

# Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия слоистых кристаллов высокоомного GaSe

© А.П. Одринский<sup>†</sup>

Институт технической акустики Национальной академии наук Белоруссии,  
210017 Витебск, Белоруссия

(Получена 7 декабря 2009 г. Принята к печати 14 декабря 2009 г.)

Методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии исследованы дефекты в высокоомном монокристалле *p*-GaSe. Результаты показали присутствие ловушек, соответствующих вакансии галлия и протяженным дефектам. Обнаружены также ловушки с энергией термоактивации 0.13, 0.39 и 0.53 эВ. Проводится обсуждение их природы.

## 1. Введение

Обладающие ярко выраженной анизотропией физических свойств кристаллы GaSe перспективны для применения в фотоэлектронике, фотовольтаике, нелинейной оптике, включая, например, перестраиваемые в широких пределах источники когерентного инфракрасного (ИК) излучения [1], и т.д. Электрически активные дефекты в низкоомном GaSe в некоторой степени исследованы [2–6], в то время как требующиеся в ряде случаев для практического использования высокоомные кристаллы изучены значительно меньше. В материалах с высоким удельным сопротивлением существует проблема воздействия электрическим полем на заполнение дефектов неравновесными носителями, что ограничивает применимость распространенных методов исследований DLTS (deep level transient spectroscopy) [7]. В данных материалах эффективно применение фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (PICTS (photo-induced current transient spectroscopy [8])) — разновидности нестационарной спектроскопии, использующей световое возбуждение полупроводника. В данной работе представлены результаты исследования высокоомного GaSe этим методом.

## 2. Описание эксперимента

Кристалл *p*-GaSe имел размеры  $2 \times 7 \times 0.3$  мм. Концентрация носителей заряда составляла  $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при 300 К. Омические контакты формировались заливкой торцов кристалла серебряной пастой. Геометрия протекания тока — вдоль слоев кристалла. Качество контактов оценивали по вольт-амперной характеристике, которая была линейна при комнатной температуре. Световое возбуждение падало перпендикулярно поверхности кристалла — плоскости скола и выбиралось из условия получения максимального фотоотклика, что соответствовало энергии фотонов  $h\nu = 1.90\text{--}2.05$  эВ при плотности потока фотонов на поверхности образца  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Измерительная установка и методика измерений описана в работе [9] с модернизацией

платы регистрации данных на компьютере [10]. При регистрации релаксации фотока проводилось поточечное накопление и усреднение кинетики сигнала (60 реализаций), содержащей 2000 отсчетов, расположенных через фиксированный интервал времени  $\Delta t = 4 \cdot 10^{-5}$  с. Регистрация проводилась в процессе нагрева образца со скоростью  $\sim 2$  К/мин в диапазоне температур 78–330 К, с шагом 1 К.

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведен образец спектра PICTS с хорошо различимыми максимумами, обозначенными  $A_1\text{--}A_5$ . Смещение положения максимума на шкале температур в наборе спектров позволяет сопоставить максимум термоэмиссии  $e_t$  с ловушек, неравновесно заполняемых при фотовозбуждении. Зависимость от температуры скорости термоэмиссии с ловушек  $A_1\text{--}A_5$  представлена на рис. 2. Оценки энергии термоактивации ловушек  $E_t$  и эффективного сечения захвата  $S_t$  приведены в таблице совместно с диапазонами температур регистрации термоэмиссии  $\Delta T$ .

В отличие от DLTS в фотоэлектрической релаксационной спектроскопии нет возможности установить знак носителей заряда, захватываемых ловушкой. Учитывая, что материал широкозонный, обладающий значительным удельным сопротивлением, наиболее вероятно обнаружение ловушек основных носителей заряда — дырок [11]. Однако зависимость стационарного фототока от температуры (рис. 1) имеет участок термического гашения, сопоставимый с областью интенсивной перезарядки при освещении ловушки  $A_1$ . Можно предположить,

Параметры ловушек

Ловушка	$\Delta T$ , К	$E_t$ , эВ	$S_t$ , $\text{см}^{-2}$
$A_1$	100–115	0.13	$7 \cdot 10^{-17}$
$A_2$	140–180	0.17	$1 \cdot 10^{-17}$
$A_3$	180–220	0.39	$2 \cdot 10^{-13}$
$A_4$	230–270	0.53	$6 \cdot 10^{-13}$
$A_5$	280–300	0.75	$4 \cdot 10^{-11}$

<sup>†</sup> E-mail: odra@mail.333.com

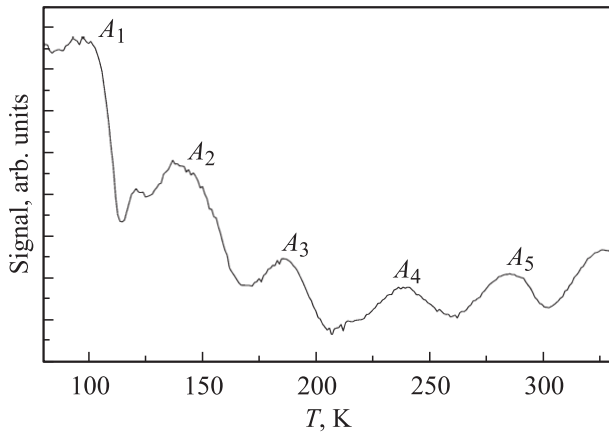


Рис. 1. PICTS-спектр, соответствующий характеристическому времени релаксации 0.01 с.

