

# Влияние электрического поля на энергию активации локальных уровней в полупроводниках со слоистой (GaSe) и кубической структурой (Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)

© А.М. Пашаев<sup>1</sup>, Б.Г. Тагиев<sup>1,2,¶</sup>, О.Б. Тагиев<sup>2,3</sup>, В.Т. Межидова<sup>1</sup>, И.З. Садыхов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальная академия авиации,  
Az-1045 Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
Az-1143 Баку, Азербайджан

<sup>3</sup> Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Az-1143 Баку, Азербайджан

¶ E-mail: bahadur34@mail.ru

(Получена 25 апреля 2018 г. Принята к печати 6 июня 2018 г.)

Представлены результаты измерений электропроводности слоистых кристаллов (GaSe, GaTe и их твердых растворов) и кубических кристаллов типа Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в сильных электрических полях до  $5 \cdot 10^5$  В/см в интервале температур (77–300) К. Полученные результаты были сравнены с феноменологической теорией концентрационной неустойчивости в полупроводниках. В этой теории рассматривается роль эффекта Френкеля, связанного с термоэлектронной ионизацией ловушек, приводящих к процессу неустойчивости в полупроводниках с S-образной вольт-амперной характеристикой. На основании результатов измерений электропроводности слоистых и кубических кристаллов с эффектом Френкеля и теорией неустойчивости тока в полупроводниках оценена концентрация свободных носителей тока в указанных типах халькогенидных полупроводников:  $n = (3 \cdot 10^{13} - 4 \cdot 10^{15}) \text{ см}^{-3}$ .

DOI: 10.21883/FTP.2019.02.47102.8676

## 1. Введение

Фундаментальными параметрами полупроводников и диэлектриков являются ширина запрещенной зоны  $E_g$ , энергия активации доноров  $E_d$  (или акцепторов  $E_a$ ) и др., которые определяются электрофизическими и оптическими методами [1–5]. Известно, что один из способов определения ширины запрещенной зоны и энергии активации локальных уровней в полупроводниках основан на температурной зависимости электропроводности в собственной и примесных областях проводимости. Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что как ширина запрещенной зоны полупроводников, так и энергия активации локальных уровней зависят от внешних факторов. Такими факторами являются сильное электрическое поле (эффекты Френкеля [6], Франца-Келдыша [7], ударная ионизация [8] и др.), температура, которые влияют на ширину запрещенной зоны и энергию активации ловушек. Причины изменения запрещенной зоны и энергии активации локальных уровней хорошо объясняются в литературе (см., например, [9,10]). Зависимость электропроводности ( $\sigma = en\mu$ ) от температуры, сильного электрического поля, интенсивности света и других внешних факторов связана с изменением концентрации носителей тока  $n$  и их подвижности  $\mu$ . Теория и эксперименты показывают, что во многих случаях концентрация носителей тока  $n$  сильнее зависит от величины внешних факторов (например, от температуры), чем от их подвижности. Исходя из этих соображений можно заключить, что температурная зависимость электропроводности полупроводников

в основном определяется температурной зависимостью концентрации носителей тока. Это величина экспоненциально зависит от температуры

$$n = n_0 e^{-\frac{E_t}{kT}}, \quad (1)$$

где  $n_0$  — концентрация носителей тока при,  $\frac{10^3}{T} \rightarrow 0$ ,  $E_t$  — энергия активации локальных уровней.

Увеличение концентрации свободных носителей тока в зависимости от электрического поля, температуры и концентрации примесных уровней приводит к сдвигу и исчезновению локальных уровней [6–12]:

$$E_t = E_0 - e \sqrt{\frac{eE}{\pi \epsilon \epsilon_0}}, \quad (2)$$

$$E_t = E_0 - \frac{n}{\bar{n}} kT. \quad (3)$$

Цель настоящей работы — исследовать электропроводность образцов слоистых кристаллов типа GaSe и кубических кристаллов типа Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в сильных электрических полях до  $5 \cdot 10^5$  В/см в интервале температур (77–300) К и оценить концентрацию носителей тока на основании сопоставления формулы (2) и (3) с экспериментальными данными.

