

УДК 621.315.592

Фотоприемники для ультрафиолетового и видимого диапазонов на основе кристаллов моноселенида галлия

А. Ш. Абдинов, Р. Ф. Бабаева, Н. А. Рагимова, Э. А. Расулов

Экспериментально исследовано влияние легирования редкоземельным элементом диспрозием Ду на фотопроводимость монокристаллов селенида галлия p -GaSe. Установлено, что при определенных содержаниях введенной примеси ($N = 10^{-2} \div 10^{-1}$ ат. %) наблюдаются наиболее стабильные фотоэлектрические параметры и характеристики этого полупроводника. Полученные результаты объясняются на основе двухбарьерной энергетической модели пространственно-неоднородного полупроводника и показано, что монокристаллы p -GaSe<Dy> могут быть пригодными материалами для создания широкополосных фотоприемников света в ультрафиолетовом и видимом диапазонах оптического спектра.

PACS: 71.20. Nr; 72.40 W

Ключевые слова: фотопроводимость, широкополосный, оптоэлектроника, фотоприемник, монокристалл, легирование, спектр, редкоземельный элемент, диспрозий.

Введение

Монокристаллы селенида галлия p -GaSe являются одним из перспективных материалов для оптоэлектроники, поскольку они обладают высокой фоточувствительностью в ближнем ультрафиолетовом (УФ) и в видимом диапазонах оптического спектра ($0,25 \leq \lambda \leq 0,75$ мкм) при температурах вплоть до ~ 350 К, причем в сочетании с другими уникальными электронными свойствами, например, со слоистостью кристаллической структуры [1, 2]. Накопленная к настоящему времени информация о фотоэлектрических свойствах этого полупроводника свидетельствует о том, что на основе его можно создать фотоприемники, не требующие

специального охлаждения (фоторезисторы, фотодиоды с гетеропереходом, фотоэлектрические приемники с S -образной ВАХ, элементы фотоэлектрической и спектральной памяти, фототриггеры, накопители воздействия последовательных слабых световых сигналов и т.д. [3—5]), и пригодные для УФ- и видимого диапазонов [6]. Однако относительно низкая степень стабильности и воспроизводимости фотоэлектрических параметров, зависимость фотопроводимости от исходного темнового удельного сопротивления, а также технологические трудности получения монокристаллов p -GaSe (с высокостабильными и высоковоспроизводимыми физическими параметрами) в большинстве случаев оказываются препятствием для широкого практического применения этого уникального фотопроводника.

В последние годы появилась информация [7—9] о возможности повышения степени стабильности и воспроизводимости электрических, фотоэлектрических и люминесцентных параметров кристаллов p -GaSe при их легировании некоторыми редкоземельными элементами (РЗЭ).

В представленной нами работе сообщается о результатах исследования влияния легирования диспрозием Ду с различным процентным содержанием ($N \approx 10^{-5}; 10^{-4}; 10^{-3}; 10^{-2}$ и 10^{-1} ат. %) на основные параметры и характеристики фотопроводимости монокристаллов p -GaSe в различных условиях, а также о перспективности использования таких монокристаллов для создания широко-

Абдинов Ахмед Шахвелед оглы, профессор, зав. кафедрой¹.

Бабаева Рена Фикрет кызы, профессор².

Рагимова Наиля Али кызы, преподаватель¹.

Расулов Эльдар Ариф оглы, доцент¹.

¹ Бакинский Государственный Университет.

Азербайджанская Республика, АЗ1145, г. Баку,

ул. З. Халилова, 23.

Тел. (994 12) 539-73-73.

E-mail: abdinov-axmed@yandex.ru; abdinov_axmed@yahoo.com

² Азербайджанский Государственный Экономический

Университет.

Азербайджанская Республика, АЗ1001, г. Баку,

ул. Истиглалийат, 6.

E-mail: Babaeva-Rena@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 27 июня 2016 г.

© Абдинов А. Ш., Бабаева Р. Ф., Рагимова Н. А.,
Расулов Э. А., 2016

полосных фотоприемников УФ- и видимого диапазонов оптического спектра.

