

03

## Электропроводность монокристаллов твердых растворов $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$ в сильных электрических полях

© Б.Г. Тагиев<sup>1,2</sup>, О.Б. Тагиев<sup>2,3,¶</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

¶ E-mail: oktay58@mail.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2015 г.)

В окончательной редакции 28 октября 2016 г.)

Представлены результаты исследования эффекта Пула–Френкеля с учетом экранирования в слоистых монокристаллах  $\text{GaSe}$ ,  $\text{GaTe}$  и твердых растворах на их основе в сильных электрических полях до  $10^5 \text{ V/cm}$  при температурах 103–250 К. В соответствии с соотношением  $\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)} = E \sqrt{\frac{\epsilon}{4\pi n(0)kT}}$  наблюдается линейная зависимость между  $\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)}$  и величиной электрического поля  $E$  ( $\sigma$  — электропроводность в сильных электрических полях,  $\sigma(0)$  — электропроводность в области выполнения закона Ома). Определены наклоны этих прямых при различных температурах (103–250 К) на основании оценки концентрации  $n(0) = 3 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  носителей тока в омической области электропроводности твердых растворов слоистых монокристаллов  $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$  ( $x = 1.00, 0.95, 0.90, 0.80, 0.70, 0.30, 0.20, 0.10, 0$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-2-BRFTF-1-2012/2013-07/02/1).

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44477.037

### 1. Введение

Слоистые полупроводники  $\text{GaSe}$ ,  $\text{GaTe}$  и их твердые растворы обладают  $p$ -типом проводимости, концентрация акцепторов в них составляет величину порядка  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Легирование этих полупроводников примесями IV группы таблицы Менделеева, например Si, Ge, Sn и др., приводит к компенсации акцепторных уровней, что способствует увеличению их удельного сопротивления от  $10^2$  до  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  и кратности фоточувствительности 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, каковыми являются компенсированные слоистые кристаллы  $\text{GaSe}$ ,  $\text{GaTe}$  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 носителей тока с учетом экранирования ловушечных уровней свободными носителями тока [10–13].

В настоящей работе приводятся результаты исследования электропроводности указанных выше кристаллов в сильных электрических полях.

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

Полученные кристаллы исследовались рентгенографически с целью проверки их монокристалличности. Лауэграммы (рис. 1) свидетельствуют о монокристалличности указанных кристаллов, были вычислены параметры их решеток. Анализ дифрактограмм, полученных от поликристаллических образцов  $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , показывает, что твердые растворы со стороны  $\text{GaTe}$  сохраняют симметрию моноклинной, а со стороны  $\text{GaSe}$  — гексагональной решетки. Полученные монокристаллы были оптически однородными, высокоомными (порядка  $10^4 - 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ), фоточувствительными

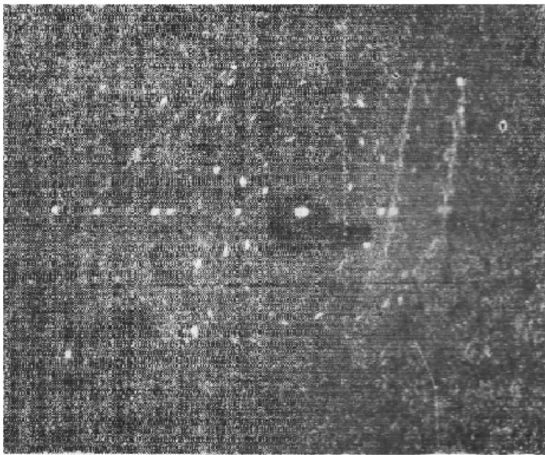


Рис. 1. Лауэграмма твердого раствора  $GaSe_{0.1}Te_{0.9}$ .

