



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

7 - 9
Iyun
June 2005
Июнь

səhifə
page 780-783
str.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ВХОЖДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ Ln^{3+} И ИХ ВЛИЯНИЕ НА АНИЗОТРОПИЮ КРИСТАЛЛОВ $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$

ТАГИЕВ Б.Г., АЙДАЕВ Ф.Ш.

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана

E-mail: azepl@physics.ab.az

Исследования были проведены с целью установления местонахождения и механизма возбуждения Ln^{3+} при фото- и электровозбуждении. Установлено, что в зависимости от ионного радиуса примеси, введенные в решетку селенида галлия, могут находиться в двух положениях, и электрические свойства образцов будут определяться их окружением.

Кристаллы GaS и GaSe принадлежат к гексагональной сингонии. Пространственная группа симметрии β -GaS – D_{6h} , ϵ -GaSe – D'_{3h} [1]. При 77K ширина запрещенной зоны β -GaS составляет 2,59 эВ, а ϵ -GaSe – 2,125эВ. Поэтому в принципе можно получить в легированных кристаллах люминесценцию примесных ионов, метастабильные уровни которых лежат ниже указанных границ, например, трехзарядных ионов неодима, гольмия и тулия, что и изучено в данной работе

Исследование люминесцентных и магнитных свойств монокристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Ln}$, показало, что редкоземельные элементы в этих кристаллах находятся в трехвалентном состоянии.

Ионный радиус трехвалентного РЗЭ существенно превышает (25%) соответствующий радиус галлия. Кроме того, РЗЭ в халькогенидах легко могут изменять координацию от шести до девяти [2-4]. Следовательно, РЗЭ не может замещать галлий, поскольку его связи в GaSe образуют тетраэдрическую конфигурацию.

В данной работе представлены результаты исследований электрических и люминесцентных свойств кристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Ln}$. Исследования были проведены с целью установления местонахождения и механизма возбуждения Ln^{3+} при фото- и электровозбуждении. На рис.1 показана температурная зависимость электропроводности монокристаллов GaSe с большой концентрацией тулия. На рис.2,3 представлены вольтамперные характеристики кристаллов $\text{GaS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}:\text{Nd}$ ($2 \cdot 10^{18}$

см^3) при различных температурах и их спектр фотолюминесценции при температуре 77 К.

Дифференцирование вольтамперных характеристик и определение фактора захвата показало, что механизм токопрохождения в указанных кристаллах обусловлен двойной инжекцией. Сравнение внутрицентровых переходов Nd^{3+} в $\text{GaS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}:\text{Nd}$ ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^3$) со спектрами излучения Nd^{3+} в GaS и GaSe показало неоднородное уширение линий излучения Nd^{3+} в твердых растворах, что связано с нарушением кристаллической упорядоченности в них.

Видно, что в монокристаллах селенида галлия с ростом температуры (в области температур 235 ÷ 297 К) обнаруживается уменьшение темнового (отрицательная проводимость). Следует отметить, что уменьшение темнового тока не зависит от типа РЗ примесей, а определяется их концентрацией в GaSe. Аномальная температурная зависимость темновой проводимости наблюдалась в моно- и поликристаллах CdS и компенсированных высокоомных ($\rho = 10^{10} \div 10^{11} \text{ Ом см}$) монокристаллах GaSe [5]. Отрицательная проводимость связана с наличием макроскопических барьеров, образующихся при переходе электронов из низкоомного в высокоомный участок кристалла.

Видно, что в монокристаллах селенида галлия с ростом температуры (в области температур 235 ÷ 297 К) обнаруживается уменьшение темнового (отрицательная проводимость). Следует отметить, что уменьшение темнового тока не зависит от типа РЗ примесей, а определяется их концентрацией в GaSe. Аномальная температурная зависимость темновой проводимости наблюдалась в моно- и поликристаллах

CdS и компенсированных высокоомных ($\rho=10^{10} \div 10^{11}$ Ом·см) монокристаллах GaSe [5]. Отрицательная проводимость связана с наличием макроскопических барьеров, образующихся при переходе электронов из низкоомного в высокоомный участок кристалла.

