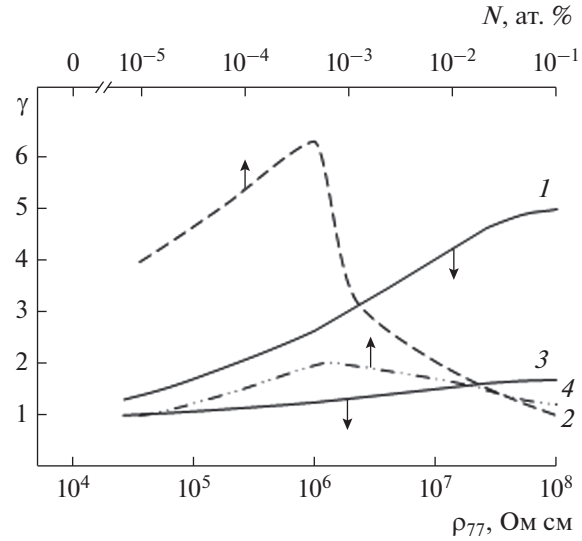

Рис. 3. Зависимости показателя степени (γ) в начальном участке ЛАХ фотопроводимости образцов нелегированных (*1* и *3*) и легированных (*2* и *4*) кристаллов *p*-GaSe от ρ_{77} (*1*, *3*) и $N_{РЗЭ}$ (*2*, *4*) при различных значениях напряженности электрического поля: $T = 77$ K; $\lambda = 0.56$ мкм; $Ф/Ф_{max} = 0.2$; *E*, В/см: *1*, *2* – 6×10^1; *3*, *4* – 2×10^3.

кривые *1*). В более высокоомных образцах нелегированных кристаллов и образцах кристаллов *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ с $N_{РЗЭ} < 10^{-2}$ ат. % с ростом напряженности электрического поля скорость релаксации фотопроводимости увеличивается, а величина $i_Ф$ уменьшается (рис. 4, кривые *5* и *6*).

В образцах кристаллов *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ не наблюдаются внутрицентровые примесные эффекты и влияние химической природы введенной примеси на фотопроводимость, но обнаруживаются отличия воспроизводимости и стабильности фотоэлектрических характеристик кристаллов, легированных различными РЗЭ. Более воспроизводимые и стабильные характеристики наблюдаются в образцах *p*-GaSe⟨Er⟩ с $N_{Er} \approx 10^{-1}$ ат. %.

Полученные экспериментальные результаты могут объясняться на основе модели кристаллического полупроводника, имеющего помимо различных типов уровней прилипания, захвата, рекомбинации [6] также и случайные макроскопические дефекты (**СМД**) [9, 10] с учетом значительной инжекции при высоких напряженностях электрического поля. Существующие в свободных зонах такого полупроводника рекомбинационные барьеры, препятствуя рекомбинации неравновесных носителей заряда, обусловливают долговременную релаксацию проводимости – остаточную фотопроводимость, а дрейфовые барьеры ограничивают проводимость образца. В исходном состоянии чем больше число и размеры дрейфовых барьеров в образце, тем больше значение его темнового удельного сопротивления. При воздействии света проводимость такого полупроводника увеличивается как за счет избыточной концентрации свободных носителей заряда, так и вследствие оптического спрямления дрейфовых барьеров [11].

Кроме этого, в результате туннелирования носителей, возбужденных светом с энергией ($h\nu$) меньше ширины запрещенной зоны (E_g), через рекомбинационные барьеры появляется дополнительный компонент фотопроводимости ($\Delta i_Ф$). Значение $\Delta i_Ф$ может быть существенным из-за большого времени существования (до ~10^4–10^5 с) пространственно-разделенных при туннелировании электронно-дырочных пар. Естественно, что при приближении величины $h\nu$ к значению E_g будет возрастать вклад $\Delta i_Ф$ в общую фотопроводимость. Поэтому при низких температурах λ_{max} и $\lambda_к$ в образцах нелегированных кристаллов с ростом ρ_{77} увеличиваются, а в образцах *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ с ростом $N_{РЗЭ}$ меняются немонотонно.

