

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ С УЧЕТОМ ЭКРАНИРОВАНИЯ

А.М. ПАШАЕВ<sup>1</sup>, Б.Г. ТАГИЕВ<sup>1,2</sup>, О.Б. ТАГИЕВ<sup>2,3</sup>, Р.Ф. МЕХТИЕВ<sup>4</sup>, И.З. САДЫХОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальная академия авиации, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>3</sup> Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан

<sup>4</sup> Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

[bahadur34@mail.ru](mailto:bahadur34@mail.ru)

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Слоистые полупроводники GaSe, GaTe и их твердые растворы обладают р-типом проводимости, в них концентрация акцепторов порядка  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Легирование этих полупроводников, примесями IV группы таблицы Менделеева, например Si, Ge, Sn и другими, приводит к компенсации акцепторных уровней, что способствует увеличению их удельного сопротивления от  $10^2$  до  $10^{10} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  и кратности фото чувствительности в интервале 2 - 5, ( $R_d/R_l=10^2 - 10^5$ , где  $R_d$  и  $R_l$  темновые и световые сопротивления, соответственно) [1-6].

В высокоомных полупроводниках, какими являются компенсированные слоистые кристаллы GaSe, GaTe и их твердые растворы  $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , экспериментальные исследования концентраций носителей тока и их подвижности на основе эффекта Холла сопровождаются затруднениями при изготовлении образцов для измерения эффекта Холла поперек слоев.

В [7-10] показано, что когда в высокоомных полупроводниках наблюдается эффект Пула-Френкеля (ЭПФ) появляется возможность оценить концентрацию этих носителей тока с учетом экранирования ловушечных уровней свободными носителями тока [10-13].

В настоящей работе приводятся результаты исследования электропроводности вышеуказанных кристаллов в сильных электрических полях с учетом экранирования.

### 2. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$ И ИЗМЕРЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Монокристаллы халькогенидов галлия типа GaSe, были выращены по видоизмененному методу Бриджмена медленным охлаждением слитка при постоянном градиенте температуры. Исходными веществами служили селен марки В-5 (99.99999%) галлий и теллур марки В-3 (99.999%). Синтез соединений GaSe, GaTe,  $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$  ( $x=1.00; 0.95; 0.90; 0.80; 0.70; 0.30; 0.20; 0.10; 0$ ) и выращивание монокристаллов проведены в откаченных до  $10^{-4} \text{ mm Hg}$  остроконечных кварцевых ампулах.

Полученные кристаллы исследовались рентгенографически с целью проверки их монокристалличности. На основании Лауэграмм установлена монокристалличность вышеуказанных кристаллов и вычислены параметры их решеток. Анализ дифрактограмм, полученных от поликристаллических образцов  $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$  показывает, что твердые растворы со стороны GaTe сохраняют симметрию моноклинной, а со стороны GaSe гексагональной решетки. Полученные монокристаллы были оптически однородными, высокоомными (порядка  $10^4 - 10^{10} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ) фоточувствительными и имели форму цилиндра высотой 80 mm и диаметром до 20 mm [14].

Анализ условий, исключающих заметное нагревание образцов в процессе измерения в области сильных полей, показал, что для образцов халькогенидов галлия с удельным сопротивлением меньше  $10^3 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  при длительностях импульсов до 10  $\mu\text{s}$  и частоте повторения импульсов 50 Hz тепловыми эффектами можно пренебречь.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.

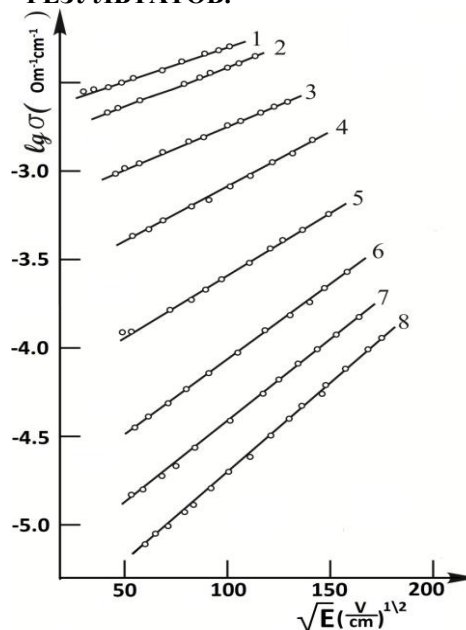


Рис. 1 Зависимость электропроводности  $\sigma(\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$  монокристалла  $\text{GaSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$  от напряженности электрического поля при различных температурах (Т,К): 1 - 250, 2 - 230, 3 - 195, 4 - 174, 5 - 154, 6 - 134, 7 - 118, 8 - 103.