Экспериментальные результаты

Измерения проводились в образцах монокристаллов *p*-GaSe с поперечными и продольными токовыводящими контактами при различных температурах ($77 \leq T \leq 350$ К), длинах волн ($0,20 \leq \lambda \leq 1,50$ мкм) и интенсивностях ($\Phi \leq 5 \times 10^2$ лк) света.

Монокристаллы *p*-GaSe<Dy> с различным процентным содержанием введенной примеси получены по описанному в работе [10] методу. В работе использовались образцы с токовыводящими контактами из металлического индия In, припаянные на открытом воздухе.

В процессе исследований изучались спектральное распределение, люкс-амперная зависимость, кинетика, температурная зависимость фотопроводимости I_{ϕ} при различных внешних условиях и уровнях легирования (т.е. при разных значениях N).

Установлено, что в фотоэлектрических свойствах чистых (специально нелегированных) монокристаллов *p*-GaSe с низким и высоким исходным (имеющим место при 77 К в темноте) темновым удельным сопротивлением наблюдаются заметные отличия. В частности, при прочих одинаковых условиях высокоомные кристаллы (кристаллы с исходным удельным сопротивлением $\rho \sim 10^4 \div 10^8$ Ом см) обладают более высокой фоточувствительностью, и для них характерна ярко выраженная долговременно-релаксирующая фотопроводимость (т.н. остаточная фотопроводимость или фотоэлектрическая память).

В ходе исследований выявлено, что спектр фотопроводимости высокоомных чистых монокристаллов *p*-GaSe заметным образом зависит от температуры (см. рис. 1), причем при температуре 77 К он охватывает диапазон $0,30 \leq \lambda \leq 0,70$ мкм. При этом на кривых $I_{\phi}(\lambda)$ помимо основного максимума на обеих его ветвях проявляются также некоторые плато. С повышением температуры до 300 К, во-первых, максимум спектрального распределения фотопроводимости, хотя и незначительно, но все же смещается в сторону относительно коротких длин волн; во-вторых, обнаруженные на спектре дополнительные плато постепенно исчезают. В отличие от фотопроводимости при температуре 77 К, при температуре 300 К спектральное распределение фотопроводимости для высокоомных кристаллов совпадает с соответствующим спектром для низкоомных кристаллов. При этом обе кривые $I_{\phi}(\lambda)$ несколько отличаются лишь по величине I_{ϕ} , которая для высокоомных

кристаллов (при прочих равных условиях) оказывается несколько больше, чем для низкоомных.

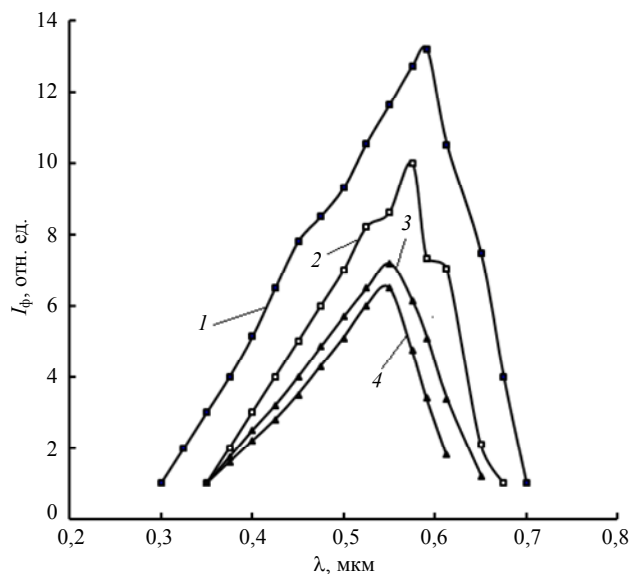


Рис. 1. Спектр фотопроводимости высокоомных монокристаллов *p*-GaSe при различных температурах T , К: кривая 1 — 77; 2 — 150; 3 — 200; 4 — 300.

При легировании Dy с $N \approx 10^{-5} \div 10^{-4}$ ат. % отличие спектров для различных температур проявляется еще ярче. Однако с дальнейшим ростом N до 10^{-1} ат. % эти отличия постепенно исчезают, и наблюдается тенденция приближения к случаю, характерному для нелегированных низкоомных кристаллов.