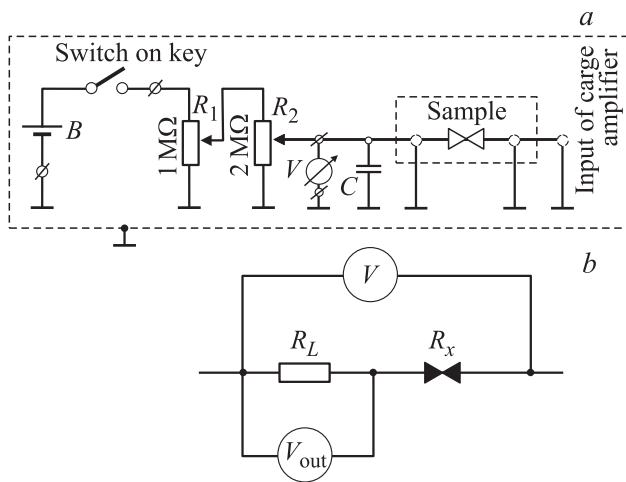


Рис. 2. Схема для исследования статических вольт-амперных характеристик высокоомных полупроводников и диэлектриков (a) и эквивалентная схема соединения образца с усилителем У5-6 (b).

и имели форму цилиндра высотой 80 mm и диаметром до 20 mm [14].

Электрические, фотоэлектрические и другие свойства образцов монокристаллов твердых растворов  $GaSe_xTe_{1-x}$  исследованы в статическом и динамическом режимах. Для получения информации о механизмах проводимости при исследовании статических вольт-амперных характеристик в монокристаллах GaSe и GaTe в широкой области температур была применена установка, схема которой приведена на рис. 2, a. На этом рисунке B — источник питания с большим внутренним сопротивлением,  $R_1$  и  $R_2$  — переменные резисторы ( $M\Omega$ ) для регулировки подаваемого напряжения на цифровой вольтметр (В7-16). Погрешность измерений не более 4–6%.

Образец для измерений помещался в экранированный вакуумный термостат, корпус которого заземлялся

(практически все измерения проведены в вакууме). Для измерения тока в образце использован электрометрический усилитель типа У5-6.

В основу работы усилителя положен принцип измерения слабых токов по величине падения напряжения на известном сопротивлении. Измеряемый ток  $I$  от источника с большим внутренним сопротивлением создает падение напряжения  $V_{out}$  на известном сопротивлении  $R_L$ , представляющем собой входное сопротивление усилителя и одновременно нагрузку источника. Прибор имеет три рабочих диапазона входных сопротивлений:  $R_L = 10^{12}$ ,  $10^{10}$  и  $5.1 \cdot 10^6 \Omega$ . На рис. 2, b приведена эквивалентная схема соединения образца с усилителем У5-6.

При измерениях  $V$  всегда было много больше, чем  $V_{out}$ . Если эти значения мало отличались друг от друга, то напряжение на образце  $R_x$  бралось равным  $V - V_{out}$ . Измеряя значения  $V_{out}$  и зная  $R_L$ , можно определить величину тока  $I$ , протекающего через нагрузочное сопротивление  $R_L$ , а значит, и через образец  $R_x$ ,

$$I_x = I = \frac{V_{out}}{R_L}. \quad (1)$$

Сопротивление образца при заданном напряжении  $V - V_{out}$  определялось по формуле