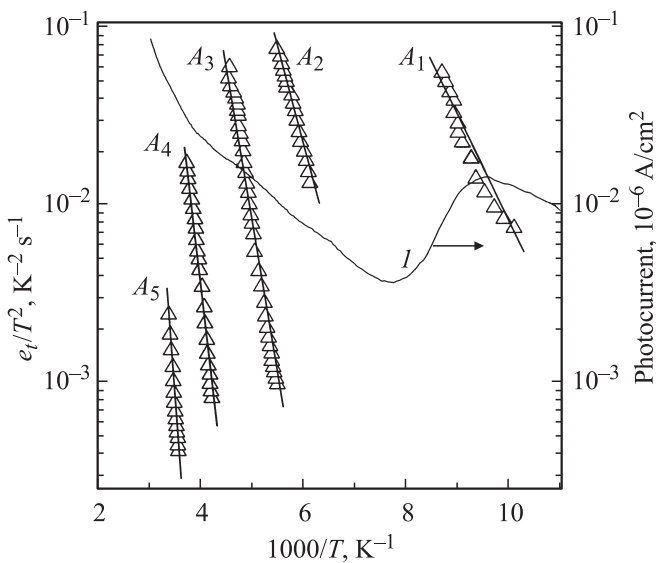


Рис. 2. Зависимости от температуры скорости термоэмиссии с ловушек  $A_1$ – $A_5$  (соответствует оси слева, где  $e_t$  — скорость термоэмиссии,  $T$  — температура). Кривая  $I$  — зависимость стационарного фототока от температуры (соответствует правой оси).

что данная ловушка, захватывая электроны, в низкотемпературной области играет роль фотоочувствляющего центра [12].

В области температур регистрации  $A_2$  и  $A_5$  наблюдался сигнал от ловушек с близкими значениями энергии термоактивации и эффективного сечения захвата методом PICTS [13] в нелегированном GaSe, а также методом DLTS в кристаллах GaSe:In [3]. Хорошее соответствие графиков Аррениуса убедительно идентифицирует ловушки  $A_2$  и  $A_5$  с центрами, наблюдавшимися авторами [3,13].  $A_2$  интерпретируют как характерный для GaSe акцептор — вакансию галлия [13]. DLTS-спектры [3] подтверждают акцепторную природу ловушек  $A_2$  и  $A_5$ . Учитывая значительную величину эффективного сече-

ния захвата, в работе [13]  $A_5$  приписывают протяженным дефектам — дислокациям либо дефектам упаковки.

В низкоомных кристаллах, легированных металлами GaSe:Me (где металл Me = In, Cd, Mn, Cu) [2–5], в области температур регистрации  $A_4$  наблюдается доминирующий в DLTS-спектрах широкий максимум, соответствующий акцептору с энергией термоактивации, зависящей от легирующей добавки и изменяющейся от 0.14 эВ для GaSe:Cu [4] до 0.44 эВ для GaSe:In [3]. Для легирования Cd, Mn и Cu [3–5] путем сравнения данных DLTS с измерениями коэффициента Холла установлено, что данные акцепторы определяют термоактивацию темновой проводимости легированного кристалла, а их концентрация, определяемая из измерений коэффициента Холла, коррелирует со степенью легирования образца. Последнее хорошо согласуется с увеличением высоты максимума в приведенных авторами DLTS-спектрах кристаллов при повышении содержания примеси. Данные акцепторы связывают с комплексными дефектами, образованными вакансией галлия и атома примеси металла [2], что согласуется с уширенной формой DLTS-максимума, соответствующего данному дефекту, а также приблизительным постоянством области температур регистрации максимума для кристаллов, легированных химически отличающимися примесями. Учитывая вышесказанное, можно предположить, что наблюдаемый в данной работе акцептор  $A_4$  также представляет собой комплексный дефект, образованный вакансией галлия и атомом примеси металла. Поскольку исследуемый образец номинально не легирован, это могла быть характерная технологическая примесь. В пользу этого свидетельствует и факт отсутствия максимума  $A_4$  в PICTS-спектрах, полученных на обладавшем приблизительно в 10 раз большим удельным сопротивлением нелегированном монокристалле GaSe, по данным работы [13].

