

УДК 621.315.592

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ ЛАНТАНИДАМИ
НА НИХ В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ $A^{III}B^{VI}$** **А.Ш.АБДИНОВ, Р.Ф.БАБАЕВА*,
С.И.АМИРОВА, Н.А.РАГИМОВА, Э.А.РАСУЛОВ****Бакинский Государственный Университет,*****Азербайджанский Государственный Экономический Университет
*abdinov-axmed@yandex.ru, Babaeva-Rena@yandex.ru***

Экспериментально исследованы зависимости электрофизических параметров (коэффициента Холла, удельной проводимости и подвижности носителей заряда) от температуры, легирования тяжелыми лантанидами (гадолинием, гольмием, диспрозием, эрбием) от технологического происхождения и предыстории изучаемого образца в кристаллах самых характерных представителей класса слоистых полупроводниковых соединений $A^{III}B^{VI}$ моноселенидов индия и галлия.

Установлено, что при низких температурах в различных образцах нелегированных кристаллов этих полупроводников величины электрофизических параметров отличаются и с увеличением значения исходного удельного сопротивления исследуемого образца ход основных характеристик этих параметров существенно расходятся от теории пространственно-однородных кристаллических полупроводников.

Показано, что эти обнаруженные отличия электрофизических параметров и расхождение их основных характеристик от теории пространственно-однородных кристаллических полупроводников, прежде всего, обусловлены слабой связью между слоями и наличием вследствие этого, случайных макроскопических дефектов в исследуемых образцах. Образцы кристаллов слоистых соединений $A^{III}B^{VI}$ можно описать как композитные структуры, состоящие в целом из полупроводниковых низкоомной матрицы и высокоомного наполнителя с одинаковыми химическими составами и кристаллической структурой. Обнаруженные аномалии электрофизических параметров и характеристик в этих полупроводниках можно варьировать легированием тяжелыми лантанидами.

Ключевые слова: коэффициент Холла, удельная проводимость, подвижность носителей заряда, происхождения образца, предыстория образца, исходное удельное сопротивление, случайные макроскопические дефекты.

Развитие современной электроники помимо создания новых полупроводниковых материалов, обладающих оптимальными для каждого

конкретного применения свойствами, требует и все более глубоких исследований физических свойств уже известных. В этом аспекте привлекает внимание также полупроводниковые соединения $A^{III}B^{VI}$ со слоистой кристаллической структурой - монселениды индия и галлия (n-InSe и p-GaSe) [1]. В данной работе представлены полученные нами при исследовании влияния различных факторов, в том числе легирования на электрофизические параметры монселенидов соединений $A^{III}B^{VI}$ со слоистой кристаллической структурой.

Величина исходного (имеющего место при температуре 77К) темнового удельного сопротивления (ρ_{T0}) образцов нелегированных кристаллов n-InSe и p-GaSe в зависимости от их технологического происхождения менялась в пределах $\sim 2 \cdot 10^3 \div 10^7$ Ом·см и $\sim 5 \cdot 10^3 \div 7 \cdot 10^7$ Ом·см, соответственно. Содержание введенной примеси (N_{Ln}) в различных образцах легированных кристаллов обоих полупроводников составляло 10^{-5} ; $5 \cdot 10^{-5}$; 10^{-4} ; $5 \cdot 10^{-4}$; 10^{-3} ; $5 \cdot 10^{-3}$; 10^{-2} ; $5 \cdot 10^{-2}$; 10^{-1} ат.%. Измерения проводились в диапазоне $T=77 \div 350$ К .