## 2. Результаты измерений и их обсуждения

Монокристаллы халькогенидов галлия были выращены по видоизмененному методу Бриджмена медленным охлаждением слитка при постоянном градиенте

температуры [13]. Исходными веществами служили селен марки В-5 (99.99999%) галлий и теллур марки В-3 (99.99999%). Синтез соединений GaSe, GaTe, GaSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> (где  $x = 1.00, 0.95, 0.90, 0.80, 0.7, 0.30, 0.20, 0.10, 0$ ) и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, GaTe<sub>3</sub> и выращивание их монокристаллов проведены в откачанных до  $10^{-4}$  мм рт. ст. остроконечных кварцевых ампулах.

Методы синтеза, выращивания монокристаллов соединений со слоистой и кубической структурами, принадлежащих к обширному классу группы A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> (GaSe, InSe, GaS, InS, и др.) и A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и др.), а также изготовление образцов для электрических измерений в области сильных электрических полей описаны в [14–16].

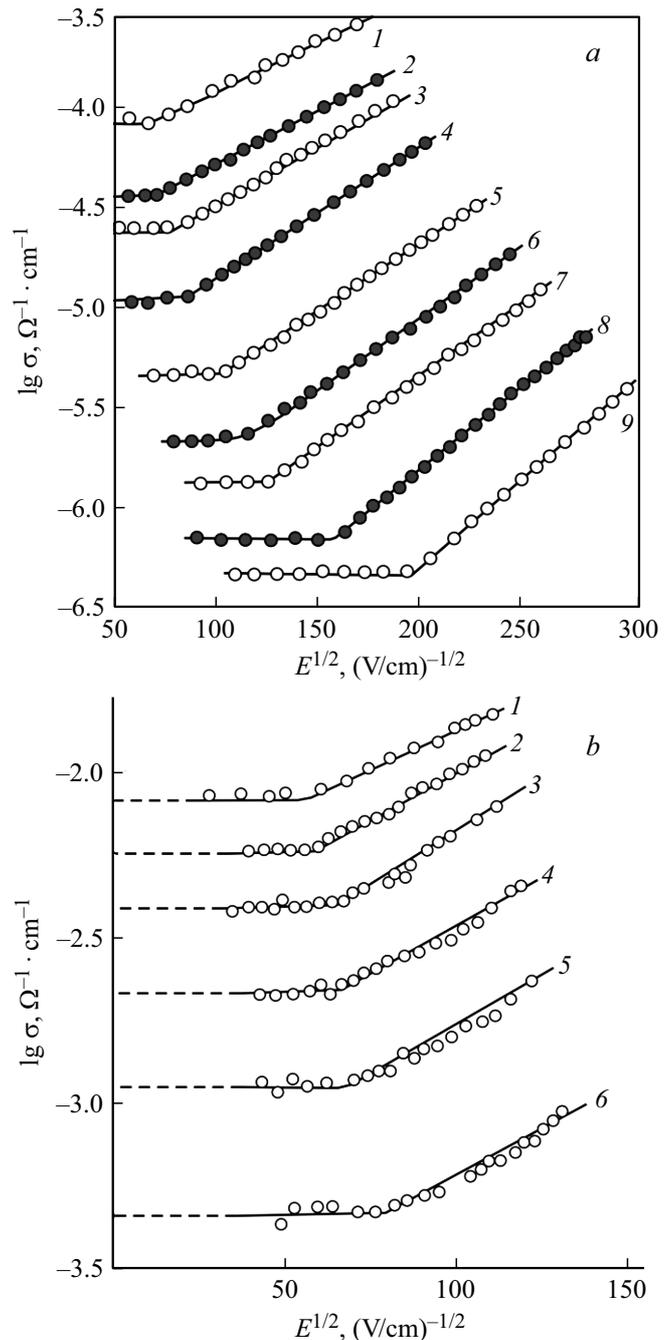
Полученные кристаллы подвергались рентгенографическому исследованию с целью проверки их монокристалличности. Лауэграммы показали монокристалличность вышеуказанных кристаллов; были вычислены параметры их решеток. Анализ дифрактограмм, полученных от поликристаллических образцов GaSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>, показывает, что твердые растворы со стороны GaTe сохраняют симметрию моноклинной, а со стороны GaSe — гексагональной решетки. Полученные монокристаллы были оптически однородными, высокоомными ( $\sim 10^8$  Ом·м), фоточувствительными и имели форму цилиндра высотой 80 мм и диаметром до 20 мм.

