



# Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9  
iyun  
June 2005  
Июнь

№204  
səhifə  
page 775-779  
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЛОКАЛЬНЫХ УРОВНЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ GaS: Re

ПАШАЕВ А.М. \*, АБУШОВ С.А., ТАГИЕВ О.Б.,  
ИБРАГИМОВ З.А. \*, ФАРАДЖЕВА У.Ф. \*

*Институт Физика Национальной Академии Наук Азербайджана,  
AZ 1143 Баку. пр. Г.Джавида, 33, E-mail: [azepl@physics.ab.az](mailto:azepl@physics.ab.az)*

*\*Национальная Академия Авиации, г.Баку*

В монокристаллах GaS, легированных переходным элементом Re исследованы инжекционные и термостимулированные токи, фотопроводимость, оптическое гашение фотопроводимости, фотолюминесценция в области температур 77-350К. определены механизмы токопрохождения, фотопроводимости, фотолюминесценции. Вычислены параметры уровней прилипания и рекомбинации. Показано, что введение переходного элемента Re в монокристаллы GaS приводит к образованию очувствляющих г-центров рекомбинации, уменьшению удельного сопротивления и увеличению фоточувствительности при высоких температурах.

Легированные переходными элементами широкозонные полупроводники  $A^{III}B^{VI}$  были и остаются объектами исследования многих исследователей как с точки зрения выяснения механизмов электрических, фотоэлектрических, люминесцентных явлений, так и с точки зрения практического применения их в различных оптоэлектронных и люминесцентных устройствах. [1-5].

Известно, что легирование полупроводников переходными элементами придает им фотопроводящие и люминесцентные свойства. Поскольку на фотопроводящие и люминесцентные свойства полупроводников существенно влияют процессы прилипания и рекомбинации, исследование энергетического спектра ловушек и центров рекомбинации в легированных переходными элементами, слоистых полупроводниках  $A^{III}B^{VI}$  одним из представителей которых является GaS несомненно представляет интерес.

Процессы рекомбинации и прилипания в нелегированных монокристаллах GaS исследованы авторами работ [6-8], а в монокристаллах GaS, легированных переходным элементом Re достаточно подробно не исследованы [9]

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединение GaS:Re было синтезировано в графитизированных кварцевых ампулах откаченных до  $10^{-4}$  мм.рт.ст. методом сплавления компонентов, взятых в стехиометрических соотношениях. Примесь Re добавлялась исходным компонентам перед откач-

кой ампул. Монокристаллы GaS:Re выращивались видоизмененным методом Бриджмена [10]. Полученные монокристаллы обладали p-типом проводимости. Содержание контролируемых и не контролируемых примесей в полученных кристаллах определялось методом атомно-абсорбционного анализа.

Образцы для исследований приготавливались скалыванием крупных монокристаллов по плоскости спайности (0001) на тонкие пластинки толщиной от 5мкм до 3,0мм. На образцы наносились контакты либо путем вплавления индия, либо термическим испарением в вакууме индия или серебра.

Электрические свойства, термостимулированная проводимость, фотопроводимость измерялись на универсальной установке, собранной на базе монохроматора МДР-2, вольтметра-электрометра В7-30 и микроамперметра Ф-195; Фотолюминесценция исследовалась на установке СДЛ-1. Измерения проводились в области температур 77÷350К.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приставлена ВАХ монокристалла GaS:0,1at.%Re при температуре 293К. Видно, что она состоит из омического ( $I \sim U$ ) и квадратичного участка ( $I \sim U^3$ ) и область резкого роста тока ( $I \sim U^n$ ,  $n > 2$ ). Для всех образцов GaS:Re выполнялись закономерности:  $U_{\text{пл}} \sim L^2$ ,  $I \sim L^{-3}$ ,  $\theta < 1$ .