Оказалось, что при температуре 300 К спектр фотопроводимости монокристаллов *p*-GaSe от уровня легирования Dy почти не зависит. Однако при этом все же несколько разнятся не только численные значения, но и степени стабильности и воспроизводимости величины I_{ϕ} .

В отличие от параметров при температуре 300 К, при температуре 77 К наблюдается значительное влияние уровня легирования Dy на спектр фотопроводимости (см. рис. 2). В частности, с ростом N сначала (при $N \leq 10^{-4}$ ат. %), помимо общего увеличения величины I_{ϕ} , смещается также максимум спектра в сторону относительно длинных волн, а также более ярко проявляется дополнительное плато. При этом увеличивается ширина спектра как со стороны длинных, так и со стороны коротких длин волн. Далее, с ростом N до $\sim 10^{-1}$ ат. %, ширина спектра, уменьшаясь, постепенно приближается к исходной ширине, а дополнительное плато на коротковолновой ветви спектра постепенно исчезает и максимум спектра приближается к исходному (т.е. характерному для нелегированных кристаллов). На длинноволновой ветви спектра недалеко от основного максимума появляется дополнительное плато. С ростом температуры это

плато сначала несколько увеличивается, а далее совсем исчезает.

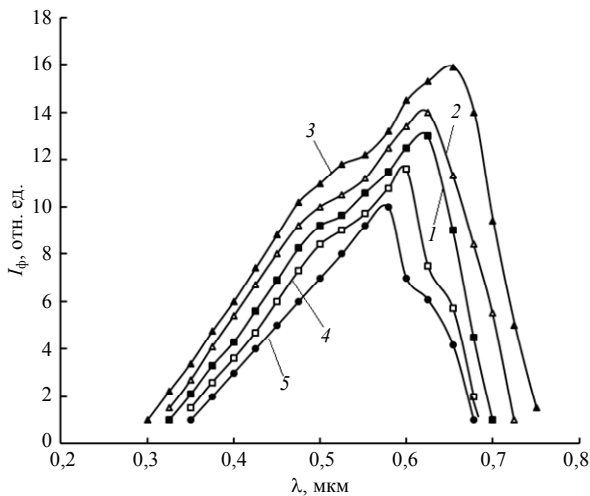


Рис. 2. Спектральное распределение фотопроводимости $p\text{-GaSe}\langle\text{Dy}\rangle$ при различных уровнях легирования N , ат. %: кривая 1 — 0; 2 — 10^{-5} ; 3 — 10^{-4} ; 4 — 10^{-3} ; 5 — 10^{-2} . Все данные получены при $T = 77$ К.

Исследовано также влияние легирования Dy на кинетику, а именно, на процессы установления фотопроводимости (конкретно, на величину времени установления стационарного значения фотопроводимости τ_y) и исчезновения фотопроводимости (конкретно, на величину времени исчезновения фотопроводимости τ_n) при включении и выключении света соответственно. Оказалось, что, хотя в изучаемых кристаллах τ_y почти не зависит от N , однако наблюдается значительное влияние N на τ_n . В частности, с ростом N величина τ_n сначала почти на порядок увеличивается относительно исходного значения, а затем (при $N > 10^3$ ат. %) — постепенно уменьшается. При $N \approx 10^2 \div 10^1$ ат. % иногда в изучаемых кристаллах медленно-релаксирующий характер фотопроводимости (остаточная фотопроводимость) почти не проявляется (другими словами, величина τ_n спадает от нескольких часов до нескольких секунд). С повышением температуры влияние легирования на τ_n ослабляется и при $T = 300$ К оно почти совсем исчезает. Таким же немонотонным образом меняется и величина остаточной фотопроводимости в зависимости от N .

Установлено, что при изменении N от 10^{-5} ат. % до 10^{-1} ат. % положение основного максимума спектрального распределения фотопроводимости, а также его коротковолновая и длинноволновая границы колеблются в пределах $0,580 \div 0,630$ мкм, $0,250 \div 0,400$ мкм и $0,640 \div 0,740$ мкм соответственно.

