

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА И СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ

Б.Г.ТАГИЕВ, Ф.Ш.АЙДАЕВ

*Институт физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33*

На основе химико-спектрального анализа, измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости и расчетов по редкоземельным элементам и их фторидам установлено количество неконтролируемых и технологических примесей исходных материалов и кварцевой ампулы, которые входят в состав полученных монокристаллов и в значительной степени влияют на их электрические характеристики.

Исследованы неактивированные и активированные редкоземельными элементами монокристаллы, полученные в одинаковом режиме. Выращивание производилось по методу Бриджмена. Компоненты для материалов были взяты следующих марок: Ga(6-a-99,9999), ОСЧ 16-5), Se(ОСЧ 17-3). Примесь вводилась во время синтеза, и ее концентрация в расплаве варьировалась в пределах (0,01 ÷ 1)ат.%. Она вводилась в виде металла, Ln₂S₃(Se₃) или LnF₃ (Порошки Ln³⁺ имели следующие цвета: TmF₃ – белый, PrF₃ – черный, NdF₃ – сиреневый, ErF₃ – розовый.). Учитывая высокую чувствительность монокристаллов к примесям, требовалось проводить подробные анализы компонентов состава шихты до синтеза и монокристаллов после выращивания (таблица 1 ÷ 3).

Содержание примесей фторидов редкоземельных элементов во фториде соответствующего элемента рассчитывалось по формуле

$$C_{\text{ф}} = C_0 K, \quad (1)$$

где $C_{\text{ф}}$ – массовая доля фторида примесного редкоземельного элемента во фториде РЗЭ (в процентах), C_0 – массовая доля окиси примесного редкоземельного элемента, полученного по анализу РЗЭ (в процентах), K (представляется заводом для всех редкоземельных элементов) – пересчетный коэффициент окиси примесного элемента к результату фторида примесного элемента во фториде, соответствующего РЗЭ.

Таблица 1.

Массовая доля примесей в фторидах РЗЭ.

Наименование фторида	Массовая доля примеси РЗЭ в виде фторидов, $\times 10^{-3}\%$												
	Ln	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ln F₃		3	1	1	1				1		1		
Ce F ₃			1	1	1				1		1		
Gd F ₃					0,5	0,5		0,5					
Nd F₃	1	1	1		1				0,5		0,5		
Dy F ₃								50		5	5		
Yb F ₃											1	1	
Pr F ₃	10	50		100									
Sm F ₃				3		3	3						
Tb F ₃							3		3				
Ho F ₃									3		3		
Er F ₃									1	1		1	1
Tm F ₃											1		1
Eu F ₃		5		5	5		5						

Таблица 1. (продолжение Таблицы 1)

Наимен. фторида	Массовая доля примеси, $\times 10^{-3}\%$										
	Lu	Y	Fe	Cu	O	Si	Mn	Co	Ni	Ti	Cr
La F ₃			0,5	0,05	50	1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Ce F ₃			0,5	0,05	50	1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Gd F ₃		0,5	0,5	0,05	50	1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Nd F ₃			0,5	0,05	50	1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Dy F ₃		5	0,5	0,1	50	5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Yb F ₃	1		0,5	0,05	50	1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Pr F ₃			1	1	50	5	5	5	5	5	5
Sm F ₃			0,5	0,5	50	5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tb F ₃		3	1	1	50	5	5	5	5	5	5
Ho F ₃		3	0,5	0,5	50	1	1	1	1	1	1
Er F ₃		1	5	5	50	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
TmF ₃			0,5	0,5	50	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
EuF ₃			1	0,5	50	5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Технология получения фторидов РЗМ обеспечивает получение более чистых по большинству примесей продуктов, что указано в Таблице 1. Настоящие данные установлены в соответствии с возможностями существующих методов анализов.

Химико-спектральным анализом была определена концентрация редкоземельного элемента для всех полученных составов. Она находилась в пределах $(5,0 \cdot 10^{16} \div 7,0 \cdot 10^{18}) \text{см}^{-3}$.