По теории монополярной инжекции Ламперта [10] наблюдаемые ВАХ характерны для

полупроводника с одному дискретным уровнем. Выполнение закономерностей:  $U_{\text{плз}} \sim L^2$ ,  $I \sim L^{-3}$  и  $\theta \ll 1$  является доказательством наличия (в исследуемых кристаллах) токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ).

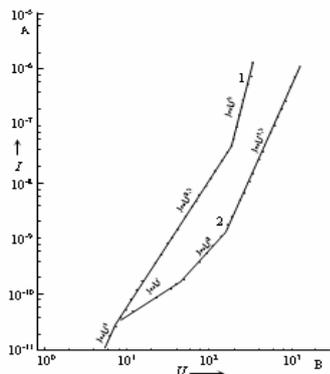


Рис.1. ВАХ монокристаллов GaS (1), GaS:0,1at%Re (2) при 293

Поскольку для исследуемых кристаллов GaS:Re выполняется режим ТОПЗ, параметры ловушек вычислялись из кривых ВАХ применением модели Лампертовской теории токов монополярной инжекции, соответствующей дискретным уровням в запрещенной зоне. Концентрация, глубина залегания, фактор захвата ловушек вычислялись по формулам:

$$j = \frac{9}{8} \theta \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3} \quad (1)$$

$$N_t = 1,1 \cdot 10^6 \frac{\chi U_{\text{плз}}}{L^2} \quad (2)$$

$$\theta = \frac{N_v}{g N_t} \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \quad (3)$$

где  $\theta$ - фактор захвата,  $\epsilon$ -диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$ - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $U$ -приложенное и образцу напряжение,  $N_t$ -концентрация ловушек,  $\chi$ -относительная диэлектрическая проницаемость среды,  $N_v$  -эффективная плотность состояний в валентной зоне,  $E_f$ -глубина залегания ловушек,  $g=2$  ( $g$ -фактор спинового вырождения).

Равновесная концентрация носителей заряда из омического участка ВАХ определена на формуле

$$j = e \mu n_0 \frac{U}{L} \quad (4)$$

где  $e$ - заряд электрона,  $\mu$ - подвижность носителей заряда,  $n_0$ - равновесная концентрация,  $U$ -приложенное напряжения,  $L$ - расстояние между электродами.

Температурная зависимость электропроводности монокристаллов GaS и GaS:0,1% Re представлена на рис.2. По наклону этой зависимости определена энергия активации которая равна 0,54 эВ.

Для получения информации об энергетическом спектре и параметрах уровней прилипания в запрещенной зоне монокристаллов GaS:Re, исследована термостимулированная проводимость (ТСП) этих кристаллов.

Кривая ТСП GaS:0,1 ат.%Re (рис.3) состоит из одного слабого низкотемпературного пика с

максимумом при 90К и широкой полосы с тремя максимумами при 180, 190 и 196К.

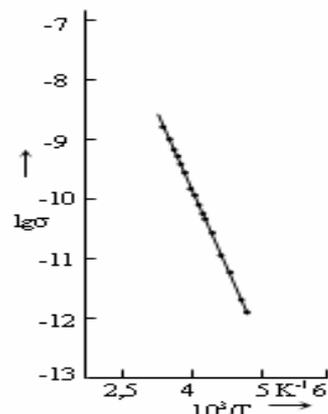


Рис.2. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов: GaS:0,1at%Re

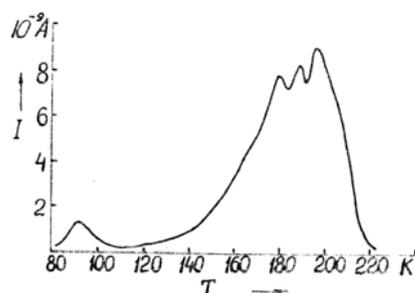


Рис.3. Термостимулированная проводимость монокристаллов GaS:0,1at%Re

Поскольку близкорасположенные пики в высокотемпературной области не удалось выделить методом термической «расчистки» [12-19], то это широкая полоса связана с опустошением квазинепрерывно распределенных в запрещенной зоне уровней прилипания ( $E=0,36 \div 0,44$ эВ).