Положение обнаруженного на длинноволновой ветви плато в зависимости от N менялось в пределах $0,600 \div 0,700$ мкм, а плато на коротковолновой ветви — $0,450 \div 0,550$ мкм.

Обсуждение результатов

Из полученных экспериментальных результатов по влиянию легирования примесью диспрозия на особенности фотопроводимости монокристаллов селенида галлия следует, что при этом меняются также степень стабильности и воспроизводимости фотоэлектрических параметров этого полупроводника. Хотя в рассмотренном интервале изменения N эти зависимости имеют немонотонный характер, однако при $N \geq 10^{-3}$ ат. % наблюдается тенденция повышения степени стабильности и воспроизводимости рассмотренных фотоэлектрических параметров и характеристик. При этом соответствующим образом меняется также скорость релаксации фотопроводимости. Эти результаты позволяют путем выбора оптимального значения процентного содержания введенной примеси Dy обеспечить максимальную кратность остаточной фотопроводимости, а также свести ее к минимуму (уменьшить инерционность процесса исчезновения фотопроводимости). Значит, меняя процентное содержание введенной примеси диспрозия в пределах $\sim 10^{-5} \div 10^{-1}$ ат. % можно, помимо фотоэлектрических параметров и характеристик, целенаправленно управлять также потенциальными функциональными возможностями монокристаллов $p\text{-GaSe}$ в области оптоэлектроники.

Кроме того, из полученных результатов следует, что путем легирования атомами диспрозия монокристаллов $p\text{-GaSe}$ можно целенаправленно управлять энергетическим положением максимумов, а также шириной оптического диапазона фоточувствительности этого полупроводника. В частности, при $N \approx 10^2 \div 10^1$ ат. % максимальная фоточувствительность монокристаллов $p\text{-GaSe}\langle\text{Dy}\rangle$ соответствует длине волны света ($\lambda \approx 0,555$ мкм), к которой наиболее чувствителен человеческий глаз. При этом спектр собственной фотопроводимости кристаллов $p\text{-GaSe}\langle\text{Dy}\rangle$ тоже очень хорошо совпадает со спектром чувствительности человеческого глаза [11]. С другой стороны, при $N \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$ ат. % спектр фоточувствительности кристаллов $p\text{-GaSe}\langle\text{Dy}\rangle$ значительно расширяется и охватывает диапазон длин волн $0,25 \leq \lambda \leq 0,75$ мкм, т.е. ближний УФ- ($0,22 \div 0,38$ мкм) и весь видимый ($0,38 \div 0,75$ мкм) диапазон [1]. Эти перечисленные экспериментальные факты, безусловно, открывают новые возможности для практического применения монокристаллов $p\text{-GaSe}\langle\text{Dy}\rangle$ в оптоэлектронике в качестве перспективного материала для создания фотоприемников УФ- и видимого диапазонов.

Согласно результатам ранних исследований [12], нелегированные (чистые) высокоомные монокристаллы $p\text{-GaSe}$ можно описывать с помощью

двухбарьерной модели полупроводника, состоящего в целом из низкоомной матрицы, в которой хаотически распределены крупномасштабные (макроскопические) высокоомные включения [13]. Причем в запрещенной зоне одновременно существуют локальные энергетические уровни различного типа: мелкие — α и глубокие — β уровни прилипания, а также медленные — r и быстрые — S центры рекомбинации [14]. При относительно малых N введенные ионы диспрозия преимущественно скапливаются вокруг высокоомных включений. Поэтому степень неупорядоченности этих кристаллов и, соответственно, связанные с ней процессы усиливаются. Однако с ростом N ситуация меняется, т.к. процесс скопления ионов Dy вокруг макроскопических дефектов насыщается и введенные ионы Dy уже начинают распределяться по всему объему кристалла. В результате этого с ростом N начинается упорядочение изучаемых образцов. Естественно, что при этом не исключается также и возможность проявления других конкурирующих процессов, связанных с точечными дефектами, в частности, таких как замещение введенными ионами Dy вакансии ионов третьей группы (Ga). Вследствие последнего процесса может уменьшаться концентрация акцепторов в изучаемом материале (p -GaSe) и, соответственно, увеличивается его удельное сопротивление. С другой стороны, в рамках предложенной модели с ростом N должна немонотонно меняться степень неупорядоченности кристаллов: сначала (при $N \leq 10^{-4}$ ат. %) с ростом N она увеличивается, а далее (при $N > 10^{-4}$ ат. %) заново уменьшается. При этом должна меняться и амплитуда эффектов, характерных для частично-неупорядоченных полупроводников. Поскольку одним из ярких признаков таких структур является обнаружение долговременно-релаксирующих фотоэлектрических эффектов, то немонотонная зависимость амплитуды, кратности, времени запоминания остаточной проводимости в изучаемых кристаллах p -GaSe<Dy> от N может служить в качестве прямого экспериментального подтверждения правильности выдвинутого механизма.