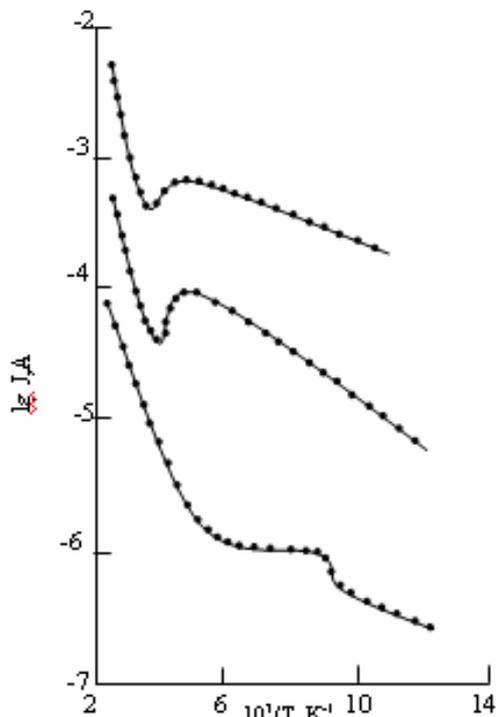


Рис. 1 Температурная зависимость темного тока в монокристаллах селенида галлия, легированных галлием ($3,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при разных напряжениях (В): 1 – 0,02; 2 – 0,2; 3 – 1,4.

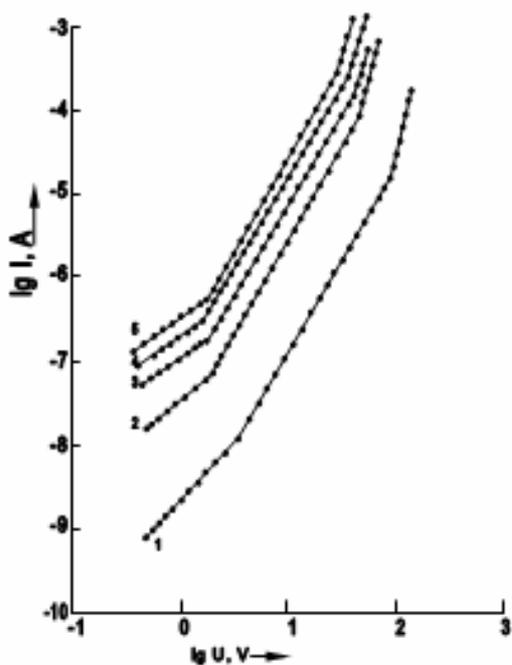


Рис.2 Вольтамперные характеристики кристаллов $\text{GaS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}:\text{Nd}$ ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при различных температурах (К): 1-128, 2-293, 3-310, 4-333, 5-358.

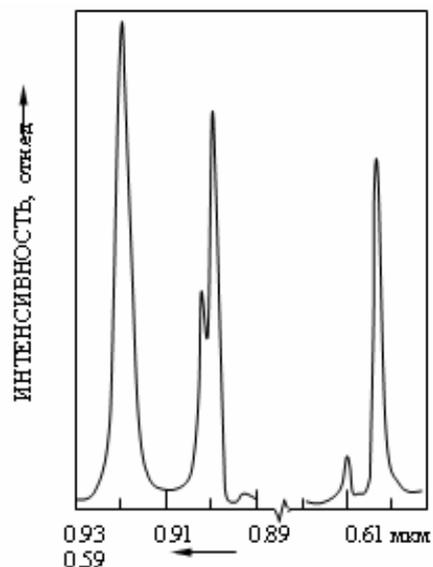


Рис. 3 Спектр люминесценции кристаллов $\text{GaS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}:\text{Nd}$ ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при температуре 77 К

Аномальная температурная зависимость темного тока в GaSe:Sn имеет место в области низких температур ($190 \div 200\text{K}$) и полностью исчезает после длительной термообработки (150 час), а в GaSe:РЗЭ она обнаруживается в области высоких температур и не исчезает при длительной термообработке.