Глубина залегания уровня прилипания, соответствующая низкотемпературному пику ( $T_m=92$ К), определялась по формуле, учитывающей полуширину пика [14].

$$E_t = \frac{0,7kT_m}{T_2 - T_m} \quad (5)$$

(где  $T_m$ -температура, соответствующая максимуму пика ТСП),  $T_2$ -температура, соответствующая половине интенсивности пика со стороны высоких температур) и равна 0,09эВ. Анализ формы пика ( $T_m=92$ К) показывает, что для него выполняется условие [11].

$$\delta \geq e^{-1} \left(1 + \frac{2kT_m}{E_t}\right) \quad (6)$$

(где  $\delta = \frac{T_2 - T_m}{T_m - T_1}$ ,  $T_1$ - температура, соответствующая

половине интенсивности пика со стороны низких температур), т.е.условие бимолекулярной рекомбинации.

Для вычисления глубины залегания уровней из кривых ТСП применялись различные методы [15, 18]. Сечение захвата ( $S_t$ ) и концентрация ( $N_t$ ) ловушек определены по формулам [15]:

$$S_t = \frac{\beta E_t}{N_v v_t T_m^2} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right) \quad (7)$$

$$N_t = \frac{N_v k T_m}{E_t \beta k \tau} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right) \quad (8)$$

где  $\beta$ -скорость нагрева, равная 0,34K/c,  $v_t$ - тепловая скорость носителей заряда. При вычислении параметров ловушек, подвижность носителей заряда  $\mu$ , время жизни  $\tau$  и плотность состояний в валентной зоне  $N_v$  приняты равными: 25см<sup>2</sup>/В.с, 10<sup>-3</sup>с, 2,5·10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup> [19] соответственно.

Изучение спектрального распределения фотопродовимости в широкозонных полупроводниках также позволяет определить энергетический спектр уровней рекомбинации и прилипания в запрещенной зоне. Поэтому нами было изучено спектральное распределение, температурная зависимость и оптическое гашение фотопродовимости монокристаллов GaS:Re.

На рис.4 представлено спектральное распределение фотопродовимости GaS: 0,1ат% Re при 293К. Образцы имели индиевые контакты в двух конфигурациях –“сэндвич” и планарной конфигурациях. Кривая 1 соответствует планарной контактной конфигурации и случаю освещения вдоль оси С со стороны токовых контактов, а 2 и 3 –случаю

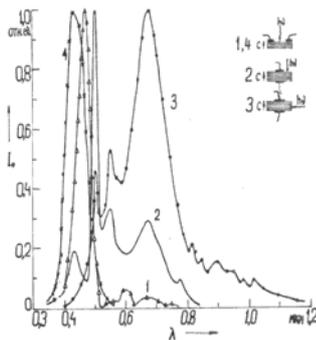


Рис.4. Спектральное распределение фотопродовимости GaS:0,1ат%Re и нелегированных монокристаллов GaS при 293К. 1-образцы с планарными контактами, освещение вдоль оси С; т2-3-образцы с сэндвич-контактами, освещение параллельно и перпендикулярно оси С; 4-нелегированные образцы с планарными контактами, освещение вдоль оси С.

“сэндвич” конфигурации и освещения перпендикулярного оси С кристалла.

Спектр фотопродовимости образцов планарной конфигурации, при освещении вдоль оси С кристалла, охватывает спектральную область 0.3÷0.77 мкм и имеет интенсивный максимум при 0.47мкм и полосу слабой интенсивности с максимумами при длинах волн 0.6 и 0.67мкм.