$$R_x = \frac{V - V_{out}}{I_x}. \quad (2)$$

Электропроводность образца вычислялась по формуле

$$\sigma = \frac{L}{R_x S}, \quad (3)$$

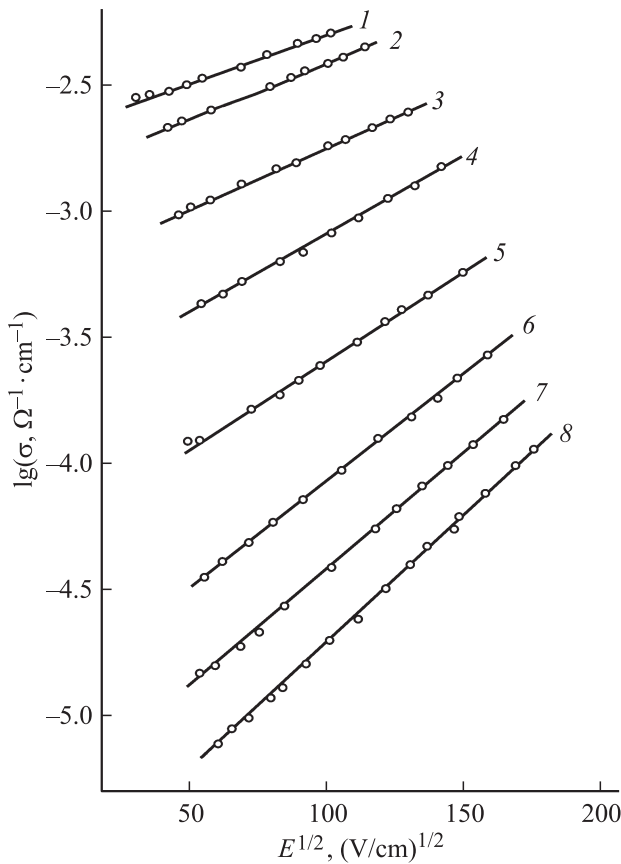
где  $L$  — толщина образца,  $S$  — площадь контактов. С помощью электрометрического усилителя можно было измерять токи от  $5 \cdot 10^{-15}$  до  $10^{-6} \text{ A}$ .

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

### 3. Обсуждение результатов

На рис. 3 представлены результаты измерения электропроводности образцов монокристаллов твердых растворов  $GaSe_{0.1}Te_{0.9}$  в зависимости от электрического поля при различных температурах (103–250 K). Видно, что между  $\lg \sigma$  и  $\sqrt{E}$  существует линейная зависимость. Результаты хорошо описываются теорией термоэлектронной ионизации Френкеля [7–16]

$$\sigma = \sigma(0)e^{\beta\sqrt{E}}, \quad (4)$$



**Рис. 3.** Зависимость электропроводности монокристалла GaSc<sub>0.1</sub>Te<sub>0.9</sub> от напряженности электрического поля при различных температурах. *T*, К: 1 — 250, 2 — 230, 3 — 195, 4 — 174, 5 — 154, 6 — 134, 7 — 118, 8 — 103.

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

$$\beta = \frac{\sqrt{e^3}}{kT\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (5)$$

— коэффициент Френкеля. Здесь  $e$  — заряд электрона,  $k$  — коэффициент Больцмана,  $T$  — термодинамическая температура,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Из (5) видно, что коэффициент  $\beta$  связан с природой полупроводника и диэлектрика, т.е. с диэлектрической проницаемостью, а также с температурой.

В координатах  $\beta-1/T$  существует линейная зависимость между  $\beta$  и  $10^3/T$  (рис. 4), и экстраполяция этой зависимости к  $10^3/T = 0$  проходит через начало координат. Угловым коэффициентом прямой  $\beta = f(1/T)$  позволяет определить диэлектрическую проницаемость полупроводника и диэлектрика, связанную с электронной частью поляризации ( $n^2 = \epsilon$ ). С использованием формулы (5) для электронной части диэлектрической проницаемости кристаллов найдены величины вдоль слоев  $\epsilon^{\parallel} = 10$  и поперек слоев  $\epsilon^{\perp} = 10$  для GaSe и  $\epsilon^{\parallel} = 7$  и  $\epsilon^{\perp} = 6$  для GaTe.