Электропроводность монокристаллов GaSe, GaTe и их твердых растворов, а также Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> была измерена в сильных импульсных электрических полях [14].

В выражениях (2) и (3)  $E_0$  — энергия активации при отсутствии внешних факторов,  $E$  — величина электрического поля, при котором наблюдается зависимость  $E_t$  от  $T$  и  $E$ . В (3)  $\bar{n} = m\epsilon(kT)^2/2\pi\hbar^2q^2$  — характеристическая концентрация, уменьшающая  $E_0$  на  $kT$ . Формула (2) впервые получена Френкелем, и авторами [12] использована для объяснений неустойчивости полупроводников с S-образной вольт-амперной характеристикой (ВАХ).

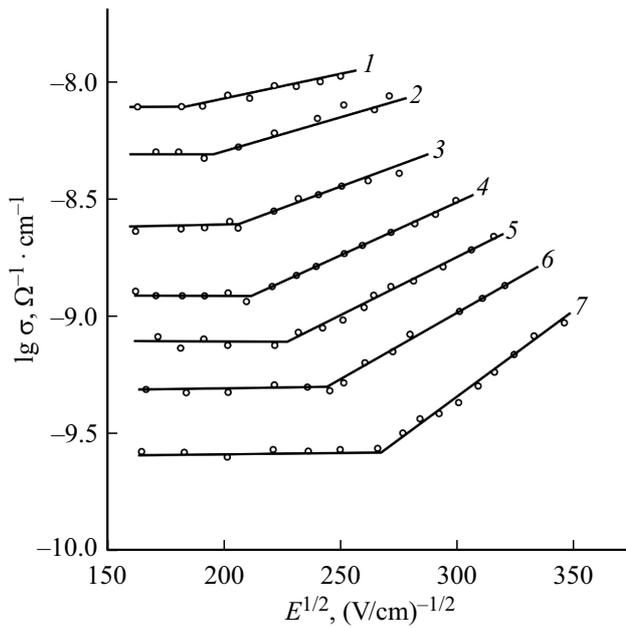
В последние годы эффект Френкеля используется для объяснения влияния сильного электрического поля на токопрохождение в полупроводниках и структурах на их основе [17–20].

На рис. 1 и 2 при разных температурах представлены результаты измерений электропроводности образцов слоистых кристаллов GaSe и GaTe (рис. 1, *a, b*) и кубических кристаллов типа Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (рис. 2). Видно, что с уменьшением температуры величина поля  $E$ , при котором закон Ома нарушается, увеличивается в обоих типах кристаллов. Измерения эффекта Холла [21–23] показывают, что в интервале температур 167–287 К, в котором снята зависимость  $\sigma(E)$ , подвижность носителей тока с уменьшением температуры возрастает. Если нарушение закона Ома обусловлено разогревом носителей тока, то критическое поле, при котором закон Ома нарушается, должно было уменьшаться с понижением температуры. Из рис. 1, *a, b* и 2 видно, что в указанных слоистых и кубических кристаллах



**Рис. 1.** *a* — зависимость электропроводности ( $\sigma$ , Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) образца GaSe от напряженности электрического поля ( $E$ , В/см) при различных температурах ( $T$ , К): 1 — 285, 2 — 270, 3 — 258, 4 — 246, 5 — 230, 6 — 217, 7 — 204, 8 — 186, 9 — 167. *b* — зависимость электропроводности ( $\sigma$ , Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) образца GaTe от напряженности электрического поля ( $E$ , В/см) при различных температурах ( $T$ , К): 1 — 232, 2 — 217, 3 — 202, 4 — 185, 5 — 170, 6 — 150.

