

PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ȘI FOTOLECTRICE ALE MONOSELENIURII DE GALIU DOPAT CU Cd

Liliana DMITROGLO, Elmira VATAVU, Igor EVTODIEV, Mihail CARAMAN

LCȘ „Fotonică și Metrologie Fizică”

The paper is focused on analysis of structural transformations and investigations on electrical and photoelectrical properties of GaSe and GaSe:Cd semiconductors. The XRD analysis demonstrated that Cd atoms are homogeneously distributed in GaSe. It has been also shown that Cd atoms form localized levels which increase the absorption for $h\nu < E_g$ as well as increase holes' concentration up to $1.42 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Introducere

Monoseleniura de galiu (GaSe) este un semiconductor stratificat cu banda interzisă de 2,0 eV la temperatura camerei [1]. Acest material se cercetează intens în ultimii ani în legătură cu perspectiva utilizării lui în diverse dispozitive optoelectronice și fotonice. Stările impuritate formate în banda interzisă a acestui compus de către atomii de Cu, Cd, Zn sunt cercetate prin multiple metode (absorbție optică, fotoluminescență, DLTS, LST, ETC) [2-6]. Atomii din grupa V, așa ca As și Sb, formează în GaSe nivele acceptoare adânci cu energia de 0,54 eV și 0,58 eV de la marginea benzii de valență, pe când atomii impuritari din grupa IV formează nivele donore adânci, printre care și Sn cu energia medie de 0,6 eV de la minimul benzii de conducție. Energiile nivelelor impuritate în GaSe variază în limite mari (~0,1 eV) și depind de metoda de fabricare a probelor. Motivul acestor devieri poate fi concentrația mare a defectelor proprii în compușii stratificați $A^{III}B^{VI}$ și, în particular, GaSe. Concentrația mare a defectelor proprii în GaSe și, îndeosebi, în GaSe dopat cu diverse elemente, este determinată de politipismul materialului și de defectele compoziționale formate de dopant. În lucrare se analizează stările energetice formate de deplasările planelor atomice în celula elementară, precum și acele formate de Cd ca dopant.

Metodica experimentului

Monocristalele GaSe au fost crescute într-un cuptor cu două zone termice prin metoda Bridgman-Stockbarger. Elementele de Ga și Se cu puritatea 4N luate în cantități stoechiometrice au fost introduse în fiole de cuarț, care după evacuarea gazelor până la presiunea $p < 10^{-5}$ Torr au fost ermetizate. Sinteza compusului s-a petrecut la temperatura 1050°C timp de 8 ore, după care topitura a fost trecută printr-un gradient de temperatură de 20°C/cm până la temperatura 550°C. Procesul de sinteză și creștere a cristalelor a durat ~98 ore. Doparea compusului cu Cd în cantități de 0,05, 0,1, 0,5 și 1% at. s-a petrecut în procesul de sinteză a compusului. Structura cristalină și compozițională s-a examinat prin difracția de raze X la instalația DRON-5, completată cu biblioteca de difractograme din dotarea Laboratorului de cercetare a Facultății de Fizică de la Universitatea „Al.I.Cuza” din Iași. Conductivitatea electrică a eșantioanelor planare de GaSe și GaSe(Cd) a fost măsurată prin metoda celor patru sonde. Caracteristicile fotoelectrice ale cristalelor GaSe nedopate și dopate cu Cd au fost examinate la o instalație spectrală asamblată pe baza monocromatorului MDR-2. În calitate de sursă de lumină în regiunea 250÷700 nm s-a utilizat lampa cu Xe (DKSS-250), iar în regiunea IR apropiat s-a folosit lampa halogenică cu puterea de 150 W.

Rezultate experimentale și interpretări

Pentru a stabili structura compozițională a eșantioanelor au fost înregistrate difractogramele cu radiație X. În Figura 1 sunt prezentate difractogramele de raze X de la cristalele GaSe nedopate (a) și dopate cu 0,50% at. de Cd (b) fragmentate în microlamele.