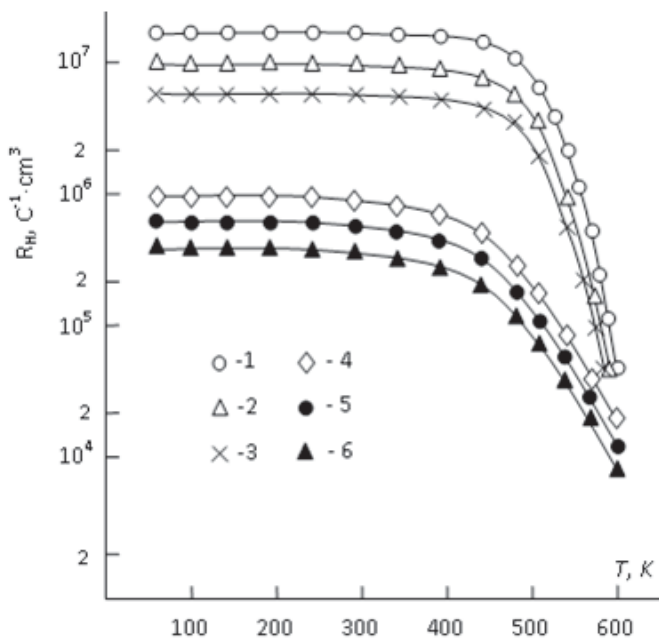


Рис.1. Температурная зависимость коэффициента Холла в чистых кристаллах монселенидов галлия (кр. 1-3) и индия (кр. 4-6) с различным исходным темновым удельным сопротивлением. ρ_0 , Ом·см: 1 - $5 \cdot 10^3$; 2 - $7 \cdot 10^6$; 3 - 10^8 ; 4 - 10^3 ; 5 - $5 \cdot 10^5$; 6 - 10^7

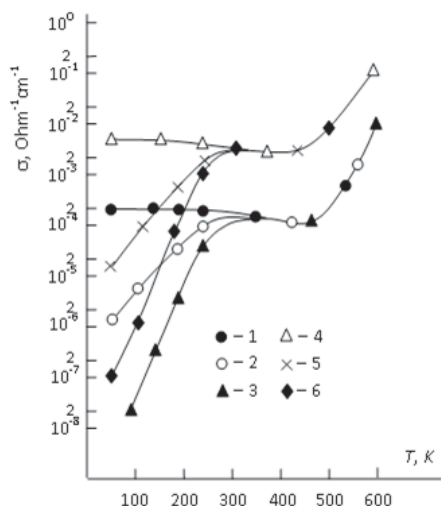


Рис.2. Температурная зависимость удельной проводимости в чистых кристаллах моноселенидов галлия (кр. 1-3) и индия (кр. 4-6) с различным исходным темновым удельным сопротивлением. ρ_0 , Ом·см: 1 - $5 \cdot 10^3$; 2 - $7 \cdot 10^6$; 3 - 10^8 ; 4 - 10^3 ; 5 - $5 \cdot 10^5$; 6 - 10^7

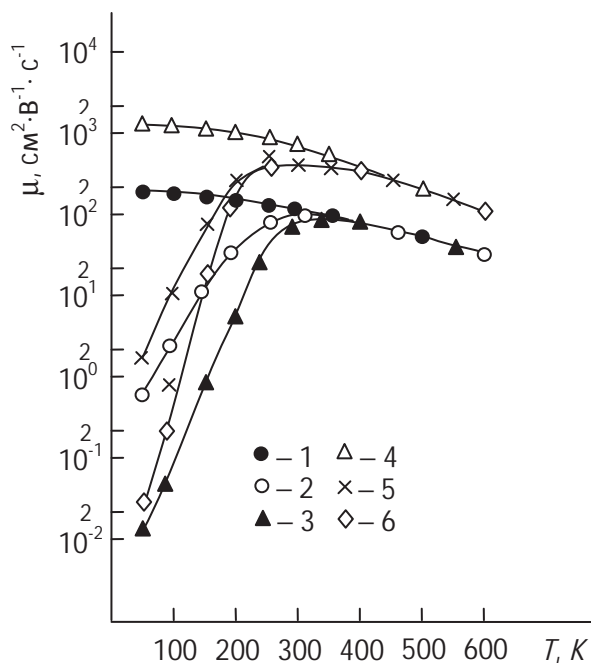


Рис.3. Температурная зависимость подвижности свободных носителей заряда в чистых кристаллах моноселенидов галлия (кр. 1-3) и индия (кр. 4-6) с различным исходным темновым удельным сопротивлением. ρ_0 , Ом·см: 1 - $5 \cdot 10^3$; 2 - $7 \cdot 10^6$; 3 - 10^8 ; 4 - 10^3 ; 5 - $5 \cdot 10^5$; 6 - 10^7