этот факт не подтверждается. Поэтому, как отмечается в [24], рост критического поля, при котором закон Ома нарушается с понижением температуры, связан с уменьшением вероятности термического возбуждения.



**Рис. 2.** Зависимость электропроводности монокристалла Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> от напряженности электрического поля  $E$  при различных температурах ( $T$ , К): 1 — 250, 2 — 224, 3 — 200, 4 — 190, 5 — 150, 6 — 110, 7 — 83.

В слоистых кристаллах GaSe, GaTe и их твердых растворах наличие ковалентной связи внутри и ван-дер-ваальсовой связи между слоями приводит к анизотропии их физических свойств, что вызвало интерес к исследованию электропроводности  $\sigma$  в двух направлениях ( $\sigma_{\parallel}$  — параллельно и  $\sigma_{\perp}$  — перпендикулярно слоям).

Результаты измерений анизотропии электропроводности  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  для монокристаллов GaSe представлены на рис. 3. Видно, что  $\sigma$  в направлении, перпендикулярном слоям, в десятки раз меньше, чем в направлении, параллельном слоям. Аналогичные зависимости имеют место для всех твердых растворов исследуемых составов GaSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>. При этом установлено, что энергия активации носителей тока в направлении, перпендикулярном слоям, превышает энергию активации в направлении, параллельном слоям. Поэтому можно предположить, что энергия активации  $E_t$  ловушек носителей тока в GaSe, GaTe и в других слоистых полупроводниках, определенная из температурной зависимости электропроводности, в направлении, перпендикулярном слоям, равна сумме энергий активации носителей тока внутри слоя ( $E_{\parallel}$ ) и высоты барьера ( $E_{\delta}$ ) между слоями:

$$E_{\perp} = E_{\parallel} + E_{\delta}. \tag{4}$$

Таким образом, можем написать, что

$$\sigma_{\perp} \sim \exp \frac{E_{\parallel} + E_{\delta}}{kT}, \tag{5}$$

$$\sigma_{\parallel} \sim \exp \left( \frac{E_{\parallel}}{kT} \right). \tag{6}$$

Из (5) и (6) имеем

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \sim \exp \left( \frac{E_{\delta}}{kT} \right). \tag{7}$$

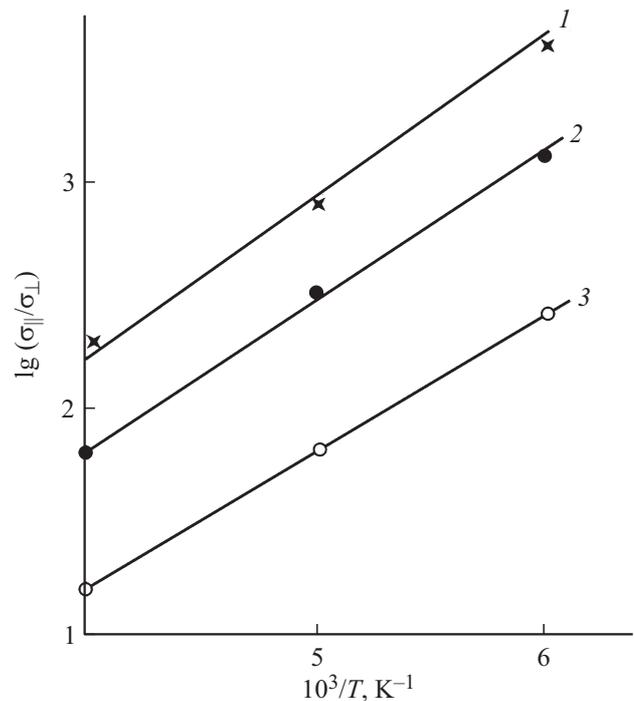
В соответствии с уравнением (7) с понижением температуры отношение  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  увеличивается и при определенной температуре, величина которой зависит от состава, достигает насыщения. По данным, представленным на рис. 3, оценена высота барьера между слоями, равная  $E_{\delta} = (0.03 + 0.10)$  эВ для твердых растворов GaSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>. Полученные значения для  $E_{\delta}$  хорошо согласуются с результатами измерений холловской подвижности [21–23,25].