На рис.1 переставлены результаты измерения электропроводности монокристаллов твердых растворов GaSe<sub>0.1</sub>Te<sub>0.9</sub> в зависимости от электрического поля при различных температурах (103-250К). Видно что, между  $I_g \sigma$  и  $\sqrt{E}$  существует линейная зависимость. Результаты хорошо описываются теорией термоэлектронной ионизации Я.И.Френкеля [7-16]:

$$\sigma = \sigma(0)e^{\beta\sqrt{E}} \quad (1),$$

где  $\sigma(0)$  электропроводность в области электрических полей, в которых закон Ома выполняется. В (4)

$$\beta = \frac{\sqrt{e^3}}{KT\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (2),$$

называемый коэффициентом Френкеля. Из (2) видно, что  $\beta$  связано с природой полупроводника и диэлектрика, т.е. с диэлектрической проницаемостью, а также с температурой.

В координатах  $\beta = f(\frac{1}{T})$  существует линейная зависимость между  $\beta$  и  $\frac{10^3}{T}$  (рис.2) и экстраполяция этой зависимости к  $\frac{10^3}{T} = 0$  проходит через начало координат. Угловым коэффициентом прямой  $\beta = f(\frac{1}{T})$  позволяет определить диэлектрическую проницаемость полупроводника и диэлектрика, связанную с электронной частью поляризации ( $n^2 = \epsilon$ ). Используя формулу (2) для электронной части диэлектрической проницаемости GaSe и GaTe найдены величины вдоль слоев  $\epsilon^{\parallel} = 10$ , поперек слоев  $\epsilon^{\perp} = 10$  для GaSe и для GaTe  $\epsilon^{\parallel} = 7$  и  $\epsilon^{\perp} = 6$  соответственно.

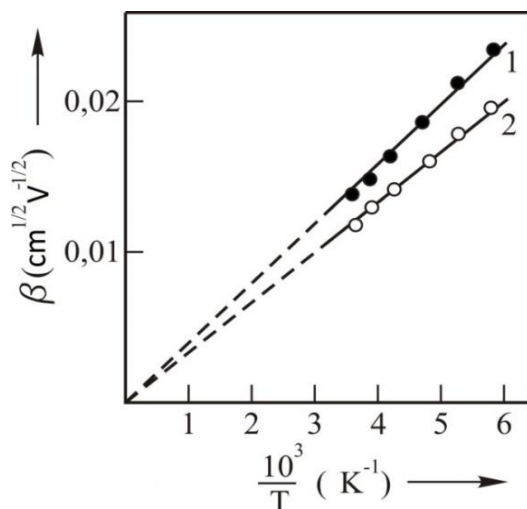


Рис. 2 Температурная зависимость коэффициента  $\beta$  Френкеля: 1- «чистый» GaSe, 2- легированный оловом GaSe.

При определении  $\epsilon$  по экспериментальном данном, используя формулу (2) необходимо учесть следующей факт.

В соответствии с теории Максвелла с  $\sqrt{\epsilon\mu}$  :ть распространения света  $v$  в среде с коэффициентом абсолютного показателя преломления  $n$  определяется формулой:  $V=c/n$ , где  $c$  скорость света в вакууме,  $n=V$  классической электромагнитной теории показатель преломления считается посянной, определяемой значениями  $\epsilon$  и  $\mu$  для исследуемой среды [22,23]. Для вакуума  $\epsilon=\mu=1$  и поэтому  $v=c$ . При определении по формуле  $n = \sqrt{\epsilon\mu}$  существует ограничение, которое обусловлено частотный зависимости  $n$  или  $\epsilon$  ( $n^2=\epsilon$ ). В большинство веществах, на пример, в воде, метиловым спирте и других наблюдается сильное расхождение между измеренным  $n_{изм}$  и  $n_{выч}$  в названных веществах связано в них значительными дипольными моментами. В теории поляризуемости [22,23] электронная, ионная и ориентационная (дипольная) поляризации происходят в течение  $10^{-15}$ ,  $10^{-10}$ , и  $10^{-13}$  секунды, соответственно [22,23]. Очевидно, что в высокочастотных полях ( $\approx 10^{14}$  Hz) показатель преломления будет определяться электронными колебаниями. Поэтому расхождения между величинами коэффициента преломления  $n_{изм}$  и  $n_{выч}$  возникает тогда, когда измерения  $n$  или  $\epsilon$  выполняются на малых частотах и при этом проявляются все три механизмы. Естественно, что при малых частотах  $n$  много больше показателя преломление для видимой части спектра.