Таблица 2.

Количество редкоземельных примесей в легированных
монокристаллах GaS и GaSe.

Эле- мент	Число атомов примеси в $1 \text{ см}^{-3} (10^{18})$												
	Сод. ат. %	GaSe						GaS					
		0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
Nd		0,07	0,43	0,64	0,81	2,4	3,2	0,14	0,56	0,8	1,2	3,8	4,4
Er		0,12	0,53	1,0	1,1	4,1	5,3	0,8	1,3	2,2	3,1	5,4	7,0
Tm		0,08	0,42	0,7	0,8	2,8	4,1	0,5	0,8	1,0	2,1	4,3	6,1
Ho		0,07	0,36	0,7	0,75	1,1	2,0	0,08	0,3	0,5	0,9	1,7	2,3

Из Таблицы 2 видно, что только определенная часть (разная для разных концентраций), введенной примеси входит в состав монокристалла, а остальная часть примеси остается в составе шлака после синтеза и выращивания. Большие различия ионных радиусов Nd³⁺ и Ga³⁺ могут объяснить малые коэффициенты вхождения неодима в халькогениды галлия.

На Рис.1 и Рис.2 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов сульфида и селенида галлия, легированных различными редкоземельными элементами. Магнитная восприимчивость была измерена методом Фарадея. При построении графиков учитывался постоянный диамагнитный вклад матриц.

Анализ показал, что в состав полученных монокристаллов входят неконтролируемые примеси исходных компонентов и кварцевой ампулы. Концентрация РЗЭ, определенная из температурной зависимости магнитной восприимчивости для РЗЭ³⁺, хорошо согласуется с концентрацией, определенной из химико-спектрального анализа.

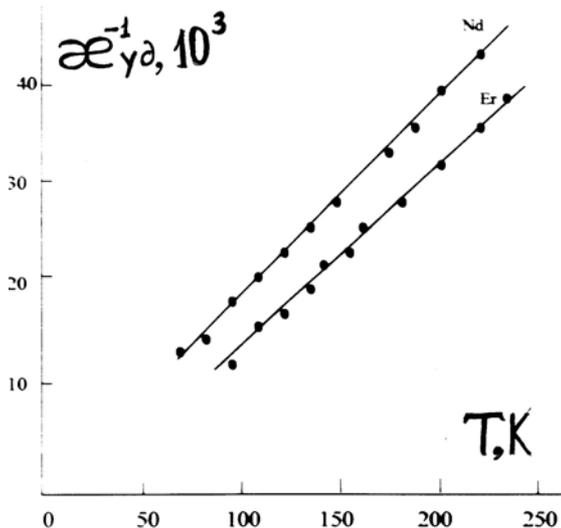


Рис.1

Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристаллов сульфида галлия, легированных разными РЗЭ.

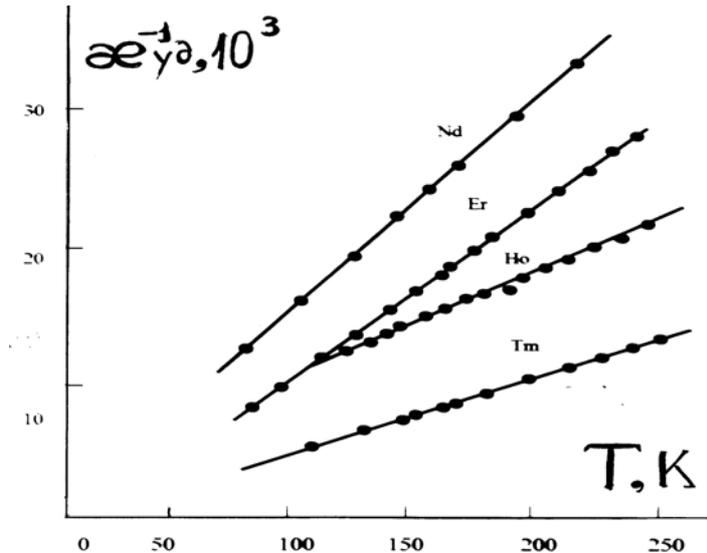


Рис.2

Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристаллов селенида галлия, легированных разными РЗЭ.