Для сравнения со спектрами фотопродовимости легированных монокристаллов GaS исследовано спектральное распределение фотопродовимости специально нелегированных кристаллов, выращенных в одних и тех же условиях. Кривая спектрального распределения фотопродовимости таких образцов с

планарными контактами при освещении вдоль оси С охватывает область длин волн 0.33-0.55мкм (рис.4кр.4) и имеет максимум при 0.433мкм. Сравнение кривых спектрального распределения фотопродовимости нелегированных и легированных рением монокристаллов показывает, что пики, наблюдаемые в спектре легированных монокристаллов в спектре нелегированных монокристаллов отсутствуют и с увеличением процентного содержания рения интенсивность этих пиков растет. Следовательно, эти пики связаны с присутствием Re в монокристаллах GaS. Следует отметить, что фоточувствительность легированных образцов превышает фоточувствительности нелегированных образцов на несколько порядков.

Увеличение фоточувствительности монокристаллов GaS при легировании их переходным элементом Re свидетельствует об образовании в запрещенной зоне этих кристаллов очувствляющих г-центров рекомбинации. Это подтверждается еще тем фактом, что в монокристаллах GaS:Re, в отличие от нелегированных кристаллов GaS, в широком интервале температур (77-300К) наблюдается интенсивное инфракрасное гашение фотопродовимости.

На рис.5. представлены кривые спектрального распределения инфракрасного гашения фототока в монокристаллах GaS:0.1ат.%Re. Кривые 1-4 соответствуют температурам 77, 156, 170, 208К. Видно, что кривые охватывают спектральную область 0,6÷2,4мкм. Максимумы спектров инфракрасного гашения ФП находятся в интервале длин волн 1,2÷1,3мкм.

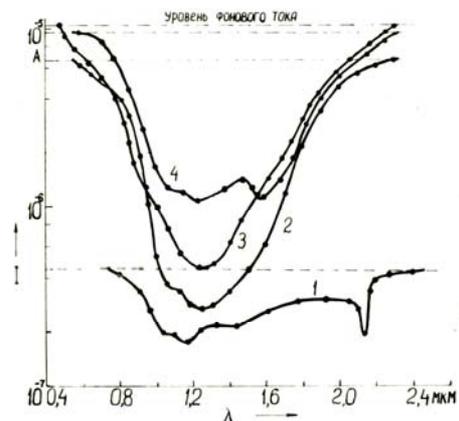


Рис.5. Спектральное распределение инфракрасного гашения фототока в монокристаллах GaS:0,1ат%Re (кр.1-4) при различных температурах, 1-77К, 2-136К, 3-170К, 4-208К

Температурная зависимость фототока монокристаллов GaS:0,1ат.%Re в области 77÷370К представлена на рис.6. Видно, что зависимость  $\lg J_{\Phi} \sim 10^3/T$  состоит из трех возрастающих с температурой участков, по наклонам которых определены значения энергии активации уровней 0,06; 0,10; 0,19эВ.

Наблюдение эффекта ИК гашения фотопродовимости в монокристаллах GaS:Re, свидетельствует о существовании запрещенной зоне

двух типов центра рекомбинации: очувствляющих г-центров и S-центров быстрой рекомбинации [20-22]. Глубина залегания г-центров рекомбинации, определенная по максимуму и длинноволновой границе спектра инфракрасного гашения фотопроводимости, соответственно равны 0,52 и 1,01эВ. Первое значение глубины залегания (0,52эВ) находится в хорошем согласии с энергией активации, найденной из температурной зависимости электропроводности ( $E_v+0,54эВ$ ). Это позволяет предположить, что в ИК гашении фотопроводимости и электропроводности участвует одни и те же донорные уровни. Уменьшение глубины ИК гашения фотопроводимости при понижении температуры ниже 138К можно объяснить уменьшением фотопроводимости монокристаллов GaS:Re при понижении температуры (рис.6)