Рис.1. показывает, что качественное соответствие экспериментальных данных в формуле (1), имеет место при полях больше? чем  $10^3$  V/cm. Однако из формулы (1) следует, что электропроводность  $\sigma$  с ростом электрического поля постепенно увеличивается.

Расхождение между экспериментом и теорией ЭПФ устранено Губановым [11]. В этой работе изменение полной потенциальной энергии электрона в направлении вдоль поля дается следующей формулой:

$$U = -\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon r} e^{-\frac{r}{r_0}} - eEr \quad (3)$$

Константа экранирования  $r_0$  определяется из формулы Дебая – Хюккеля

$$r_0 = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\epsilon_0 \epsilon kT}} \quad (4),$$

где  $n$  - концентрация носителей тока в сильном электрическом поле,  $e$  - заряд электрона,  $k$  - коэффициент Больцмана,  $T$  - термодинамическая температура,  $r$  - расстояние электрона от ядра,  $\epsilon_0$  - электрическая постоянная,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость. С учетом экранирования Губановым получено выражение для  $\sigma$  в зависимости от электрического поля  $E$ :

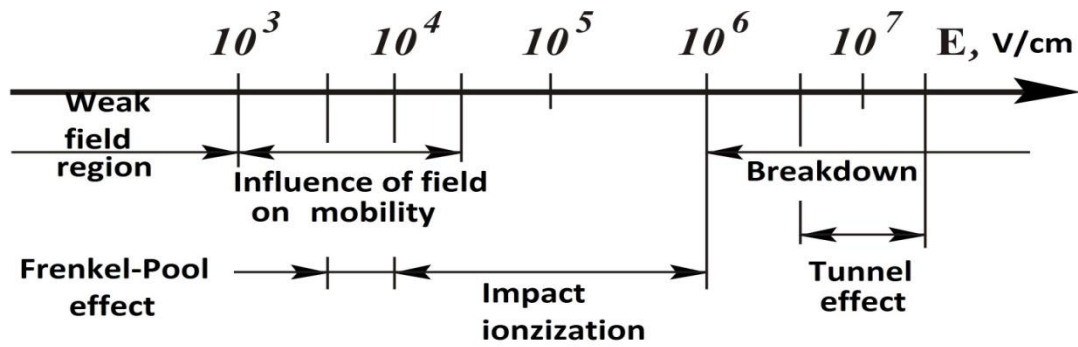


Рис. 3 Области электрических полей, в которых появляется различные механизмы изменение концентрации носителей тока.

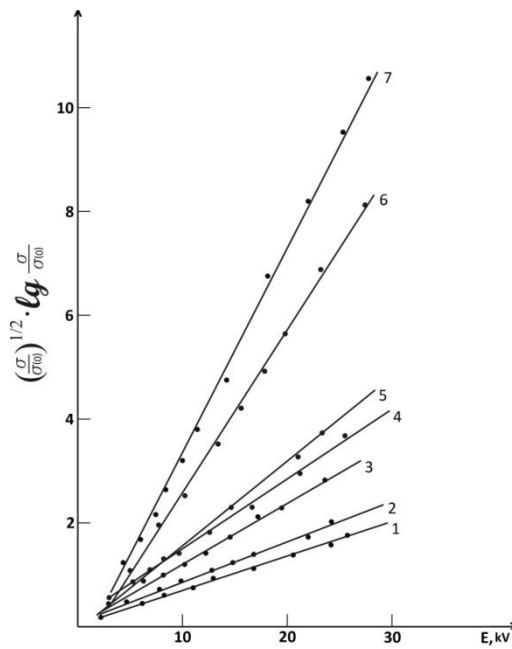


Рис. 4 Зависимость  $(\frac{\sigma}{\sigma(0)})^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)}$  от электрического поля  $E(\frac{V}{cm})$  при различных температурах (Т,К) : 1 - 250, 2 - 230, 3 - 195, 4 - 174, 5 - 154, 6 - 134, 7 - 103.