Как видно из рис. 1,  $a, b$  и рис. 2, линейная зависимость между  $\lg \sigma$  и  $\sqrt{E}$  подтверждает, что в кристаллах GaSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, в соответствии с формулой (3), рост электропроводности с увеличением  $E$  обусловлен термоэлектронной ионизацией Френкеля. Согласно теории Френкеля, наклон  $\beta$  зависимости  $\lg \sigma$  от  $\sqrt{E}$  с понижением температуры увеличивается:

$$\beta = \frac{\sqrt{e^3}}{kT\sqrt{\pi\epsilon_0\epsilon_{\infty}}}, \tag{8}$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — электрическая постоянная,  $\epsilon_{\infty} = n^2$  ( $n$  — коэффициент преломления материала) — высокочастотная проницаемость полупроводника и диэлектрика.

Выражение (8) позволяет по экспериментальным данным определить высокочастотную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_{\infty}$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость  $\lg \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}$  монокристалла GaSe при различных полях ( $E$ , кВ/см): 1 — 17, 2 — 16, 3 — 13.

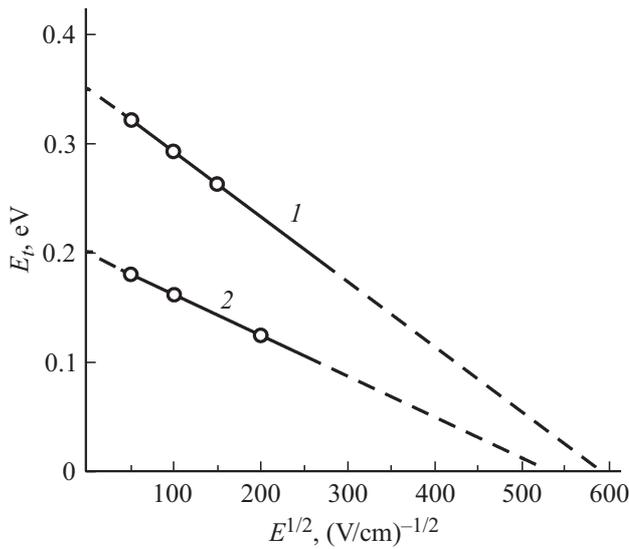


Рис. 4. Зависимость энергии активации  $E_t$  ловушек в монокристалле  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (1) и  $\text{GaSe}$  (2).

Подставляя экспериментальные данные для  $\beta$  в (8) были определены значения  $\epsilon_\infty$  в слоистых кристаллах  $\text{GaSe}$  ( $\epsilon_\infty^\parallel = 10$ ,  $\epsilon_\infty^\perp = 8$ ),  $\text{GaTe}$  ( $\epsilon_\infty^\parallel = 7$ ,  $\epsilon_\infty^\perp = 6$ ) и в кубических кристаллах  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ( $\epsilon_\infty = 10.8$ ),  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  ( $\epsilon_\infty = 11.5$ ).

Следует подчеркнуть, что эффект сильного электрического поля в полупроводниках, в которых наблюдается закон Френкеля, имеет преимущество перед другими методами при определении  $\epsilon$ , в частности ее электронной части  $\epsilon_\infty$ . Измерение  $\epsilon$  полупроводников с удельным сопротивлением ( $10^2 - 10^6$ ) Ом·см емкостным методом сопровождается диэлектрической потерей.