Рис. 3 показывает, что качественное соответствие экспериментальных данных формуле (4) имеет место при полях более  $10^3$  В/см. Однако из формулы (4) 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:

$$U = -\frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon r} e^{-r/r_0} - eEr. \quad (6)$$

Константа экранирования  $r_0$  определяется по формуле Дебая–Хюккеля

$$r_0 = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\epsilon_0 \epsilon k T}}, \quad (7)$$

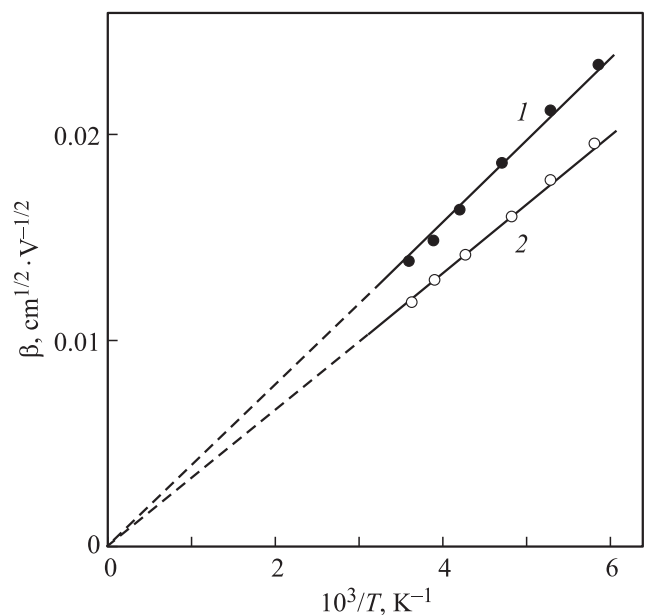
где  $n$  — концентрация носителей тока в сильном электрическом поле,  $r$  — расстояние от электрона до ядра. С учетом экранирования Губановым получено выражение для  $\sigma$  в зависимости от электрического поля  $E$

$$\sigma = \sigma(0) e^{\alpha \frac{eEr_0}{kT}}, \quad (8)$$

где

$$\sigma(0) = \sigma_0 e^{-\frac{E_t}{kT}}, \quad (9)$$

$\sigma_0$  — электропроводность полупроводника или диэлектрика при  $10^3/T = 0$ ,  $E_t$  — энергия активации ловушек,  $\alpha$  — величина порядка единицы [8–13]. Как видно из (7), 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



**Рис. 4.** Температурная зависимость коэффициента Френкеля  $\beta$ . 1 — „чистый“ GaSe, 2 — легированный оловом GaSe.

во внимание величины  $\sigma = en\mu$  и  $\sigma(0) = en(0)\mu(0)$ , которые учтены в (8), получаем зависимость

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)} = E \sqrt{\frac{\varepsilon}{4\pi n(0)kT}}. \quad (10)$$

Из выражения для электропроводности  $\sigma = en\mu$  (где  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  С — заряд электрона,  $n$  [см<sup>-3</sup>] — концентрация электронов, а  $\mu$  [см<sup>2</sup>/(В · с)] — подвижность носителей тока) следует, что зависимости  $n$  и  $\mu$  от величины электрического поля  $E$  [В/см] свидетельствуют об отклонении от закона Ома ( $I = V/R$ ). В полупроводниках в области сильных электрических полей, когда добавочная скорость  $\Delta V$  на длине свободного пробега 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 литературе [20–25]. В полупроводниках, в которых подвижность носителей тока примерно равна 10–50 см<sup>2</sup>/(В · с), эффекты, связанные с горячими носителями тока, пренебрежимо малы [21]. В слоистых полупроводниках типа  $GaSe_xTe_{1-x}$  существенного изменения подвижности в области 10<sup>3</sup>–10<sup>5</sup> В/см с ростом электрического поля не наблюдается [21]. Показано, что в слоистых полупроводниках типа  $GaSe_xTe_{1-x}$  увеличение  $n$  с ростом электрического поля связано с термополевым эффектом Френкеля [7]. Область электрических полей, в которых проявляется этот эффект, а также области, в которых реализуются другие механизмы, демонстрируются схемой, представленной на рис. 5 [20]. Термополевой эффект 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<sup>3</sup>–10<sup>5</sup> В/см подвижность носителей тока  $\mu$  почти не зависит от электрического поля, и нами принято равенство  $\mu = \mu(0)$ .