В связи с тем, что зависимость высоты дрейфовых барьеров от освещенности имеет экспоненциальный характер, при определенных условиях дрейфовый компонент фотопроводимости может оказаться значительным, о чем свидетельствует также обнаружение начального степенного

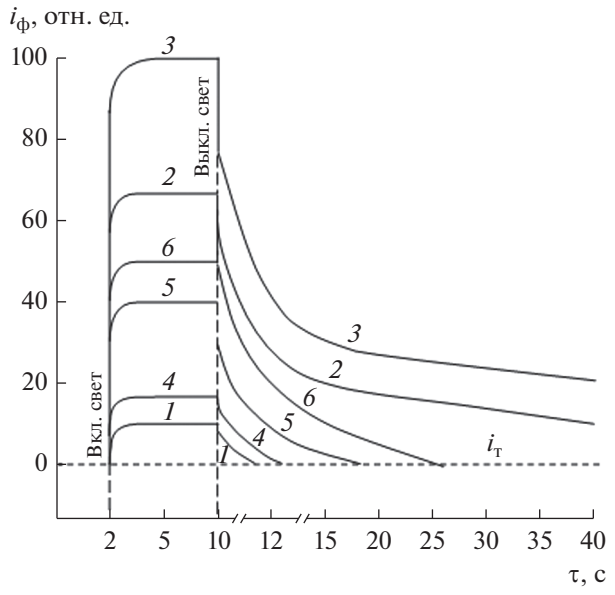

Рис. 4. Кинетика фотопроводимости нелегированных и легированных кристаллов *p*-GaSe с различными ρ_{77} и $N_{РЗЭ}$ соответственно при различных значениях напряженности электрического поля: $T = 77$ K; E, В/см: *1–4* – 6×10^1; *5*, *6* – 2×10^3; $\Phi/\Phi_{max} = 0.2$; $\lambda = 0.56$ мкм; ρ_{77}, Ом см: *1* – 4×10^4; *2*, *5* – 8×10^7; $N_{РЗЭ}$, ат. %: *1*, *2*, *5* – 0; *3*, *6* – 5×10^{-4}; *4* – 10^{-1}.

участка с показателем степени $\gamma > 1$ на ЛАХ. С повышением T и Φ, а также при $N_{РЗЭ} > 5 \times 10^{-4}$ ат. % вследствие постепенной компенсации пространственного заряда СМД зарядами термических и фотогенерированных носителей, а также зарядом ионов введенных РЗЭ соответственно происходит спрямление дрейфовых барьеров. При этом ситуация постепенно стабилизируется и приближается к соответствующей в образцах нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77}. В образцах *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ ионы РЗЭ, скапливаясь на СМД под действием электрического поля, существующего на границе p^+–*p*-перехода, увеличивают размеры этих дефектов. Поэтому с ростом $N_{РЗЭ}$ влияние СМД на фотопроводимость при $N_{РЗЭ} \leq 5 \times 10^{-4}$ ат. % усиливается, а при $N_{РЗЭ} > 5 \times 10^{-4}$ ат. % вследствие постепенного перекрытия областей пространственных зарядов соседних СМД [12] ослабляется. В образцах нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77} СМД или отсутствуют, или их влияние на фотопроводимость незначительно, поэтому кинетика фотопроводимости определяется лишь взаимодействием носителей заряда со существующими в этих образцах центрами прилипания, захвата, рекомбинации [1, 13, 14] и имеет быстрорелаксирующий характер [7].

В высокоомных образцах нелегированных кристаллов и кристаллах *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ с $N_{РЗЭ} < 10^{-2}$ ат. % влияние дрейфовых и рекомбинационных барьеров на фотопроводимость значительно, что проявляет себя в формировании долговременно-релаксирующих участков кинетических кривых. Не исключается и влияние легирования РЗЭ на образования СМД. При этом часть атомов трехвалентных примесей, входя в существующие вакансии трехвалентного галлия, частично “залечивают” дефектность кристалла. В результате этого разброс значений параметров и характеристик фотопроводимости образцов *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ уменьшается.

Обнаруженное при высоких напряженностях влияние электрического поля на фотопроводимость в кристаллах *p*-GaSe не обусловлено какими-то эффектами сильного электрического поля [15], а непосредственно связано с заполнением центров прилипания и захвата, а также с компенсацией пространственного заряда СМД избыточным зарядом инжектированных носителей. Вследствие этого происходит электрическое спрямление потенциального рельефа энергетических зон. В отличие от воздействия легирования РЗЭ этот процесс имеет обратимый характер и не является “залечивающим” фактором для кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе экспериментального исследования влияния легирования РЗЭ и электрического поля на фотопроводимость монокристаллов *p*-GaSe установлено, что

– зависимости величины и характеристик фотопроводимости монокристаллов этого полупроводника от легирования, удельного сопротивления образца, температуры, напряженности электрического поля при низких температурах ($T \leq 250$ K) и слабых освещенностях ($\Phi \leq 35$–40 Лк) могут объясняться помимо центров прилипания, захвата и рекомбинации также наличием случайных макроскопических дефектов в исследуемом образце;