Ловушки  $A_1$  и  $A_3$ , также не наблюдавшиеся в [13], могут быть связаны с характерными для данного способа выращивания кристалла собственными дефектами либо неконтролируемыми примесями, включая иное положение в решетке атома примеси металла, входившего в состав комплекса  $A_4$ . Реализация последней ситуации выглядит вполне возможной, учитывая, что, по данным [2], легирование индием вело к образованию двух акцепторных уровней. В то же время для DLTS-спектров низкоомного GaSe из работ [3–5] характерна регистрация единственного акцепторного дефекта — комплекса вакансии галлия и атома примеси металла.<sup>1</sup> Однако в образцах с Mn в фотолюминесценции присутствуют 3 линии, связанные с легирующей добавкой [4]. По данным фотолюминесценции, известны 2 акцепторных уровня: 0.13 и 0.18 эВ, связанных с легированием Cd [14], а также акцепторы 0.013 и 0.093 эВ, связанные с легированием Mn [15,16]. Эти факты свидетельствуют либо о

<sup>1</sup> Авторы [3–5] подчеркивают, что сосредоточили внимание на исследовании дефектов акцепторного типа.

существенно меньшей концентрации данных дефектов, либо о их слабой электрической активности. В нашем случае значения эффективных сечений захвата для  $A_1$  и  $A_3$  противоречат их предполагаемой слабой электрической активности. В то же время проведенная по методике [17] оценка концентрации дает приблизительно в 20 раз большее значение для  $A_4$  в сравнении с  $A_1$  и  $A_3$ . Таким образом,  $A_3$  и  $A_1$  могли быть сопутствующими  $A_4$  дефектами, присутствующими в меньшей концентрации. Например, примесь металла щелочной группы могла образовать ловушку электронов в качестве дефекта внедрения и ловушку дырок, замещая галлий в кристаллическом узле. В дальнейших исследованиях планируется более определенное выяснение природы данных дефектов.

#### 4. Заключение

Таким образом, в фотозлектрической нестационарной спектроскопии высокоомных монокристаллов  $p$ -GaSe наблюдались ловушки дырок, обусловленные вакансией галлия и протяженным дефектом, типом дислокации или дефектом упаковки [13]. Обнаружены ловушки дырок  $A_4$  и  $A_3$ , а также ловушка электронов  $A_1$ . Предложена интерпретация  $A_4$  как комплекса вакансии галлия и атома неизвестного металла — характерной технологической примеси, а присутствующих в меньшей концентрации  $A_1$  и  $A_3$  как сопутствующих дефектов, связанных с иным положением атома примеси в кристаллической решетке.

Автор благодарен А.К. Федотову (БГУ, г. Минск) за предоставленные образцы кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

#### Список литературы

- [1] Y.K. Hsu, C.W. Chen, J.Y. Huang, C.L. Pan, J.Y. Zhang, C.S. Chang. *Opt. Express*, **14**, 5484 (2006).
- [2] Y. Cui, R. Dupere, A. Burger, D. Johnstone, C. Mandal, S.A. Payne. *J. Appl. Phys.*, **103**, 013 710 (2008).
- [3] S. Shigetomi, T. Ikari, H. Nakashima. *J. Appl. Phys.*, **73**, 4686 (1993).
- [4] S. Shigetomi, T. Ikari, H. Nakashima. *J. Appl. Phys.*, **76**, 310 (1994).
- [5] S. Shigetomi, T. Ikari, H. Nakashima. *J. Appl. Phys.*, **80**, 4779 (1999).
- [6] Y.K. Hsu, C.S. Chang, W.C. Huang. *J. Appl. Phys.*, **96**, 4125 (2004).
- [7] D.V. Lang. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023 (1974).
- [8] Ch. Herter, M. Boilou, A. Mitonneau, D. Bois. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 821 (1978).
- [9] И.А. Давыдов, А.П. Одринский. Деп. ВИНТИ № 6285-В90 (1990).
- [10] А.П. Одринский. В сб.: *Матер. V Междунар. конф. „Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств“* (Полоцк, Белоруссия, 2008) т. 3, с. 80.

- [11] J.C. Balland, J.P. Zielinger, C. Noguét, M. Tapiéro. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **19**, 57 (1986).
- [12] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981) с. 30.
- [13] G. Micocci, P. Siciliano, A. Tepore. *J. Appl. Phys.*, **67**, 6581 (1990).
- [14] S. Shigetomi, T. Ikari, H. Nakamura. *J. Appl. Phys.*, **69**, 7936 (1991).
- [15] V. Capozzi, A. Minafra. *J. Phys. C*, **14**, 4335 (1981).
- [16] V. Capozzi. *Phys. Rev. B*, **28**, 4620 (1983).
- [17] А.П. Одринский. ФТП, **39**, 660 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

#### Photo-induced current transient spectroscopy of high-resistively layered GaSe crystals

A.P. Odrinsky

Institute Technical Acoustics,  
National Academy of Sciences of Belarus,  
210017 Vitebsk, Republic of Belarus

**Abstract** Defects in high-resistively  $p$ -GaSe monocrystal were studied by photo-induced current transient spectroscopy. The results indicated the presence of traps corresponding to a vacancy of gallium and extended defects. The traps with thermal activation energies of 0.13, 0.39 and 0.53 eV were observed also and their nature are discussed.