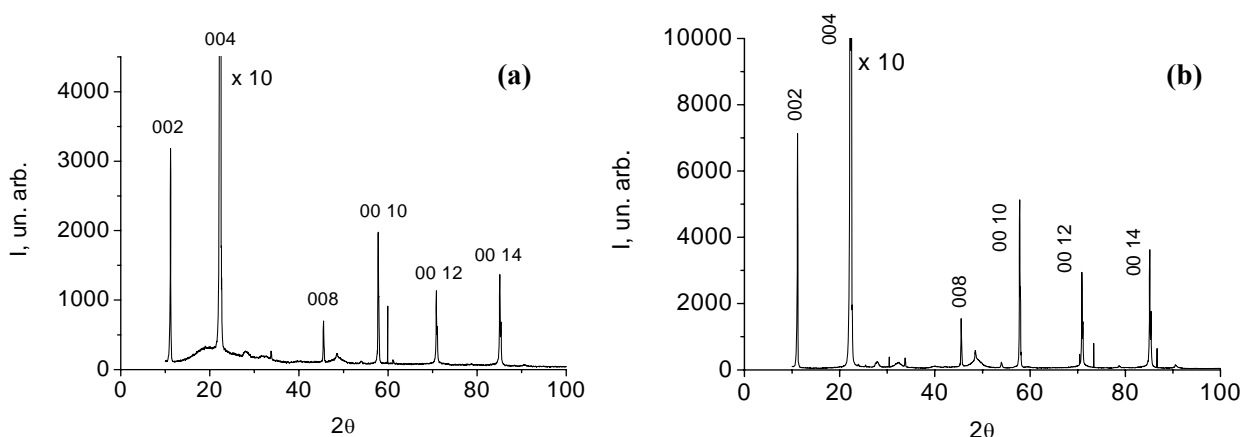


Fig.1. Difractogramele de raze X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54056 \text{ \AA}$) de la monocristalele ϵ -GaSe (a) și ϵ -GaSe(0,50% at. Cd) (b).

După cum se vede din Figura 1, odată cu maximul de difracție de intensitate înaltă cu $2\theta=22,34^\circ$, univoc identificată de mulți autori [7] ca reflexie de la sistemul de plane (004), sunt puse în evidență două linii de intensitate mică la $2\theta=27,50^\circ$ și $45,56^\circ$, care pot fi identificate ca reflexe de la sistemele de plane (112) ale clusterilor de β - CdGa_2Se_4 și, probabil, prin suprapunerea liniilor $45,402^\circ$ și $45,716^\circ$ de la două ansambluri de plane (220) și (204) ale acestei faze. Ca rezultat al tratamentului termic al lingourilor la temperatura $860\div 880^\circ\text{C}$ timp de 24 ore, are loc dispariția clusterilor CdGa_2Se_4 , care prin tratament termic disociază, formându-se monocristale omogen dopate cu acest element chimic. Menționăm că reflexele sus-menționate atribuite fazei CdGa_2Se_4 se evidențiază numai în lingourile cu concentrația cadmiului de 0,50% at. și mai mare.

Din analiza difractogramelor concluzionăm că, în procesul de sinteză a compusului și de creștere a monocristalelor, cadmiul în cantități de până la 0,50% at. se dizolvă omogen în materialul de bază. Această concluzie este confirmată și prin analiza spectrală atomică de emisie de la probe selectate din diferite părți ale lingoului [8].

Nivelele acceptorii și donore formate de defectele proprii în GaSe și acele induse prin doparea compusului cu Cd au fost determinate din analiza dependenței de temperatură a conductivității electrice și de proprietățile optice în regiunea marginii benzii fundamentale de absorbție. Cristalele GaSe nedopate, datorită efectului compensatoriu, au rezistivitate electrică înaltă, ceea ce permite măsurători ale tensiunii Hall la temperaturi mai mari de 295 K.

În Figura 2 este prezentată dependența de temperatură a concentrației golurilor în cristalele primare de GaSe în intervalul de temperaturi de la 295 K până la 510 K. Limita de sus a intervalului termic este determinată de faptul că la temperaturi mai mari de 550 K are loc emisia seleniului din cristalele ϵ -GaSe și, în consecință, degradarea eșantioanelor. În intervalul de temperaturi $295\div 510 \text{ K}$ (Fig.2, curba 1) concentrația golurilor crește cu aproximativ 2 ordine de mărime.