Параметры исследованных материалов

Материал	Концентрация носителей тока, $cm^{-3}$	Подвижность носителей тока, $cm^2/V \cdot s$	Энергия активации ловушек, eV	Концентрация ловушек $N_t$ , $cm^{-3}$	Длина свободного пробега электрона, cm	$\epsilon = n^2$
GaSe	$4 \cdot 10^{14}$	25	0.12–0.54	$5 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-6}$	8
GaTe	$5 \cdot 10^{13}$	50	0.12–0.54	$2 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{-6}$	6
Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{10}$	10	0.12–0.54	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{-7}$	10
Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{10}$	10	0.12–0.54	$6 \cdot 10^{13}$	$10^{-6}$	7
EuGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^9$	2	0.12–0.54	$3.7 \cdot 10^{14}$	$10^{-7}$	8

Эффект экранирования учтен для других халькогенидных полупроводников и результаты представлены в таблице.

$$\sigma = \sigma(0)e^{\alpha \frac{eE_0}{kT}} \quad (5)$$

где

$$\sigma(0) = \sigma_0 e^{-\frac{E_t}{kT}} \quad (6)$$

$\sigma_0$  - электропроводность полупроводника или диэлектрика при  $\frac{10^3}{T} = 0$ ,  $E_t$  - энергия активации ловушек,  $\alpha$  - величина порядка единицы [8-13].

Как видно из (4), в случае экранирования, концентрация носителя тока  $n$  зависит от величины электрического поля  $E$ , поэтому радиус экранирования  $r_0$  уменьшается с ростом  $E$ . Это приводит к усложнению зависимости  $\sigma$  от  $E$ . Принимая во внимание что,  $\sigma = en\mu$  и  $\sigma(0) = en(0)\mu(0)$ , которые учтены в (8), и получаем зависимость

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)} = E \sqrt{\frac{\epsilon}{4\pi n(0)kT}} \quad (7)$$

Согласно выражению для электропроводности  $\sigma = en\mu$  (где  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  кулон - заряд электрона,  $n$  [см<sup>-3</sup>] - концентрация электронов, а

$\mu \left(\frac{cm^2}{V \cdot s}\right)$  - подвижность носителей тока). Из

выражения для  $\sigma$  следует, что зависимость  $n$  и  $\mu$  от величины электрического поля  $E$  [V/cm] свидетельствуют об отклонения от закона Ома ( $I=V/R$ ). В полупроводниках в области сильных электрических полей, когда добавочная скорость  $\Delta V$  на длине свободного пробега становится сравнимой со скоростью теплового движения электрона (дырки), наблюдается отклонение от закона Ома [17-19]. Вопросы, связанные с зависимостью подвижности от электрического поля, результатом которой является наблюдение в полупроводниках тепловых и горячих носителей тока хорошо описаны в известных книгах [20-25]. В полупроводниках, в которых подвижность

носителей тока примерно равна  $10 - 50 \frac{cm^2}{V \cdot s}$  эффекты, связанные с горячими носителями тока пренебрежимо малы [21]. В слоистых полупроводниках типа GaSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> существенного

изменения подвижности в области  $10^3 - 10^5$  V/cm с ростом электрического поля не наблюдается [21]. Показано, что в слоистых полупроводниках типа GaSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> с ростом электрического поля увеличение  $n$  связано термополевым эффектом Френкеля [7]. Область электрических полей, в которых этот эффект, а также другие механизмы проявляются, демонстрируется схемой, представленной на рис.5 [20]. Термополевым эффектом Френкеля в первую очередь имеет место для центров с кулоновским потенциалом взаимодействия с электроном. На возможность дефектообразования в полупроводниках за счет термополевого эффекта Френкеля указано в [26, 27].

Выше было отмечено, что в области электрических полей  $10^3 - 10^5$  V/cm подвижность носителей тока  $\mu$  почти не зависит от электрического поля и нами принято равенство  $\mu = \mu(0)$ .

В (10) входит  $n(0)$ , которая не зависит от  $E$ . Отсюда следует, что используя формулу (10) по экспериментальным данным представленным на рис.1, можно по термополевному эффекту Френкеля определить концентрацию  $n(0)$  в омической области проводимости. Экспериментальные данные представленные на рис.3, перестроены в координатах

$\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)} = f(E)$  и зависимость этой

величины от  $E$  представлена на рис.4. Видно, что в интервале температур 108-250 К зависимость

$\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)}$  от  $E$  хорошо укладывается на

прямую. Рис.4 показывает, что наклоны "а" в

линейных зависимостях  $\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)}$  от  $E$  с

понижением температуры увеличиваются. Из экспериментальных данных определяется "а" (рис.4) по которому при разных температурах были вычислены концентрации  $n(0)$  в области выполнения закона Ома. Анализ этих величин дают  $n(0) = (3 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{15})$  см<sup>-3</sup>. Эти данные согласуются с результатами исследований эффекта Холла в слоистых кристаллах GaSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> [28-30].