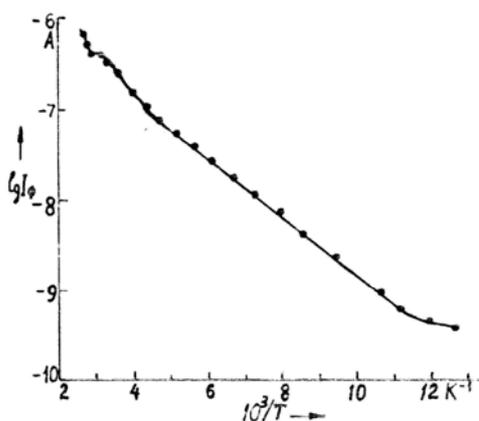


Рис.6. Температурная зависимость собственного фототока монокристаллов GaS:0,1at%Re

Наблюдаемая температурная зависимость фототока, как показано в работах [16,21], характерна для полупроводников, в запрещенной зоне которых имеются уровни прилипания для основных носителей заряда. Наличие уровней прилипания для дырок в монокристаллах GaS:Re установлено исследованиями инжекционных токов и термостимулированной проводимости.

Проанализируем теперь положение уровней, дающих вклад в фотопроводимость GaS:0,1at.%Re. Интенсивный пик при 0,47 мкм в спектре фотопроводимости GaS:Re (рис.4 кр.1) связан с собственной фотопроводимостью, обусловленной непрямыми переходами в GaS [24-26], а слабая полоса в области 0,50÷0,77мкм примесной фотопроводимостью. Максимум при 0,432мкм в спектрах фотопроводимости образцов «сэндвич» конфигурации в случае освещения вдоль оси с по энергии ( $\Delta E=2,87эВ$ ) соответствует, скорее всего, прямым междузонным переходам в GaS ( $E_g \sim 2,87эВ$ ) [20,28], а узкий пик при 0,50мкм, возможно, обусловлен фотоактивным распадом не прямых экситонов [24-27]. Пики при 0,55; 0,67 и 0,78мкм являются примесными, поскольку они появляются после легирования GaS рением. В случае освещения этих образцов перпендикулярно оси С (Кр.3) максимум при 0,432мкм исчезает, величина пика при 0,50мкм уменьшается вдвое, а пик при 0,55мкм-

увеличивается. При этом пик при 0,67мкм резко растет и красная граница фотопроводимости смещается в длинноволновую область. Исчезновение пика при 0,432мкм и уменьшение величины пика при 0,5мкм, по-видимому, связано с несовершенностью поверхности образцов, содержащих ось С, т.е. с увеличением скорости поверхностной рекомбинации. Увеличение интенсивности примесных пиков 0,55 и 0,67мкм, по-видимому, связано с увеличением длины пути света в кристалле (с увеличением  $\alpha d$ , где  $\alpha$  - коэффициент поглощения, а  $d$ -длина пути в света в кристалле) и тем самым, увеличением числа примесных центров, участвующих в фотопроводимости. Из спектра фотопроводимости определены энергии уровней, участвующих в примесной фотопроводимости: 0,12; 0,40 и 1,06эВ. Сравнение этих значений с энергиями уровней, полученными из ВАХ ( $E_v+0,44эВ$ ), ТСП ( $E_v+0,36эВ$  и  $E_v+0,44эВ$ ), и инфракрасного гашения фотопроводимости ( $E_c+1,01эВ$ ) показывает, что в фотопроводимость дают вклады переходы электронов с акцепторных уровней  $E_v+0,1эВ$  и  $E_v+0,4эВ$  в зону проводимости, и из валентной зоны на донорный уровень  $E_c+1,01эВ$ . При этом уровни  $E_v+0,12эВ$  и  $E_v+0,4эВ$  термооптически заполняются электронами, как и в случае GaSe:Mn и GaSe:Yb [ ]

На рис.7. при 77К представлен спектр фотолюминесценции монокристаллов GaS, легированных 0,1 ат % Re.