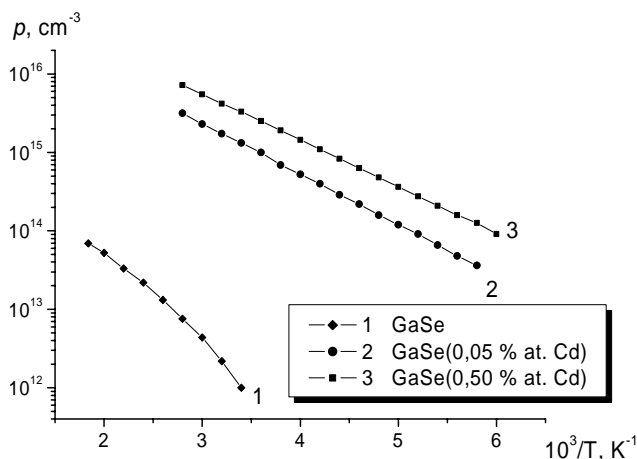


Fig.2. Dependența concentrației golurilor de inversul temperaturii în cristalele GaSe (curba 1) și GaSe dopat cu 0,05% at. Cd (2) și 0,50% at. Cd (3).

Introducerea în GaSe a 0,05% at. de Cd (Fig.2, curba 2) conduce la mărirea concentrației golurilor cu 3 ordine de mărime [9]. Majorând concentrația atomilor de Cd până la 0,50% at. în GaSe stoechiometric se mărește concentrația golurilor (Fig.2, curba 3). Dependența concentrației golurilor de temperatură în cristalele GaSe(Cd) se supune aceleiași legități ca și în cristalele nedopate.

Impuritățile necontrolabile, defectele proprii, precum și Cd ca dopant, odată cu stări energetice acceptorii în GaSe, formează și nivele donore care, parțial, compensează purtătorii de sarcină majoritari (golurile).

Dependența de temperatură a concentrației golurilor p în materialele semiconductoare parțial compensate este funcție exponențială de energia acceptorilor și depinde nu doar de concentrația acceptorilor N_A și a donozilor N_D , dar și de gradul de degenerare a nivelului acceptor γ . Această dependență se descrie prin ecuația prezentată în [10]:

$$p = \frac{2(N_A - N_D)}{\left[1 + \frac{\gamma \cdot N_D}{N_V} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\right] + \left\{\left[1 + \frac{\gamma \cdot N_D}{N_V} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\right]^2 + \frac{4\gamma \cdot (N_A - N_D)}{N_V} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\right\}^{1/2}}, \quad (1)$$

unde E_A – energia de activare a acceptorilor; N_A și N_D – concentrația acceptorilor și a donozilor, respectiv; N_V – densitatea de stări în banda de valență.

Valorile medii ale parametrilor N_A , N_D și E_A care satisfac măsurătorii experimentali prezentați în Figura 2 sunt introduse în Tabel.

Tabel

Valorile medii ale parametrilor N_A , N_D și E_A în monoseleniura de galiu cu diferite concentrații ale atomilor de Cd

| Concentrația Cd, % at. | N_A ($\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) | N_D ($\times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) | E_A , eV | Energia de activare termică, meV | |
|------------------------|---|---|------------|----------------------------------|----|
| 0,00 | $3,8 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-1}$ | 0,56 | 22 | 45 |
| 0,05 | 5,4 | $3 \cdot 10^{-1}$ | 0,24 | 27 | 42 |
| 0,50 | 6,3 | $4,2 \cdot 10^{-1}$ | 0,22 | 42 | - |

În Figura 3 sunt prezentate dependențele conductibilității electrice de inversul temperaturii pentru cristalele GaSe nedopate (a) și dopate cu 0,05 și 0,50% at. de Cd (b). Valorile energiilor de activare termică a conductibilității electrice sunt introduse în Tabel.