[1] J. Pellicer-Porres, F.J. Manjon, A.A. Segure and V. Munoz. Phys Rev. B 60, 8871 (1999).  
 [2] И.М. Будзуляк, И.И. Григорчак, Б.К. Остафийчук, Л.С. Яблонь. Журнал технической физики, 72, 41 (2002).  
 [3] Э.Ю. Салаев, И.Р. Нуриев, В.Я. Данчев, А.М. Назаров, Н.В. Фараджев, М.Б. Гаджиев. Азербайджанский Физический Журнал, 13,124 (2007).

[4] Э.Ю. Салаев, И.Р. Нуриев, В.Я. Данчев, А.М. Назаров, Н.В. Фараджев, М.Б. Гаджиев. Азербайджанский Физический Журнал, 14, 61 (2008).  
 [5] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. Письма в ЖТФ, 33, 60 (2007).  
 [6] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, С.Ю. Саркисов. ФТП, 44, 1194 (2010).  
 [7] J.I. Frenkel. Phys. Rev. 54, 647 (1938).

- [8] *A.A. Березин, В.К. Зайцев, М.М. Казаник, Н. Ткаленко.* ФТТ, 14, 2813 (1972).
- [9] *L. Hrivnak.* Phys.stat. sol. (a), 36, 5519 (1976).
- [10] *А. Фельц.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, Москва и Издательство «Мир» с 469-475 (1986).
- [11] *А.И. Губанов.* ЖТЭФ, 24, 308 (1954).
- [12] *В.В. Горбачев, В.Б. Квасков.* Известия вузов. Физика, 2, 108 (1970).
- [13] *Ю.К. Шалабутов.* Введение в физику полупроводников. «Наука», Ленинград с.153-160 (1964).
- [14] *Б.Г. Тагиев, Г.Ш. Гасанов, Г.М. Мамедов.* Известия Академии Наук Азербайджанской ССР. 1, 19 (1975).
- [15] *Hossein Mahmoudi Chenari, Hassan Sedghi, Mohammad Talebian, Mir Maqsoud Golzan, Ali Hassanzadeh.* Journal of Nanomaterials. Article ID 190391, 4 pages (2011).
- [16] *В. Я. Дегода, Г.П. Подуст.* Физика и техника полупроводников, 48, 3, 289 (2014).
- [17] *Ф. Блатт.* Теория подвижности электронов в твердых телах. Москва, «Мир», (1986).
- [18] *А.Ф. Иоффе.* Физика полупроводников, с.103-107 (1957)
- [19] *Р. Смит.* Полупроводники, Москва “Мир” с.423-433 (1982).
- [20] *В.И. Фистуль.* Введение в физику полупроводников. Москва «Высшая школа», с. 196-205 (1984).
- [21] *А.К. Jonscher.* Solid State Physic (phys.c), 3, 4159 (1970).
- [22] *Ч. Куммель.* Введение в физику твердого тела. М.Физматгиз, 185÷204с (1963).
- [23] *Н.И. Калитеевский.* Волновая оптика, Москва «Высшая школа», 34-42с (1978).
- [24] *Э. Конуэлл.* Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях. Москва (1970).
- [25] *В. Денис, Ю. Пожела.* Горячие электроны. Вильнюс: Минтис (1971).
- [26] *С.В. Булярской, В.И. Фистуль.* Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. Москва, Наука, физматлит, с.25-31 (1997).
- [27] *В.И. Фистуль.* Атомы легирующие примеси в полупроводниках. Москва. Физматлит, с. 241-247 (2004).
- [28] *Mindor, G. Ottaviani, C.Canali.* J.Phys. Chem.Solids, 37, 417 (1976).
- [29] *C. Manfredotti, A.M. Mancini, R. Murri, A. Rizzo, L. Vasenelli.* IL Nuova Cimento, 398, 257 (1977).
- [30] *C. Tatsugama, S. Ichimura.* IL Nuova Cimento, 38B, 352 (1977 )