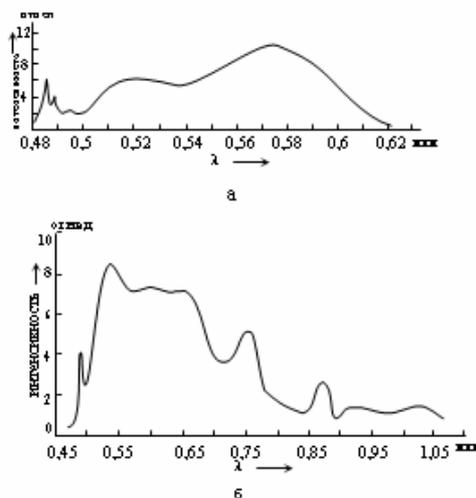


Рис.7. Спектры фотолюминесценции нелегированных GaS (а) и GaS:0,1at%Re (б) при 77К

Видно, что в отличие от спектра нелегированных кристаллов, спектр фотолюминесценции GaS:Re охватывает широкую область длин волн 0,74÷1,1мкм. В этом спектре выявляются один узкий пик при 0,49мкм, три перекрывающихся широкие полосы с максимумами 0,539; 0,60 и 0,65мкм, два относительно слабых пика при 0,76 и 0,87мкм, слабые перекрывающиеся полосы с максимумами при 0,922 и 1,037мкм. Появление новых широких полос в спектре фотолюминесценции говорит о том, что примесь рения не создает в запрещенной зоне GaS дискретных уровней, а образует квазинепрерывно распределенные уровни. Авторы работы [29], исследуя электрофизические свойства кремния, легированного рением и марганцем, показали, что эти примеси в кремнии не имеют фиксированного состояния, а

образует энергетическую полосу внутри запрещенной зоны. В работе [30] в результате исследования электрических и фотоэлектрических свойств монокристаллов кремния, легированных рением, показано, что Re проявляет амфотерные свойства и создает в запрещенной зоне несколько энергетических уровней донорного типа.

Спектр фотолуминесценции GaS:Re показывает, что и в GaS примесь рения не создает дискретных уровней, а образует в запрещенной зоне примесные полосы, состоящие из квазинепрерывно распределенных уровней.