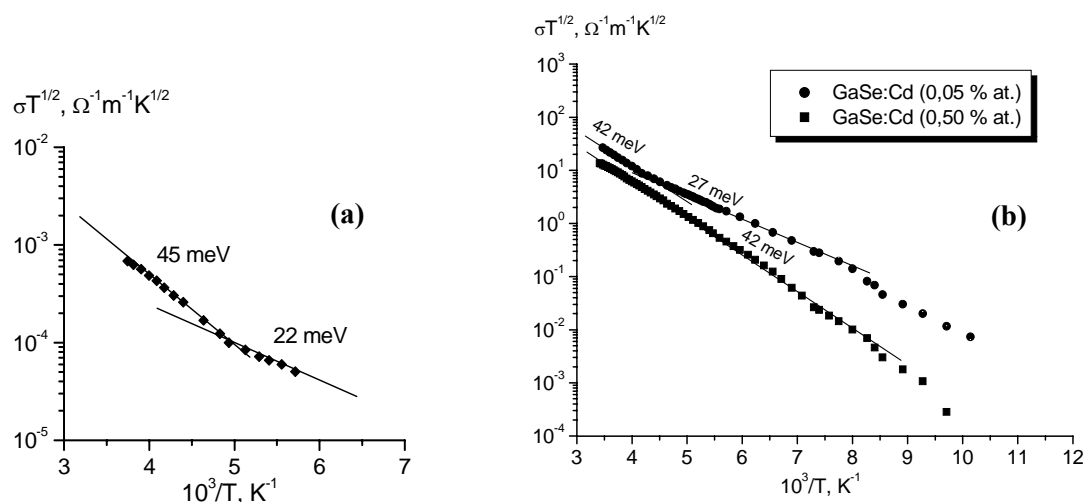


Fig.3. Dependența conductibilității electrice la întuneric de inversul temperaturii pentru cristalele GaSe nedopate (a) și GaSe dopat cu Cd (b).

Cristalele GaSe nedopate și cele dopate cu Cd în cantități până la 0,50% at. sunt fotosensibile în intervalul de energii (1,3÷3,5 eV) (Fig.4). În intervalul de energii $2,2 \leq h\nu \leq 3,4$ eV (curba 1) fotosensibilitatea monoton

crește, atingând valoarea de maxim la energia 3,4 eV, mărime care corespunde tranzițiilor optice din a doua subbandă de valență (Z_3) în banda de conducție (Z_1) [11]. Incluziunea în procesul de absorbție a noului canal conduce la micșorarea substanțială a adâncimii de pătrundere a radiației în probă și, prin aceasta, la mărirea vitezei de recombinare prin intermediul stărilor de suprafață. Astfel, odată cu majorarea energiei fotonilor $h\nu \geq 3,4$ eV, fotocurentul prin eșantion monoton descrește. Marginea violetă a fotosensibilității cristalelor de GaSe este deplasată în adâncul benzii UV ($h\nu > 4$ eV) (curba 1), pe când pentru GaSe(Cd) este plasată la frontiera violet-UV (curbele 2 și 3).

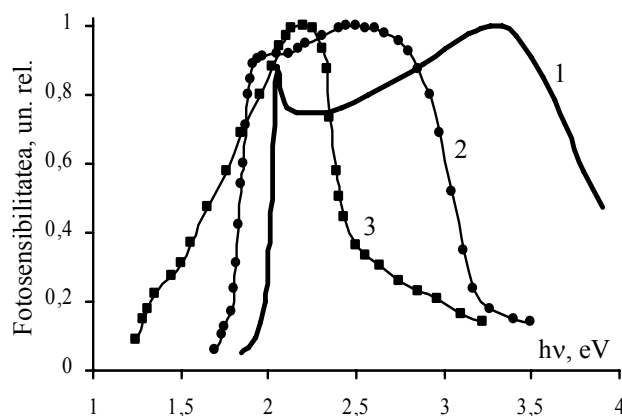


Fig.4. Distribuția spectrală a fotosensibilității cristalelor de GaSe nedopate (curba 1) și dopate cu 0,05% at. Cd (curba 2) și 0,50% at. Cd (curba 3).

Absența benzii înguste de fotosensibilitate de la 2,06 eV (1) în cristalele GaSe(Cd) poate fi explicată prin faptul că atomii impuritari de Cd introduși în GaSe creează centre impuritate care ecranează efectiv legăturile electron-gol. Micșorarea fotosensibilității în adâncul benzii de absorbție fundamentală a cristalelor GaSe cu concentrația atomilor de cadmiu $\geq 0,05\%$ at. indică la faptul că în aceste cristale are loc stocarea atomilor de Cd la suprafața împachetărilor stratificate Se-Ga-Ga-Se.