На Рис.3 представлены вольтамперные характеристики для нелегированных (а) и легированных эрбием (б,в) монокристаллов GaSe, полученных в одинаковом режиме. [1]. Для нелегированных образцов удовлетворяется режим тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) (дискретный уровень $E_t=0,70$ эВ с концентрацией $N_t=5,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, Рис.3, кр.2). Фактор захвата, вычисленный из квадратичной ловушечной области, равен $2 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 3.

Процентное содержание металлических примесей в легированных монокристаллах GaS и GaSe.

Соединение	Процентное содержание примеси							
	Mg	Si	Cr	Al	Ti	Yb	W	Zr
GaS:0,01ат%Er	0,020	0,045	0,003	0,002	0,005	0,001	0,002	0,001
GaSe:0,01ат%Er	0,030	0,005	-	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001
GaS:0,5ат%Er	0,028	0,005	0,008	0,003	0,002	0,0002	0,002	0,001
GaSe:0,5ат%Er	0,040	0,005	0,006	0,003	0,0013	0,00035	0,0022	0,0011

В случае сильно легированных образцов ярко выраженные характеристические участки токов, ограниченных пространственным зарядом, ТОПЗ [2] не обнаруживаются (Рис.3 в). Фактор захвата для легированных образцов растет с увеличением температуры и при температуре 386К достигает значения $1,6 \cdot 10^4$. При низких температурах значение фактора захвата остается больше единицы. Вольтамперные характеристики были сняты в большом температурном интервале (100 ÷ 386К). Зависимость $J(V)$, построенная в координатах, связанных с процессом ионизации уровней сильным электрическим полем, не укладывалась на прямую линию. Причем, средние поля в образце ($E_m=2 \cdot 10^2 \text{ В/см}$) намного меньше, чем поля ионизации ($E \sim 10^4 \text{ В/см}$).

Как следует из Рис.3в на ВАХ темного тока при температурах от 100 до 300К отчетливо видны линейные, сверхлинейные участки зависимости $J \sim U^{3/2}$, характерные для двойной инжекции носителей при бимолекулярной рекомбинации. Наличие интенсивной электролюминесценции участков $J \sim U^{3/2}$, $J \sim U^2$, $J \sim U^n$ и весьма низкие значения дискриминационного коэффициента электро-

проводности ($Q_m=1,0 \cdot 10^{-3}$) свидетельствует о наличии в структуре In-GaSe:Ln-In двойной инжекции носителей [3]. Используя методику, приведенную в [3], получили информацию о локальных центрах монокристаллов GaSe: Er ($1,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при $T=100 \text{ К}$: $\alpha_m=3,67$; $\tau_{nm}/\mu_n=1,54 \cdot 10^{-4} \text{ с}$; $Q_m=1,44 \cdot 10^{-2}$; $E_t=0,25 \text{ эВ}$ и $n_m=1,23 \cdot 10^{-3}$ (Рис.3в). По известным параметрам скачка тока U_m , J_m , α_m , согласно [3], определены концентрации основных носителей в области скачка тока ($5,76 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$), глубина залегания ловушек ($0,17 \text{ эВ}$), произведение $\mu_n \tau_{nm}$ для неосновных носителей ($5,2 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{В}^1$).