- [1]. Gnatenko Yu.P., Kovalyuk Z.D. and Skubenko P.A. Influence of Ni impurity on the absorption spectrum of layered GaSe crystals. *Phys. Stat. Sol.(b)*, 1984, v.106, N3, p.621-626
- [2]. Гнатенко Ю.П., Ковалюк З.Д., Скубенко П.А., Жирко Ю.Н. Излучение свободных и связанных экситонов в слоистых кристаллах селенида галлия. *ФТТ*, 1983, 25, №2, с.445-449
- [3]. Tagiev B.G., Niftiev G.M., Abushov S.A. Photoluminescence GaSe:Mn Single crystals. *Phys. Stat. Sol (b)*, 1984, v.121, N2, p.k 195-k199
- [4]. Гнатенко Ю.П., Ковалюк З.Д., Скубенко П.А. Краевая люминесценция кристаллов GaSe, легированных примесями группы железа. – *УФЖ*, 1982, т.27, №6, с.838-842
- [5]. Tagiev B.G., Niftiev G.M., Bashirov S.M. Injection and thermodepolarisation currents in GaSe: Co single crystals *Sol. State commun.*, 1984, v.7, N3, p.689-691
- [6]. А.Ш.Абдинов, М.Г.Алиев, Н.М.Мехтиев, А.Г.Кязым-заде Инжекция электронов и электронные уровни в высокоомных монокристаллах сульфида галлия. – *ФТП*, 1975, т.9, №7, с.1429-1431
- [7]. Manfredotti C., C. De Blasi, S.Galassini, G.Micocci, J. Ruggero and A.Tepore Hall effect in p-type GaS.*Sol.St.commun.*, 1976, v.19, N4, p.339-342
- [8]. C.De Blassi, S.Galassini, G. Micocci, A.Tepore, and C.Manfredotti *Phys. Stat. Sol(a)*, 58, 1980, v.58, N2, p.609-613
- [9]. Тагиев Б.Г., Нифтиев Г.М., Абушов С.А. Уровни прилипания и рекомбинации в монокристаллах GaS:Re – *ФТП*, 1985, т.19, №1, с.173
- [10]. Тагиев Б.Г. Неравновесные электронные процессы в соединениях типа  $A^{III}B^{VI}$ . – Док. дисс. физ.-мат. Наук.-Баку, 1977, 271с.
- [11]. Ламберт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах.- М.Мир, 1963,.16с.
- [12]. Литовченко П.Г., Устьянов В.М. Сб.Актуальные вопросы физики полупроводниковых приборов, 1969, 153с.
- [13]. Hoogenraten W. Electron traps in ZnS phosphors *Philleps Res. Rep.*, 1958, V.13, N6, p.515-693
- [14]. Golbreth H., Hoffmann D. Spectroscopy of traps by fractional dlow trcnique. *J. Phus. Chem. Sol.*, 1966, V.27, n3, p.509-522
- [15]. Golbreth H., Helcovsky H., Hoffmann D. Eine apparature fur automatisierte messung fractionierter dlow kurven. *Z. angew Phys. Soc.*, 1948,V.60, Pt.6, N342, p.574-590
- [16]. Бордовский Г.А. Термостимулированные токи как метод определения параметров ловушек.Сб.фотопроводящие окислы свинца.- Л., 1976с.87-110.
- [17]. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках.-М: Физматгиз, 1963, 496с
- [18]. Лушик У.Б. К теории термического высвечивания.-Докл.АН СССР.сер.физ., 1955, т.101, №4, с.641-644.
- [19]. Simmons J.G., Teylov G.W., High field isothermal currents on thermally stimulated in insulators having discratre trapping levels. *Phys. Rev.B.*, 1972, V.5, N4, p.1619-1628.
- [20]. 92.Пяста Я.А. К теории кривых термостимулированного возбуждения. *Микроэлектроника*, 1974, т.3, №2, с.178-180, 96(2)
- [21]. De Blasi C., Galassinis S., Micocci C., Tepore A., and Minafra C. Hole centres in n-GaS. *Phys Stat. Sol(a)*, 1980, v.58, N2, p.609-613
- [22]. Мушинский В.П.,Караман М.И.Оптические свойства халькогенидов галлия и индия. Кишинев: Штиинца, 1973,114с.
- [23]. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев: Накова думкаЮ 1981, 264с.
- [24]. Роуз А. Основы теории фотопроводимости.-М.: Мир, 1966, 192с.
- [25]. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. –М.: ИИА, 1962, 526с.
- [26]. Mersier A., Mooser E., Vatchovsky J.P., Near adge absorption and luminescence of GaS and mixed crystals. *J. Luminescence*, 1973, N7, p.241-266
- [27]. Serizava H., Savaki V., Nishina V. Politipes and exitonin in GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> mixed crystals. *J.Phus. Soc. Jap.*, 1980, V.48, N2, p.490-495
- [28]. Bule R.H., Lind E.L. Photoconductirity in Gallium Sulpho-Selenide Solid Solition. *Phys. Rev.*, 1960,V.119, N5, p.1535-1537.
- [29]. Бельский Г.Л., Годжаев М.О., Салаев Э.Ю. Непрямые экситоны в сульфиды галлия.- Письма в ЖЭТФ. 1977, т.26, №5, с.385-388
- [30]. Мушинский В.П., Караман М.И., Фотоэлектрические и люминесцентные свойства халькогенидов галлия и индия.- Кишинев, 1975, 79ст.
- [31]. Зайнабдинов С., Бахадырханов М.К., Ташабаев А.Т. Некоторые особенности глубоких уровней различной природы в кремнии. Сб.: Глубокие уровни в полупроводниках.- Ташкент, 1981, с.21-23
- [32]. Юнусов М.С. Природа глубоких примесных центров, создаваемых атомами группы платины в кремнии. Сб.: Глубокие уровни в полуроводниках.- Ташкент, 1981, с.45-51.