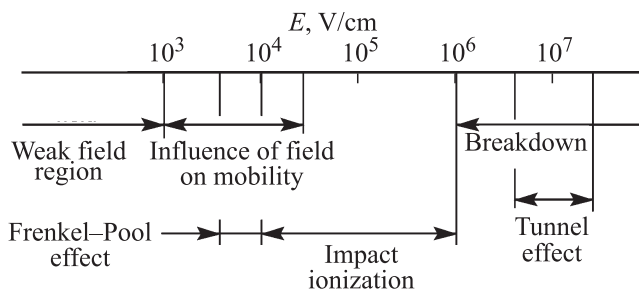


Рис. 5. Области электрических полей, в которых проявляются различные механизмы изменения концентрации носителей тока.

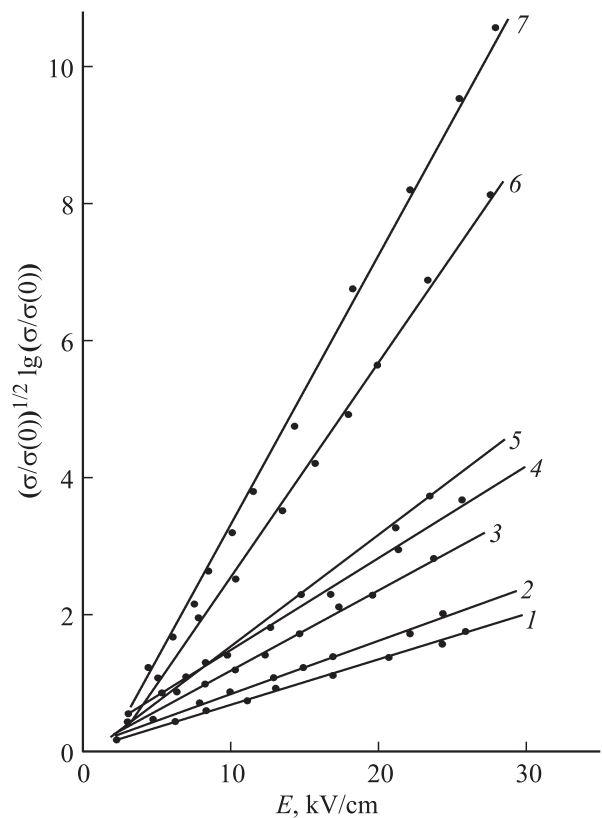


Рис. 6. Зависимость  $\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)}$  от электрического поля  $E$  при различных температурах.  $T$ , К: 1 — 250, 2 — 230, 3 — 195, 4 — 174, 5 — 154, 6 — 134, 7 — 103.

В (10) входит величина  $n(0)$ , которая не зависит от  $E$ . Отсюда следует, что, используя формулу (10), с помощью экспериментальных данных, представленных на рис. 4, можно по термополевному эффекту Френкеля определить концентрацию  $n(0)$  в омической области проводимости. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, перестроены в координатах  $\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)} - E$ , и эта зависимость представлена на рис. 6. Видно, что в интервале температур 103–250 К зависимости  $\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^2 \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)}$  от  $E$  хорошо укладываются на прямую. Рис. 6 показывает, что наклон  $a$  линейных зависимостей  $\left(\frac{\sigma}{\sigma(0)}\right)^{1/2} \lg \frac{\sigma}{\sigma(0)}$  от  $E$  с понижением температуры увеличивается. Исходя из экспериментальных данных определяется наклон  $a$  (рис. 6), по которому при разных температурах были вычислены концентрации  $n(0)$  в области выполнения закона Ома. Анализ этих величин дает  $n(0) = 3 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Эти данные согласуются с результатами исследований эффекта Холла в слоистых кристаллах  $GaSe_xTe_{1-x}$  [28–30].

#### 4. Заключение

Исследована электропроводность слоистых монокристаллов  $GaSe_xTe_{1-x}$  в сильных электрических полях

до  $10^5$  V/cm в интервале температур 103–250 К. Монокристаллы были выращены по видоизмененному методу Бриджмена путем медленного охлаждения слитка при постоянном градиенте температуры. Лауэграммы свидетельствуют о монокристалличности указанных кристаллов. 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.