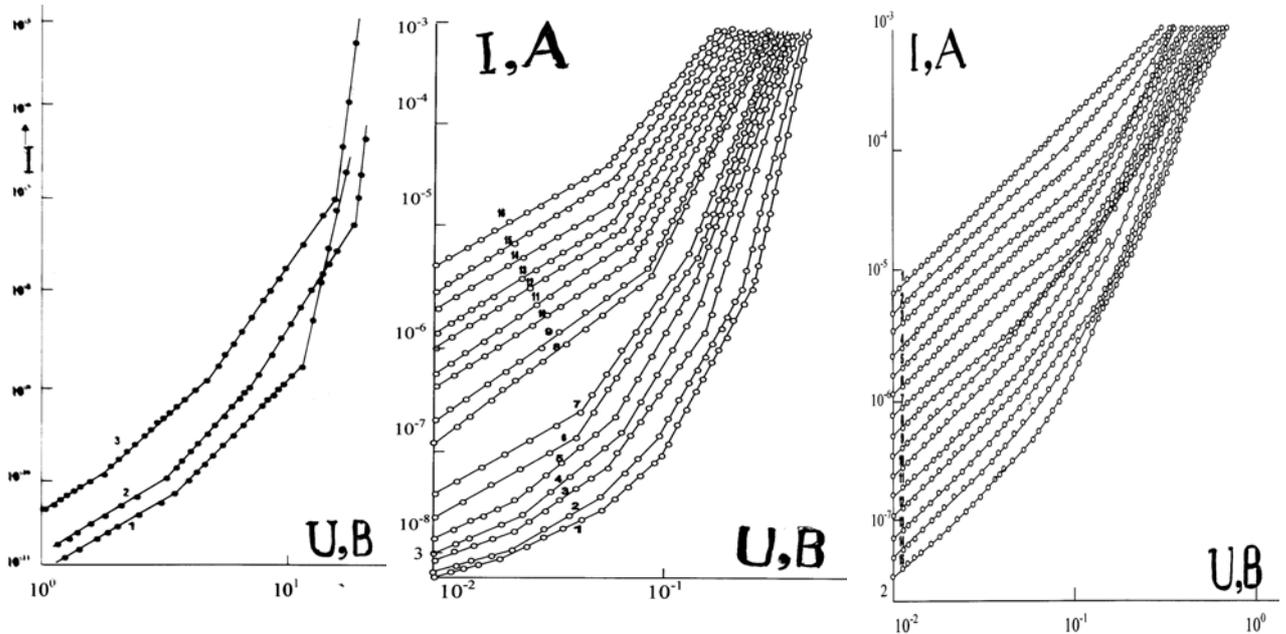


Рис.3

а

Вольтамперные характеристики нелегированных монокристаллов селенида галлия, взятых с разных слитков

б

Вольтамперные характеристики легированных Er ($1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) монокристаллов селенида галлия при разных температурах (Т): 1-128, 2-152, 3-169, 4-182, 5-196, 6-210, 7-219, 8-233, 9-246, 10-264, 11-290, 12-304, 13-324, 14-338, 15-369, 16-384; (нумерация увеличивается с низу вверх)

в

Вольтамперные характеристики легированных Er ($1,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристаллов селенида галлия при разных температурах (Т): 1-386, 2-360, 3-342, 4-326, 5-311, 6-290, 7-269, 8-250, 9-235, 10-215, 11-196, 12-182, 13-169, 14-152, 15-100. (нумерация увеличивается с верху вниз)

В нелегированных монокристаллах селенида галлия энергетические уровни, определенные из наклона электропроводности, находились в интервале от 0,05 до 0,70 эВ. В легированных РЗЭ монокристаллах селенида галлия обнаружить уровни с энергией выше 0,28 эВ не удалось. Введение редкоземельных примесей в монокристаллы GaSe в количестве $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ увеличивает их электропроводность на 4÷5 порядков (Рис.4). Так как РЗЭ для селенида галлия является изовалентной примесью, такое резкое увеличение электропроводности и уменьшение энергии активации до 0,28 эВ объясняется снятием донорного фона за счет химической активности РЗЭ к неконтролируемым примесям и удалением уровня Ферми от дна зоны проводимости. Подтверждением снятия донорного фона может служить факт возгорания экситонной линии свечения при легировании РЗЭ [4,5].