Что касается оптического метода, то здесь трудность связана с определением коэффициента преломления в направлении, перпендикулярном слоям. Выполнение закона Френкеля в полупроводниках позволяет легко определить электронную часть диэлектрической проницаемости в слоистых материалах как вдоль, так и поперек слоев. Отметим, что знание величины  $\epsilon$  играет важную роль при интерпретации оптических свойств полупроводников и при определении емкости в полупроводниковых преобразователях, в частности  $p-n$ -переходах и переключающих приборах.

На основе результатов измерений зависимости  $\sigma$  от  $\sqrt{E}$ , представленных на рис. 1,  $a, b$  и 2, построена зависимость кубических кристаллов  $\sigma$  от  $10^3/T$  при различных электрических полях. Анализ полученных данных показывает, что как в области выполнения закона Ома, так и в сильных полях имеет место закономерность (3). При этом обнаружено уменьшение наклона прямых  $\lg \sigma$  от  $10^3/T$ , т.е. энергии активации  $E_t$  в зависимости от  $E$ . Уменьшение  $E_t$  при различных полях согласуется с выражением (4). Эта закономерность демонстрируется на рис. 4, где представлены зависимости  $E_t$  от  $E$  для монокристаллов  $\text{GaSe}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (кривые 1 и 2 соот-

ветственно). Экстраполяция кривых 1 и 2 для  $\text{GaSe}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  соответственно в сторону увеличения электрического поля позволила определить поле пробоя для этих кристаллов, которые оказались равными  $5 \cdot 10^5$  и  $7 \cdot 10^5$  В/см. При этих полях

$$E_0 - e \cdot \sqrt{\frac{eE}{\pi\epsilon\epsilon_0}} = 0, \quad E_0 = e \sqrt{\frac{eE}{\pi\epsilon\epsilon_0}}.$$

Отсюда следует вывод, что, когда в полупроводниках и диэлектриках локальные уровни полностью ионизируются, т.е. исчезают, имеет место равенство

$$e \sqrt{\frac{eE}{\pi\epsilon\epsilon_0}} = \frac{n}{\bar{n}} kT. \quad (9)$$

Оценка  $\bar{n} = m\epsilon(kT)^2/2\pi\hbar^2q^2$  по известным физическим величинам ( $m = 9.1 \cdot 10^{-31}$  кг — эффективная масса электрона,  $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_\infty = 10 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м,  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,  $T = 300$  К,  $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$  Дж·с,  $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл), величина которой равна  $\bar{n} = 7.3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, позволила из (8) определить концентрацию свободных носителей тока в слоистых кристаллах  $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$  ( $4 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{13}$ ) см<sup>-3</sup> и в кубических кристаллах  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ( $5 \cdot 10^8 - 10^{10}$  см<sup>-3</sup>).

### 3. Заключение

Анализ результатов измерений электропроводности слоистых  $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$  и кубических  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  кристаллов показывает, что наклон температурной зависимости  $\lg \sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$  с увеличением  $E$  уменьшается в соответствии с формулой (2) и при этом  $E_t$  линейно уменьшается с ростом  $\sqrt{E}$ . Экстраполяция этой зависимости в сторону увеличения электрического поля позволила определить величину электрического поля пробоя в слоистых (типа  $\text{GaSe}$ ) и кубических (типа  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) кристаллах, которая находится в интервале ( $5 \cdot 10^5 - 7 \cdot 10^5$ ) В/см. Совместно решая уравнение (3) и (4) с учетом экспериментальных данных об электропроводности в зависимости от электрического поля, определена концентрация избыточных носителей тока, равная ( $4 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{13}$ ) см<sup>-3</sup> и ( $5 \cdot 10^8 - 10^{10}$ ) см<sup>-3</sup> для кристаллов типа  $\text{GaSe}$  и кубических кристаллов типа  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  соответственно.