В ряде работ [5], посвященных исследованиям фотоэлектрических свойств селенида галлия, легированного оловом и хлором, показано, что примеси, замещающие в решетке галлий и селен, соответственно создают в запрещенной зоне полупроводника донорные уровни. Добавление РЗЭ в GaSe приводит к неоднородному легированию образца (об этом свидетельствует также вольтфарадные характеристики диодов Шоттки р-GaSe: РЗЭ) [6]. Внедрение другой фазы Ln_2Se_3 между слоями и неэквивалентные центры создают низкоомную и высокоомную области образца, ответственные за аномальную температурную зависимость темного тока.

С целью точного определения местоположения РЗЭ в GaSe были проведены дополнительные эксперименты по анизотропии электропроводности монокристаллов селенида галлия с примесями олова, тулия и кадмия. Выбор этих примесей обусловлен следующими обстоятельствами: во-первых, их ионные радиусы разные и при переходе от олова к кадмию растут ($0,71; 0,95; 0,97 \text{ \AA}$), во-вторых, в решетке селенида галлия имеются два положения, которые данные примеси могут занимать (тетраэдрические с замещением вакансии галлия и октаэдрические между слоями) соответственно ионным радиусам и, в третьих, ионы Тм в решетке селенида галлия находятся в трехвалентном состоянии.

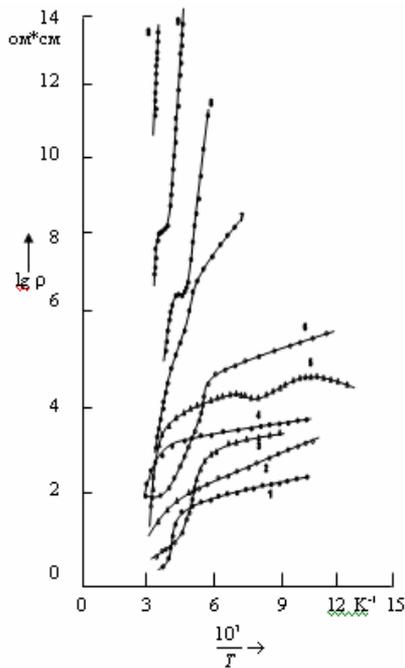


Рис. 4 Температурные зависимости электропроводности монокристаллов селенида галлия, легированных различными примесями: 1- $0,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ Tm (\perp C), 2-0,1 ат.% Cd (\perp C), 3- $4,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ Tm(\perp C), 4- $0,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ Tm (\parallel C), 5- $4,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ Tm (\parallel C), 6-0,1 ат.% Cd (\parallel C), 7- нелегированный GaSe (\perp C), 8-0,01 ат.% Sn (\perp C), 9-0,1 ат.% Sn (\perp C), 10-0,5 ат.% Sn (\perp C)

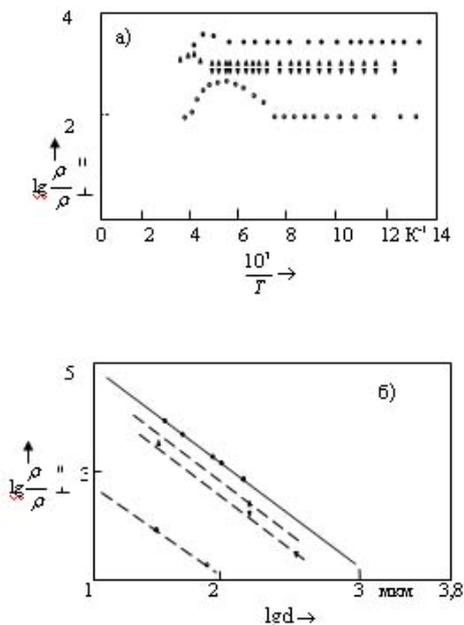


Рис.5 Температурная (а) и толщинная (б) зависимости анизотропии электропроводности монокристаллов селенида галлия, легированного различными примесями (сплошная линия для нелегированного GaSe •- 0,1 ат% Sn, Δ - $0,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (Tm $^{3+}$), ∇ - 0,1 ат% Cd, о - $4,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (Tm $^{3+}$)

Что же касается примесей кадмия в селениде галлия, то, замещая катионы, они должны быть акцепторами, и проводимость образцов должна расти.