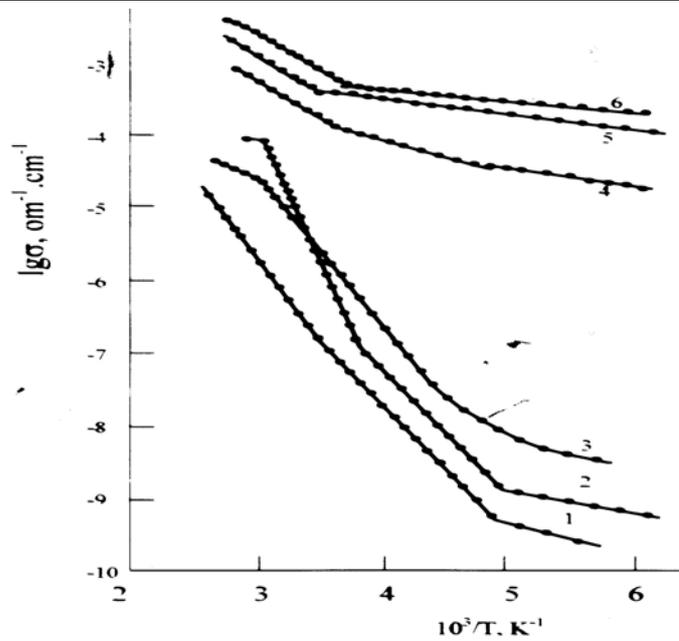


Рис.4.

Температурная зависимость электропроводности нелегированных (1÷3) и легированных Er^{3+} ($1,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 4÷6) монокристаллов селенида галлия, взятых с разных слитков.

Подводя итог можно отметить следующие факты:

- исследования показали, что вольтамперные характеристики легированных редкоземельными элементами монокристаллов селенида и сульфида галлия не зависят от типа легирующих примесей и определяются содержанием РЗЭ (Механизм токопрохождения в монокристаллах GaS:Ln обусловлен образованием плазмы в них в результате ионизации локальных состояний под действием сильного электрического поля [4]).
- легирование монокристаллов GaS РЗЭ существенно не меняет их электропроводность, тогда как в случае GaSe при температурах ($150 \div 200 \text{ К}$) она увеличивается примерно в 100000 раз. Кроме этого легирование GaS и GaSe РЗЭ по разному влияет на температурную зависимость электропроводности этих кристаллов.

1. Б.Г.Тагиев, Г.М.Нифтиев, Ф.Ш.Айдаев, С.Б.Баширов, *Известия АН Аз.ССР, серия Ф.И.*, №6 (1986) 40, *ФТП*, **20** (1986) 723.
2. М.Ламперт, П.Марк, *Инжекционные токи в твердых телах*, М. Мир, (1973) 416.
3. А.Н.Зюганов, С.В.Свечников, *Инжекционно-контактные явления и полупроводниках*, Киев, Наука Димка, (1981).
4. Ф.Ш.Айдаев, *Неравновесные электронные процессы в легированных редкоземельными элементами полупроводниках GaS и GaSe*. Дис. на соиск. Учен. Степ. Канд. Физ. Мат. Наук. Баку, 1986.
5. Ф.Ш.Айдаев, *ЖПС*, **69** (2002) 415.

**AŞQARLARIN GaS VƏ GaSe MONOKRİSTALLARININ ELEKTRİK
KEÇİRİCİLİYİNƏ TƏSİRİ**

B.H.TAĞIYEV, F.Ş.AYDAYEV

İdarə olunmuş aşqarların GaS və GaSe monokristallarının elektrik keçiriciliyinə təsiri, kimyəvi-spektral analiz, maqnit qavraçılığının temperatur asılılığı və nadir torpaq elementlərində aparılan hesablamalar əsasında müəyyən edilmişdir.

**INFLUENCE of IMPURITIES ON ELECTRICAL PROPERTIES of MONOCRYSTALS of
SELENIDE and SULFIDE of GALLIUM**

B.G. TAGHIYEV, F.Sh. AYDAYEV

On the basis of the chemical-spectral analysis, measurements of temperature dependence of a magnetic susceptibility and calculations on rare earth elements and their fluorides the quantity of uncontrollable and technological impurity of initial materials and a quartz ampoule which are part of the obtained monocrystals was established and substantially influence on their electrical characteristics.

Редактор: А.Халилова