### Список литературы

- [1] Ф. Мейзда. *Электронные измерительные приборы и методы измерений* (М., Мир, 1990).
- [2] А.А. Рогачев, И.Н. Саблина. ФТТ, **8** (1), 187 (1966).
- [3] К.В. Шалимова. *Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам* (М., Высш. шк., 1968).
- [4] И.Ю. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [5] В.И. Фистуль. *Введение в физику полупроводников* (М., Высш. шк., 1984).

- [6] Я.И. Френкель. ЖЭТФ, **8**, 1893 (1938).
- [7] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Мир, 1977).
- [8] Ф. Блатт. *Теория подвижности электронов в твердых телах* (М., Физматгиз, 1963).
- [9] Я.И. Френкель. ЖЭТФ, **23**, 619 (1952).
- [10] А.М. Саржевский. *Оптика. Полный курс* (Едиториал УРСС, 2004).
- [11] И.З. Фишер, Ч.К. Смолик. *ФТТ*. Сб. статей, ч. 2 (М., 1959).
- [12] В.Б. Сандомирский, А.А. Суханов, А.Г. Ждан. ЖЭТФ, **58** (5), 1683 (1970).
- [13] З.С. Медведева. *Халькогениды элементов III (B) подгруппы Периодической системы* (М., Наука, 1968).
- [14] E.S. Guseinova, V.A. Gadzhiev, V.G. Tagiyev. *Phys. Status Solidi B*, **36**, 75 (1969).
- [15] А.М. Пашаев, Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев. ФТТ, **55** (5), 861 (2013).
- [16] А.Ф. Иоффе. *Физика полупроводников* (М.; Л., Изд-во АН СССР, 1957).
- [17] S.D. Ganichev, I.N. Yassievich, A.A. Istratov, Eicke R. Weber. *Phys. Rev. B*, **61** (15), 361 (2000).
- [18] К.А. Насыров, В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, Д.В. Гриценко, Д.-В. Ли, Ч.В. Ким. *Изв. РГПУ им. А.И. Герцена*, №5 (13), 447 (2005).
- [19] Y.Q. Wu, H.C. Lin, P.D. Ye. *Appl. Phys. Lett.*, **90** (7), 072105 (2007).
- [20] В.А. Гриценко. УФН, **182** (5), 531 (2012).
- [21] C. Manfredotti, R. Murri, A. Rizzo. *Phys. Rev. B*, **10** (8), 3387 (1974).
- [22] C. Manfredotti, A.M. Mancini, R. Murri, A. Rizzo, L. Vasenelli. *Nuovo Cimento B*, **39** (1), 257 (1977).
- [23] А.П. Одринский. ФТП, **44**, 883 (2010).
- [24] G.A. Dussel, K.W. Boer. *Phys. Status Solidi B*, **39**, 375 (1970).
- [25] Б.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, С.Ю. Саркисов. ФТП, **44**, 1194 (2010).

Редактор Г.А. Оганесян

## Influence of electric field on the activation energy of local levels in semiconductors with layered (GaSe) and cubic structure (Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)

A.M. Pashayev<sup>1</sup>, B.H. Tagiyev<sup>1,2</sup>, O.B. Tagiyev<sup>2,3</sup>, V.T. Majidova<sup>1</sup>, I.Z. Sadikhov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Aviation Academy,  
Az-1045 Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup> Azerbaijan National Academy of Sciences,  
Institute of Physics,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University Campus  
in Baku,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** The results of electro-conductivity in high electric fields (up to  $5 \cdot 10^5$  V/cm) in temperature range of (77–300) K are presented for layered (GaSe, GaTe and their solid solutions) and cubic Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> crystals. Obtained results were compared with the phenomenological theory of concentration instability in semiconductors. Role of Frenkel's effect, connected with thermo-electronic ionization of traps leading to instability processes in semiconductors with S-type CV characteristics are considered. Based on the results of electro-conductivity measurements of layered and cubic crystals with Frenkel's effect and theory of current instability in semiconductors the free carrier concentrations are estimated for mentioned semiconductors:  $n = (3 \cdot 10^{13} - 4 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$ .