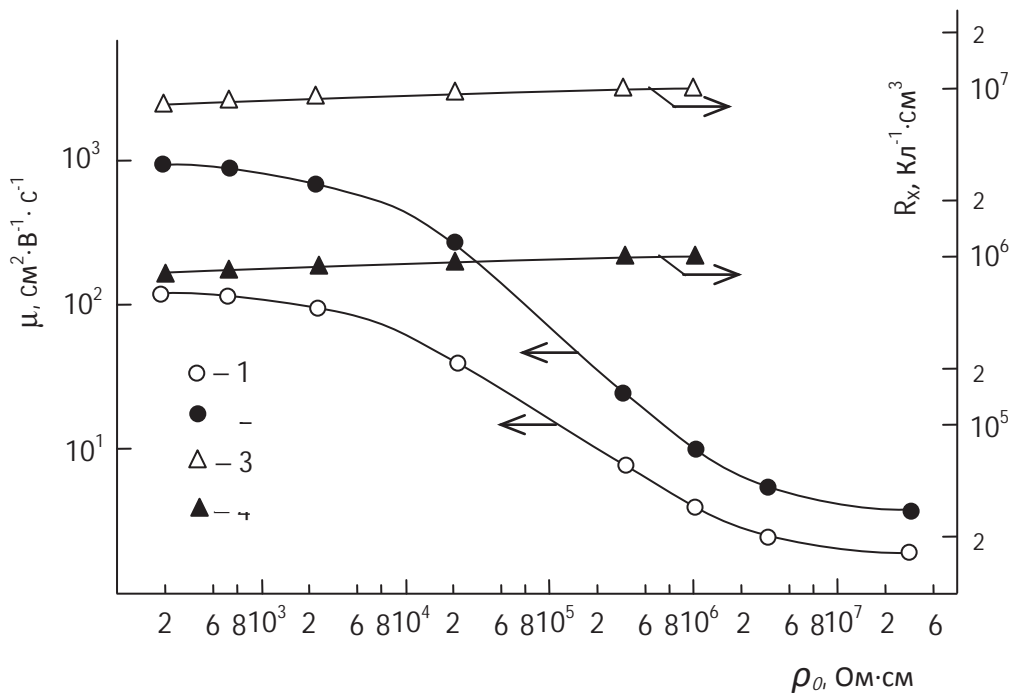


Рис. 4. Зависимость подвижности свободных носителей заряда (кр. 1 и 2) и коэффициента Холла (кр.3 и 4) от величины исходного удельного сопротивления в чистых кристаллах моноселенидов галлия (кр.1 и 3) и индия (кр.2 и 4).

$T=77\text{ K}$

Измерения электрофизических параметров проводились традиционным трёхзондовым методом в переменных электрических и магнитных полях с применением усилителей электрических сигналов [2]. При этом как рабочий, так и холловский ток протекал вдоль, а магнитное поле было направлено перпендикулярно естественным слоям кристалла. В диапазоне $T \approx 77 \div 450\text{ K}$ экспериментально измерялись температурные зависимости удельной проводимости (σ), коэффициента Холла (R_H) и подвижности носителей заряда (μ), а также зависимости μ , σ , R_H от ρ_{T0} и N_{Ln} .