– в формировании характеристик фотопроводимости в образцах нелегированных кристаллов *p*-GaSe с удельным сопротивлением $\rho_{77} \leq 10^4$ Ом см и кристаллов *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ с $N_{РЗЭ} \geq 10^{-2}$ ат. % при $T \leq 250$ K, $\Phi \leq 35$–40 Лк и напряженностях электрического поля, соответствующих линейному участку статической темновой ВАХ, доминируют лишь процессы взаимодействия носителей заряда с центрами прилипания, захвата и рекомбинации;

– влияние электрического поля, при котором темновой статический ток имеет степенной характер $i_т \sim U^r$ с $r \geq 2$, на величину и характеристики фотопроводимости в высокоомных образцах нелегированных кристаллов и образцах *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ с

$N_{РЗЭ} < 10^{-2}$ ат. % не обусловлено эффектами сильного электрического поля, а связано с обратимым электрическим спрямлением потенциального рельефа энергетических зон;

– в кристаллах *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ ионы введенной примеси, скапливаясь на СМД, увеличивают их размеры, и с ростом $N_{РЗЭ}$ влияние этих дефектов на фотопроводимость при $N_{РЗЭ} \leq 5 \times 10^{-4}$ ат. % усиливается, а при $N_{РЗЭ} > 5 \times 10^{-4}$ ат. % из-за частичного перекрытия областей пространственных зарядов соседних СМД ослабляется;

– при $N_{РЗЭ} > 5 \times 10^{-4}$ ат. % изовалентные РЗЭ атомы, входя в существующие вакансии галлия, а также усиливая ковалентную долю связи между соседними слоями, частично “залечивают” дефектность кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdullaev G.B., Akhundov M.R., Akhundov G.A.* Rectifying and Photoconductive Properties of *p*-GaSe Single Crystals // Phys. Status. Solidi, B. 1966. V. 16. № 1. P. 209–214.
2. *Ho C.H., Hsieh M.H., Wu C.C.* Photoconductance and Photoresponse of Layer Compound Photodetectors in the UV-Visible Region // Rev. Sci. Instrum. 2006. V. 77. № 11. P. 113102.
3. *Jamshidi-Ghaleh K., Karimi M.* Anisotropy of Photoconductivity and Nonlinear Effects in GaSe Monocrystals at High Optical Excitation // Opt. Commun. 2008. V. 281. № 22. P. 5561–5565.
4. *Leontie L., Evtodiev I., Nedeff V., Stamate M., Caraman M.* Photoelectric Properties of Bi_2O_3/GaSe Heterojunctions // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. № 7. P. 071903.
5. *Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф.* Особенности кинетических коэффициентов монокристаллов слоистого полупроводника *p*-GaSe // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 9(729). С. 102–107.
6. *Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф.* Электролюминесценция монокристаллов *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 4. С. 355–360.
7. *Рывкин С.М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Наука, 1963. 429 с.
8. *Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф.* Температурная зависимость фотопроводимости монокристаллов *n*-InSe // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 806–812.
9. *Шик А.Я.* Фотопроводимость случайно-неоднородных полупроводников // ЖЭТФ. 1972. Т. 15. С. 408–410.
10. *Kokh K.A., Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Kozhukhov A., Maximovskiy E.A., Pokrovsky L.D., Tsygankova A.R., Saprykin A.I.* Defects in GaSe Grown by Bridgman Method // J. Microsc. 2014. V. 256. № 3. P. 208–212.
11. *Кязым-заде А.Г., Панахов М.М., Тагиров В.И.* Неравновесное световое спрямление зон в барьерах Шоттки на основе широкозонных полупроводников // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. № 17. С. 1040–1044.
12. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
13. *Абдинов А.Ш., Гасанов Я.Г., Мамедов Ф.И.* ВАХ высокоомных монокристаллов слоистых соединений A_3B_6 // ФТП. 1982. Т. 16. № 6. С. 993–998.
14. *Абдинов А.Ш., Мамедов В.К., Салаев Эль.Ю.* Температурно-электрическая неустойчивость и низкочастотные колебания тока в монокристаллах селенида галлия // ФТП. 1980. Т. 14. № 4. С. 754–759.
15. *Воробьев Л.Е., Данилов С.Н., Ивченко Е.Л., Левинштейн М.Е., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А.* Кинетические и оптические явления в сильных электрических полях в полупроводниках и наноструктурах. Санкт-Петербург: Наука, 2000. 160 с.