Prezența atomilor impuritari de Cd în GaSe (Fig.4, curbele 2 și 3) conduce la fotosensibilitate la energii $h\nu \ll E_g$. Așadar, putem admite că atomii de Cd cu concentrația $\geq 0,01\%$ at. conduc la formarea nivelelor localizate în banda interzisă a cristalelor de GaSe, care participă la formarea aripilor de absorbție și, respectiv, la fotosensibilitate pentru energii $h\nu < E_g$. Marginea roșie a benzii fotosensibilității în cristalele GaSe (0,50% at. Cd) este plasată până la 1,3 eV, fapt ce indică la prezența nivelelor neionizate adânci în banda interzisă. În domeniul IR ($h\nu < 2$ eV) fotocurentul monoton descrește odată cu energia fotonilor până la $h\nu \approx 1,7$ eV. Marginea roșie a fotocurentului în cristalele GaSe dopate cu Cd ($\geq 0,05\%$ at.) clar conturează o bandă de fotosensibilitate cu maxim la 1,85 eV. Prezența acestei benzi de fotosensibilitate indică la faptul că atomii impuritari de Cd formează, odată cu nivele donore și acceptoare în apropierea extremității benzii de valență, nivele de conducție și acceptoare neionizate la $\sim 0,5$ eV de la podul benzii de valență. Menționăm că, în același interval de energii, atomii impuritari de Cd creează în cristalele ε -GaSe un nivel acceptor la 0,34 eV de la banda de valență și un nivel donor cu energia 0,15 eV, prin intermediul cărora recombina radiativ purtătorii de sarcină de neechilibru [12].

Concluzii

1. Dependența concentrației golurilor de temperatură în compusul GaSe(Cd) se interpretează pe baza modelului unui semiconductor dopat, în care concentrația acceptorilor se mărește de la $5,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ până la $1,42 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ odată cu majorarea cantității atomilor de Cd de la 0,05 până la 0,50% at. Conductivitatea prin goluri a compusului GaSe(Cd) este determinată de prezența nivelului acceptor localizat la 0,24 eV de la maximul benzii de valență.

2. Energia de activare termică a conductibilității electrice este de 27 și 42 meV la concentrația atomilor impuritari de 0,05% at. Cd în GaSe, iar la concentrația de 0,50% at. Cd este activ numai la nivelul de 42 meV.

3. Atomii impuritari de Cd formează în banda interzisă a GaSe nivele donore și acceptorii adânci. Fotosensibilitatea cristalelor GaSe(Cd) în domeniul IR este determinată de prezența nivelului acceptor neionizat la 0,5 eV de la extremitatea benzii de valență.

Referințe:

1. Voitchovsky J.P., Mercier A. Photoluminescence of GaSe // *Nuovo Cimento B*, 1974, vol.22, p.273-292.
2. Lee S.-I., Hahn S.-R., Chung C.-H. et al. Optical properties of GaSe:Mn single crystals // *Solid State Communications*, 1986, vol.60, no.5, p.453-456.
3. Çolakoğlu T., Parlak M. Effect of Cd-doping level on the electrical, structural and photoconductivity properties of GaSe thin films // *Thin Solid Films*, 2005, vol.492, no.1-2, p.52-60.
4. Hsu Y.-K., Chang C.-S., Huang W.-C. Electrical properties of GaSe doped with Er // *J. Appl. Phys* 2004, vol.96, no.3, p.1563.
5. Shigetomi S., Ikari T., Nakashima H. Electrical characteristics of layer semiconductor p-GaSe doped with Cd // *J. Appl. Phys.*, 1993, vol.73, no.9, p.4686.
6. Shigetomi, S., Ikari, T. Impurity effect on electrical conduction in n-GaSe doped with Si, Sn and Ge // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, vol.44, no.10, p.7521-7523.
7. Anis M.K., Nazar F.M. X-ray and electron diffraction analysis of GaSe crystals // *J. Mater. Sci. Lett.*, 1983, vol.2, no.9, p.471-474.
8. Evtodiev I., Cuculescu E. Solubilitatea metalelor de Cu în cristalele GaSe // *Materialele Colocviului Internațional de Fizică „Evrika!”*, Ediția a IX-a, Chișinău, 6-8 iunie 2002, p.97.
9. Evtodiev I. Localized states of the Sn in layered semiconductor GaSe // *Romanian Technical Sciences Academy*, 2007, vol.2, MOCM-13, p.225-230.
10. Blakemore J.S. *Semiconductor Statistics*. - New York: Pergamon Press, 1962.
11. Segura A., Manjón F.J., Errandonea D. et al. Specific features of the electronic structure of III-VI layered semiconductors: recent results on structural and optical measurements under pressure and electronic structure calculations // *Phys. Stat. Sol. B.*, 2003, vol.235, no.2, p.267-276.
12. Shigetomi S., Ikari T., Nishimura N. Photoluminescence spectra of p-GaSe doped with Cd // *J. Appl. Phys.*, 1991, vol.69, no.11, p.7936-7938.

Prezentat la 12.12.2011