Установлено, что в высокоомных ($\rho_{T0} \geq 7 \cdot 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$ для n-InSe и $\rho_{T0} \geq 2 \cdot 10^4\text{ Ом}\cdot\text{см}$ для p-GaSe) образцах изучаемых полупроводников в области $T \leq 250\text{ K}$ зависимости $\sigma(T)$, $\mu(T)$ и $R_H(T)$ имеют аномальный ход. В частности, в этой области температуры в кристаллах обоих полупроводников с понижением температуры до 77 K величина R_H не меняется (рис. 1), а величины σ (рис. 2) и μ (рис. 3) – уменьшаются активационным характером и имеют одинаковую энергию активации $\sigma, \mu \sim \exp(-\frac{\Delta\epsilon}{kT})$. При

$T \leq 250\text{ K}$ в кристаллах обоих полупроводников обнаруживается специфиче-

ческая зависимость μ от ρ_{T0} (рис. 4, кр. 1 и 2), а также μ и σ от N_{Ln} (рис. 5, кр. 1, 2 и 5, 6, соответственно), а зависимость R_X от ρ_{T0} и N_{Ln} - не наблюдается (рис. 4 и 5, кр. 3 и 4, соответственно).

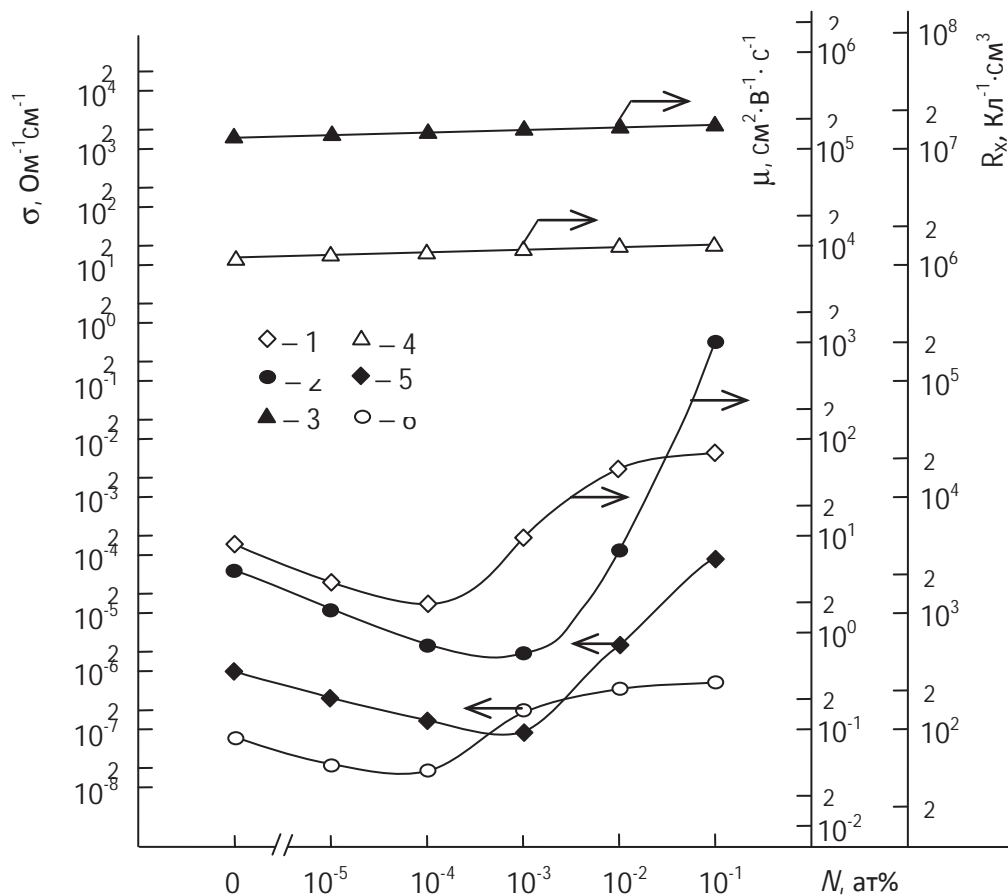


Рис. 5. Зависимость подвижности носителей заряда (кр. 1 и 2), коэффициента Холла (кр. 3 и 4) и удельной проводимости (кр. 5 и 6) от содержания введенной примеси РЗЭ в кристаллах моноселенидов галлия (кр. 1, 3 и 5) и индия (кр. 2, 4 и 6).