На рис.4 показаны температурные зависимости удельного сопротивления образцов селенида галлия, легированных примесями олова, тулия и кадмия. Как видно из рисунков, с ростом уровня легирования оловом удельное сопротивление образцов селенида галлия растет, а кадмием и тулием - уменьшается. Кроме того, для образцов GaSe с ростом удельного сопротивления при увеличении уровня легирования одновременно растет и энергия активации проводимости от 0,4 до 1,0 эВ, что свидетельствует об удалении уровня Ферми от потолка валентной зоны из-за заполнения акцепторных уровней электронами. Последнее связано с образованием донорных уровней при замещении в решетке галлия оловом и компенсацией основных примесей.

В случае легирования селенида галлия кадмием и тулием удельное сопротивление и энергия активации проводимости уменьшается относительно "чистого" образца.

Измерение температурной зависимости анизотропии электропроводности образцов селенида галлия, легированного примесями олова, кадмия и тулия, показали, что величина анизотропии и ее температурные зависимости претерпевают существенное изменение в случае примесей кадмия и тулия (рис. 5а). Анизотропия электропроводности образцов, легированных оловом, совпадает с нелегированными (рис. 5б). Для легированного кадмием и тулием GaSe проводимость в обоих направлениях растет, а для образцов, легированных оловом, наблюдается обратная картина. Но в отличие от примесей олова в случае легирования кадмием и тулием проводимость образцов в параллельном направлении оси С изменяется сильнее, чем в перпендикулярном. Подобное же изменение температурной зависимости удельного сопротивления было обнаружено при интеркалировании GaSe большими молекулами. На наш взгляд, сильное изменение удельного сопротивления происходит из-за того, что примеси Tm и Cd в решетке, занимая октаэдрические пустоты в межслойном пространстве, входят в связь с атомами Se, меняя его электропроводность в параллельном оси С направлении.

На основании структурных данных [6] можно заключить, что удобным местом для ионов тулия в решетке GaSe являются октаэдрические окружения в межслойном пространстве. Дело в том, что ионный радиус ионов тулия больше, чем у галлия, и вероятность замещения их мала. Также должны вести себя атомы кадмия в решетке селенида галлия.

Таким образом, заключаем, что в зависимости от ионного радиуса примеси, введенные в решетку селенида галлия, могут находиться в двух положениях, и электрические свойства образцов будут определяться их окружением.

-
- [1]. Виноградов М.С., Борщак В.А., Игнатов А.В. Аномальная зависимость темного тока в селениде галлия. Физика и техника полупроводников " 1981, 15, №10, с.2081-2083.
- [2]. Brown M.R., Roots R.G. and Shand W.A. Energy Levels of Er^{3+} in $CdIn_2S_4$. "J.Phys.C. Solid St.Phys", 1970, v.3, p.1323-1328.
- [3]. Brown M.R., Martin M.D. and Shand W.A The environment around Yb^{3+} in $CdIn_2S_4$."J. Solid St.Phys.", 1970, v.3, p.1329-1334.
- [4]. Brown M.R., and Shand W.A. The Excitation Mechanisms of Rare Earth Emission in the Thioindates. "J.Phys.C:Solid St.Phys." 1971, v.4, №1, p.83-92
- [5]. Tichard H. Bube and Edward L.Lind. Photoconductivity of Gallium Selenide Crystals. "Phys.Rev", 1959, v.115, 5, p.1159-1164.
- [6]. Айдаев Ф.Ш. Неравновесные электронные процессы в легированных редкоземельными элементами полупроводниках GaS и GaSe. Дис. на соиск. учен. степ. канд. физ. мат. наук. Баку. 1986