Учет экранирования ловушечных уровней свободными носителями тока в ЭПФ позволил оценить их концентрацию ( $3 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), которая хорошо согласуется с результатами холловских измерений в указанных слоистых кристаллах.

Авторы выражают признательность И.З. Садыхову (Национальная академия авиации) за обработку экспериментальных данных.

## Список литературы

- [1] J. Pellicer-Porres, F.J. Manjon, A.A. Segure, V. Munoz. *Phys. Rev. B* **60**, 8871 (1999).
- [2] И.М. Будзуляк, И.И. Григорчук, Б.К. Остафийчук, Л.С. Яблонь. *ЖТФ* **72**, 6, 41 (2002).
- [3] Э.Ю. Салаев, И.Р. Нуриев, В.Я. Данчев, А.М. Назаров, Н.В. Фараджев, М.Б. Гаджиев. *Азерб. физ. журн.* **13**, 4, 124 (2007).
- [4] Э.Ю. Салаев, И.Р. Нуриев, В.Я. Данчев, А.М. Назаров, Н.В. Фараджев. *Азерб. физ. журн.* **14**, 3, 61 (2008).
- [5] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. *Письма в ЖТФ* **33**, 2, 80 (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] А.А. Березин, В.К. Зайцев, М.М. Казаник, Н. Ткаленко. *ФТТ* **14**, 2813 (1972).
- [9] L. Hrivnak. *Phys. Status Solidi A* **36**, 5519 (1976).
- [10] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Мир, М. (1986). С. 469–475.
- [11] А.И. Губанов. *ЖТЭФ* **24**, 308 (1954).
- [12] В.В. Горбачев, В.Е. Квасков. *Изв. вузов. Физика* **2**, 108 (1970).
- [13] Ю.К. Шалабутов. *Введение в физику полупроводников*. Наука, Л. (1964) С. 153–160.
- [14] Б.Г. Тагиев, Г.Ш. Гасанов, Г.М. Мамедов. *Изв. АН АзССР I*, 19 (1975).
- [15] H.M. Chenari, H. Sedghi, M. Talebian, M.M. Golzan, A. Hassanzadeh. *J. Nanomater.* **2011**, 190391 (2011).
- [16] В.Я. Дегода, Г.П. Подуст. *ФТП* **48**, 289 (2014).
- [17] Ф.Дж. Блатт. *Теория подвижности электронов в твердых телах*. Физматгиз, М. (1986). 224 с.
- [18] А.Ф. Иоффе. *Физика полупроводников*. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1957). С. 103–107.
- [19] Р. Смит. *Полупроводники*. Мир, М. (1982). С. 423–433.
- [20] В.И. Фистуль. *Введение в физику полупроводников*. Высш. шк., (1984). С. 196–205.
- [21] А.К. Jonscher. *J. Phys. C* **3**, L159 (1970).
- [22] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Физматгиз, М. (1963). С. 185–204.
- [23] Н.И. Калитеевский. *Волновая оптика*. Высш. шк., М. (1978). С. 34–42.
- [24] Э. Конуэлл. *Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях*. Мир, М. (1970). 384 с.
- [25] В.И. Денис, Ю.К. Пожела. *Горячие электроны*. Минтис, Вильнюс (1971). 289 с.
- [26] С.В. Булярской, В.И. Фистуль. *Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках*. Наука, М. (1997). С. 25–31.
- [27] В.И. Фистуль. *Атомы легирующих примесей в полупроводниках*. Физматлит, М. (2004). С. 241–247.
- [28] R. Mindor, G. Ottaviani, C. Canali. *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 417 (1976).
- [29] C. Manfredotti, A.M. Mancini, R. Murri, A. Rizzo, L. Vasenelli. *Nuova Cimento* **39B**, 257 (1977).
- [30] C. Tatsuyama, S. Ichimura. *Nuova Cimento* **38B**, 352 (1977).