$T=77\text{ K}$

Установлено, что при температуре 77 К в высокоомных образцах исследуемых полупроводников величина μ совсем незначительна (иногда составляет всего лишь доли единицы $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Однако с повышением температуры до 300÷350 К она увеличивается по экспоненциальному закону ($\mu \sim e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$) до $\sim 600\div 1000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $\sim 300\div 500\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ для n-InSe и p-GaSe, соответственно. При низких температурах величины μ и σ с ростом ρ_{T0} уменьшаются, а с изменением N_{Ln} - меняются немонотонно.

Влияние легирования лантанидами на электрофизические параметры в исследуемых кристаллах наблюдается лишь при $T \leq 250 \div 300$ К (для различных образцов в зависимости от содержания введенной примеси), при малых содержаниях введенной примеси (при $N_{Ln} < 10^{-2}$ ат. %) и в основном заключается в изменениях величин μ и σ , а также хода кривых зависимостей $\sigma(T)$, $\mu(T)$, $\sigma(E)$, $\mu(E)$ с изменением N_{Ln} . Наибольшее влияние легирования лантанидами на электрофизические параметры наблюдается при содержаниях введенной примеси $N_{Ln} \approx 5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$ ат. % в различных образцах в зависимости от материала исследуемого полупроводника и химической природы введенной примеси. Состояние с высокой степенью воспроизводимости и стабильности электрофизических параметров и характеристик кристаллов n-InSe<Ln> и p-GaSe<Ln> наблюдается при содержаниях введенной примеси большего определенного значения $(N_{Ln})_{кр}$. Значение $(N_{Ln})_{кр}$ зависит как от материала полупроводника, так и от химической природы введенной примеси. Сравнение результатов для легированных различными лантанидами с $N_{Ln} \approx 10^{-1}$ ат. % образцов показали, что в них величины и ход основных зависимостей электрофизических параметров совпадают, а также обладают высокой степенью стабильности и воспроизводимости. При увеличении атомного номера введенной примеси (при переходе от Gd к Er), величина $(N_{Ln})_{кр}$ уменьшается от $\sim 10^{-1}$ до $\sim 10^{-2}$ ат. % и от $\sim 10^{-1}$ до $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ ат. % в кристаллах n-InSe<Ln> и p-GaSe<Ln>, соответственно. При $T \geq 320 \div 330$ К во всех исследуемых образцах обоих полупроводников (в нелегированных с различными ρ_{T0} и легированных лантанидами с различной химической природой при различных N_{Ln}) основные зависимости электрофизических параметров удовлетворительно подчиняются закономерностям теории пространственно-однородных кристаллических полупроводников. С уменьшением величины ρ_{T0} характер электрофизических параметров в образцах нелегированных кристаллов n-InSe и p-GaSe в области низких температур тоже приближается критериям этой теории.

Сравнительный анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что обнаруженные особенности электрофизических параметров, т.е. разброс величин электрофизических параметров для разных образцов и расхождение хода их зависимостей от различных факторов с увеличением величины исходного темнового удельного сопротивления исследуемого образца от теории пространственно-однородных кристаллических полупроводников, зависимости этих разбросов и расхождений от величины ρ_{T0} в нелегированных и содержания вводимой примеси в легированных лантанидами с различной химической природой монокристаллах n-InSe и p-GaSe не могут однозначно объясняться лишь в рамках соответствующих представлений этой теории. При этом необходимо учитывать также наличие в этих кристаллах случайных макроскопических

дефектов (СМД) и вакансий металлического компонента соединений $A^{III}B^{VI}$ (атомов In и Ga в кристаллах n-InSe и p-GaSe, соответственно). Возникшие вследствие слабой Ван-дер-Ваальсовой связи между слоями [1] СМД имеют одинаковый химический состав и кристаллическую структуру с основной матрицей, но - большое удельное сопротивление. Поэтому эти кристаллы можно описывать как композитную структуру, состоящую в целом из полупроводниковой низкоомной матрицы (НМ) и высокоомного наполнителя (ВН) с одинаковыми химическими составами и кристаллической структурой. В такой полупроводниковой структуре на границах НМ и ВН существуют рекомбинационные и между соседними СМД - дрейфовые барьеры [3]. В исходном состоянии, чем больше число и размеры дрейфовых барьеров в кристалле, тем высокой будет его темновое удельное сопротивление, низкой - подвижность носителей заряда, более значительное - расхождение экспериментальных результатов от представлений теории пространственно однородных кристаллических полупроводников, а в образцах с различными ρ_{T0} - разброс электрофизических параметров и их основных характеристик. Исходя из активационного характера экспериментально обнаруженной зависимости μ от T , по наклону кривых зависимостей $\mu(T)$ определены значения энергетической высоты этих дрейфовых барьеров ($\Delta\epsilon_i$), которые при 77 К для различных образцов (в зависимости от величин ρ_{T0} и N_{Ln}) n-InSe и p-GaSe составляли $\sim 0.05 \div 0.15$ эВ и $\sim 0.10 \div 0.20$ эВ, соответственно. При легировании лантанидами, ионы введенной примеси, скапливаясь на СМД, увеличивают их размеры. Вследствие чего, сначала (при $N_{Ln} \approx 5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$ ат.% в различных образцах в зависимости от материала исследуемого полупроводника и химической природы введенной примеси) с ростом N_{Ln} пространственная неоднородность и, соответственно, препятствие созданных СМД барьеров на дрейф носителей заряда усиливается. Далее, т.е. при $(5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}) < N_{Ln} \leq 10^{-1}$ ат.%, из-за «укрупнения» СМД, расстояние между соседними случайными макроскопическими дефектами становятся сравнимы с длиной диффузии, а, следовательно, и длиной свободного пробега носителей заряда. При этом макроскопические дефекты «сплачиваются» и подобно случаю для сильнолегированных полупроводников, кристаллы исследуемых соединений $A^{III}B^{VI}$ постепенно приближаются к пространственно-однородному состоянию [4]. Поэтому зависимости $\sigma(N_{Ln})$ и $\mu(N_{Ln})$, а также влияние содержания введенной примеси лантанидов на зависимости $\sigma(T)$, $\mu(T)$ имеют немонотонный характер. Помимо этого, из-за усиления ковалентной связи между слоями за счет вхождения ионов трехвалентных лантанидов в существующие на соседних слоях вакансии A^{III} , усиливается также общая межслойная связь в кристаллах и увеличивается их устойчивость. Оба этих процессов, в свою очередь, приводят к росту электропроводности и подвижности носителей заряда, а также повыше-

нию стабильности и воспроизводимости электрофизических параметров и характеристик в кристаллах $A^{III}B^{VI}\langle Ln \rangle$. Независимость величин и хода основных характеристик электрофизических параметров от химической природы введенной примеси свидетельствует о том, что введенные при таких содержаниях ($N \leq 10^{-1}$ ат.%) атомы лантанидов не создают активные примесные уровни, скапливаясь на СМД и (или) входя в вакансии A^{III} меняют лишь окружающую СМД области пространственного заряда (ОПЗ) и (или) устойчивость кристалла, соответственно. Зависимость значения $(N_{Ln})_{кр}$ от материала полупроводника и химической природы введенной примеси связана с плавным уменьшением размеров атомов и ионов используемых в качестве примесей лантанидов при увеличении атомного номера (по ряду Gd, Dy, Ho, Er) [5, 6]. Эта ситуация облегчает вхождение используемых лантанидов в вакансии A^{III} с увеличением их атомных номеров. Кроме того, из-за большого значения ионного радиуса Ga по сравнению с In [5, 7] в p-GaSe<PЗЭ> изучаемые лантаниды легко входят в вакансии металлического компонента, чем в n-InSe<PЗЭ>.

Таким образом, можно заключить, что:

- обнаруженные в образцах кристаллах полупроводниковых соединений $A^{III}B^{VI}$ со слоистой структурой разброс величин электрофизических параметров для различных образцов и расхождения хода их основных зависимостей от теории пространственно-однородных кристаллических полупроводников, прежде всего связаны с наличием в этих кристаллах вакансий металлического компонента соединений - A^{III} (атомов In и Ga в кристаллах n-InSe и p-GaSe, соответственно) и возникших вследствие слабой связи между соседними слоями - случайных макроскопических дефектов;

- для выяснения особенностей кинетических параметров в этих полупроводниках можно применит модель композиционной структуры, состоящей в целом из низкоомной матрицы и одинаковыми с ней химическим составом и кристаллической структурой, но более высокоомными случайными наполнителями;

- при легировании лантанидами ионы введенной примеси, скапливаясь на СМД, увеличивают их размеры. При малых содержаниях введенной примеси с ростом N_{Ln} препятствие барьеров на дрейф носителей заряда усиливается, а далее из-за «укрупнения» СМД, расстояния между соседними случайными макроскопическими дефектами становятся сравнимы с длиной свободного пробега носителей заряда - макроскопические дефекты «сплачиваются» (их области пространственного заряда перекрываются) и исследуемые кристаллы $A^{III}B^{VI}$ постепенно приближаются к пространственно-однородному состоянию;

- величину и характер зависимостей электрофизических параметров от различных факторов в кристаллах слоистых полупроводников $A^{III}B^{VI}$

можно варьировать процентным содержанием примесей тяжелых лантанидов;

- введенные в кристаллы слоистых полупроводников $A^{III}B^{VI}$ лантанидные примеси при содержаниях $N_{Ln} \leq 10^{-1}$ ат.% скапливаясь на СМД и (или) входя в вакансии A^{III} , меняют лишь размер окружающего СМД области пространственного заряда (ОПЗ) и (или) устойчивость кристалла, соответственно, не создавая активные примесные уровни;

- зависимость значения содержания введенной примеси, выше которого устанавливается состояние с высокой степенью воспроизводимости и стабильности электрофизических параметров и характеристик исследуемых кристаллов $A^{III}B^{VI}$, от материала полупроводника и химической природы введенной примеси обусловлена с плавным уменьшением размеров атомов и ионов используемых в качестве примесей лантанидов при увеличении атомного номера (по ряду Gd, Dy, Ho, Er).

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведева З.С. Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. М.: Наука, 1968, 216 с.
2. Ковтанюк Н.Ф., Концевой Ю.А. Измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1970, 429 с.
3. Шик А.Я. Фотопроводимость случайно-неоднородных полупроводников // ЖЭТФ, 1972, Т. 15, с. 408-410.
4. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, 416 с.
5. Свойства элементов. Под редакцией М.Е. Дрица. Справочное издание. М.: Металлургия, 1985, 672 с.
6. Угай Я.А. Общая неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997, 527 с.
7. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971, 223 с.

LAYLI $A^{III}B^{VI}$ YARIMKEÇİRİCİLƏRİN ELEKTROFİZİKİ PARAMETRLƏRİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ VƏ AĞIR LANTANİDLƏRLƏ AŞQARLANMANIN ÖNLƏRƏ TƏSİRİ

Ə.Ş.ABDİNOV, R.F.BABAYEVA, S.İ.ƏMİROVA, N.Ə.RƏHİMOVA, E.A.RƏSULOV

XÜLASƏ

Laylı quruluşa malik $A^{III}B^{VI}$ yarımkeçiricilər sinfinin xarakterik nümayəndələri olan indium və qallium monoselenidlərində təcrübə olaraq elektrofiziki parametrlərin (Holl əmsalı, xüsusi keçiricilik və yükdaşıyıcıların yürüklüyü) temperaturdan, ağır lantanidlərlə (qadolinium, holmium, disprozium, erbium) aşqarlanmadan, tədqiq olunan nümunələrin texnoloji mənsəyindən və ölçmələrdən əvvəlki tarixindən asılılığı tədqiq olunmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, aşağı temperaturlarda bu yarımkeçiricilərin aşqar daxil edilməmiş kristallarının müxtəlif nümunələrində elektrofiziki parametrlərin qiymətləri fərqlənir və tədqiq olunan nümunələrin ilkin xüsusi müqavimətlərinin qiyməti artdıqca bu parametrlərin əsas xarakteristikalarının gedişi fəzaca bircins kristal yarımkeçiricilər üçün olan nəzəriyyənin müddəalarından kifayət qədər kənara çıxır.

Göstərilmişdir ki, elektrofiziki parametrlərin müşahidə olunan fərqliliyi və onların əsas xarakteristikalarının fəzaca bircins kristal yarımkəçiricilərin nəzəriyyəindən kənara çıxmaları ilk növbədə laylar arası zəif rabitə və bunun nəticəsində tədqiq olunan kristallarda təsadüfi xarakterli makroskopik defektlərin mövcudluğu ilə bağlıdır. $A^{III}B^{VI}$ birləşməli laylı kristalları bütövlükdə eyni kimyəvi tərkibə və kristal quruluşa malik alçaqomlu matrisə və yüksəkəomlu doldurucudan ibarət kompozit strukturlar kimi təsvir etmək olar. Bu yarımkəçiricilərin elektrofiziki parametr və xarakteristikalarının müəyyən olunan anomaliyalarını ağır lantanidlərlə aşqarlarla idarə etmək mümkündür.

Açar sözlər: Holl əmsalı, xüsusi keçiricilik, yükdaşıyıcıların yürüklüyü, nümunənin mənşəyi, nümunənin əvvəlki tarixi, ilkin xüsusi müqavimət, təsadüfi makroskopik defektlər.

PECULIARITIES of ELECTROPHYSICAL PARAMETERS of LAYERED $A^{III}B^{VI}$ SEMICONDUCTORS and EFFECT of DOPING with HEAVY LANTHANIDES

A.Sh.ABDINOV, R.F.BABAYEVA, S.LAMIROVA,
N.A.RAHIMOVA, E.A.RASULOV

SUMMARY

Experimentally have been studied the dependences of electrophysical parameters (Hall coefficient, specific conductivity and mobility of free charge carriers) on temperature in the crystals of the most characteristic representatives of the class of layered $A^{III}B^{VI}$ semiconductor compounds - indium and gallium monoselenides, as well as doping them with heavy lanthanides (gadolinium, holmium, dysprosium, erbium), technological origin and history of the studied sample. It has been established that at low temperatures, in different samples of non-doped crystals of these semiconductors the values of electrical parameters differ and with an increase in the value of the initial specific resistance of the sample under study, the course of the main characteristics of these parameters diverges significantly from the theory of crystalline semiconductors. It is shown that these revealed differences in the electrophysical parameters and the divergence of their main characteristics from the theory of crystalline semiconductors are primarily due to the weak bonds between the layers and the presence, as a consequence, of random macroscopic defects in the crystals under study. Crystals of layered $A^{III}B^{VI}$ compounds can be described as composite structures consisting of the semiconductor low-resistance matrix and a high-resistance filler with the same chemical composition and crystal structure. The detected anomalies of the electrophysical parameters and characteristics in these semiconductors can be varied by doping with heavy lanthanides.

Key words: Hall coefficient, conductivity, charge carrier mobility, sample origin, sample history, random macroscopic defects, initial resistivity.