В рамках выдвинутой модели смещение максимума и красной границы спектра фотопроводимости с изменением N может объясняться зависимостью от N вероятности фотопроводимости, облегченной туннелированием через рекомбинационные барьеры. При этом предполагается, что в частично-неупорядоченных фотопроводниках при определенных условиях, аналогично эффекту Франца—Келдыша, может возбуждаться фотопроводимость под действием фотона с энергией, меньше ширины запрещенной зоны, т.е. с дефицитом энергии. По-видимому, именно это и обуслав-

ливает обнаруженное нами расширение спектра фотопроводимости при низких температурах в сторону относительно длинных волн.

Следует отметить что, несмотря на незначительность вероятности подобного туннелирования в полупроводниках, заметная фотопроводимость в рассмотренных нами условиях может обеспечиваться благодаря огромному значению времени жизни (τ_n, τ_p), созданных светом неравновесных носителей заряда в полупроводнике с рекомбинационными барьерами, в том числе в p -GaSe<Dy>. С ростом N (из-за постепенного роста степени упорядочения изучаемого образца) постепенно уменьшается вероятность туннельного механизма генерации носителей, и поэтому красная граница спектра фотопроводимости заново смещается в сторону более коротких длин волн (другими словами, спектр фотопроводимости начинает сужаться).

Появление дополнительных пиков на обеих ветвях кривых спектра фотопроводимости в рамках предложенной модели может объясняться распадом экситонов и опустошением глубоких уровней β -прилипания [14]. Поскольку с ростом N_{Dy} степень частичной неупорядоченности кристаллов p -GaSe<Dy> постепенно уменьшается, соответственно этому уменьшается и вероятность туннельного механизма фотопроводимости. Стирания неупорядоченной структуры обуславливают также генерацию свободных экситонов, которые далее, вследствие взаимодействия с различными точечными дефектами, распадаются или подвергаются термической диссоциации и создают фотопроводимость (дополнительный пик) на длинноволновом краю спектра.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие основные выводы:

- специфические особенности фотопроводимости монокристаллов селенида галлия обусловлены их частичной неупорядоченностью;
- параметры и характеристики фотопроводимости монокристаллов селенида галлия заметным образом зависят от уровня легирования диспрозием;
- на основе легированных диспрозием монокристаллов p -GaSe можно создать широкополосные фотоприемники света для ультрафиолетового и видимого диапазонов оптического спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Abdinov A. Sh., Babayeva R. F., Rzayev R. M., Ragimova N. A., Amirova S. I.* // Journal of Qafqaz University — Physics. 2013. Vol. 1. P. 16.

2. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. — М.: Наука, 1975.
3. Абдинов А. Ш., Акперов Я. Г., Мамедов В. К., Салаев Эль. Ю. // ФТП. 1980. Т. 14. Вып. 4. С. 749.
4. Драпак С. И., Воробьев М. О., Ковалюк З. Д. // ФТП. 2005. Т. 35. Вып. 5. С. 634.
5. Лебедев А. И. Физика полупроводниковых приборов. — М., Физматлит, 2008.
6. Филачев А. М., Таубкин И. И., Тришенков М. А. Твердотельная фотоэлектроника. Фоторезисторы и фотоприемные устройства. — М., Физматкнига, 2012.
7. Абдинов А. Ш., Бабаева Р. Ф. // Прикладная физика. 2004. № 5. С. 74.
8. Hsu Y. K., Cheu C. W., Huang J. Y. et al. // Opt. Ex. Press. 2006. Vol. 14. No. 12. P. 5484.
9. Абдинов А. Ш., Бабаева Р. Ф., Рзаев Р. М., Аморова С. И. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 6. С. 649.
10. Гусейнов А. М., Садыхов Т. И. / Сб.: Электрофизические свойства полупроводников и газового разряда. — Баку. АГУ. 1989. С. 42.
11. Вавилов С. И. Глаз и солнце. — М.: Наука, 1981.
12. Бабаева Р. Ф. Автореф. докт. дисс... — Баку. 2009.
13. Шейнкман М. К., Шик А. Я. // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 2. С. 209.
14. Рыбкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. — М.: Наука, 1963.

Photodetectors for UV and visible ranges based on the monogallium selenide crystals

A. Sh. Abdinov¹, R. F. Babayeva², N. A. Ragimova¹, and E. A. Rasulov¹

¹ Baku State University

23 Z. Khalilov str., Baku, AZ 1145, Azerbaijan Republic
E-mail: abdinov-axmed@yandex.ru; abdinov_axmed@yahoo.com

² Azerbaijan State Economic University

6 Istiglaliyyat str., Baku, AZ 1001, Azerbaijan Republic
E-mail: Babaeva-Rena@yandex.ru

Received June 26, 2016

Consideration is given to the effect of dysprosium doping on photoconductivity of the gallium selenide crystals (*p*-GaSe). It was established that most stable photoelectric parameters and characteristics of the semiconductor are observed in determining the content of the impurity ($N = 10^{-2} \div 10^{-1}$ at. %). The results are explained on the basis of a double-barrier energy model for spatially inhomogeneous semiconductor. It is obtained that single *p*-GaSe<Dy> crystals may be as suitable materials for creation of broadband photodetectors for UV and visible ranges of optical spectrum.

PACS: 71.20. Nr; 72.40 W

Keywords: photoconductivity, broadband, optoelectronics, optical detector, single crystal, doping, spectrum, rare earth element, dysprosium.

REFERENCES

1. A. Sh. Abdinov, R. F. Babayeva, R. M. Rzayev, N. A. Ragimova, and S. I. Amirova, Journal of Qafqaz University — Physics. **1**, 16 (2013).
2. N. Kh. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, et al., *Semiconductor Chalcogenides and Alloys on Its Basis* (Nauka, Moscow, 1975) [in Russian].
3. A. Sh. Abdinov, Ya. G. Akperov, V. K. Mamedov, and El. Yu. Salaev, *Semiconductors* **14**, 749 (1980).
4. S. I. Drapak, M. O. Vorobev, and Z. D. Kovalyuk, *Semiconductors* **35**, 634 (2005).
5. A. I. Lebedev, *Physics of Semiconductor Devices* (Fizmatlit, Moscow, 2008) [in Russian].
6. A. M. Filachev, I. I. Taubkin, and M. A. Trishenkov, *Solid State Photoelectronics* (Fizmatkniга, Moscow, 2012) [in Russian].
7. A. Sh. Abdinov and R. F. Babayeva, *Prikl. Fiz.*, No. 5, 74 (2004).
8. Y. K. Hsu, C. W. Cheu, J. Y. Huang, et al., *Opt. Ex. Press.* **14**, 5484 (2006).
9. A. Sh. Abdinov, R. F. Babayeva, R. M. Rzayev, and S. I. Amirova, *Neorgan. Materialy* **48**, 649 (2012).
10. A. M. Guseinov and T. P. Sadykhov, in Book: *Electro-Physical Features of Semiconductors and Gas Discharges* (AGU, Baku, 1989). P. 42 [in Russian].
11. S. I. Vavilov, *Eye and Sun*. (Nauka, Moscow, 1981) [in Russian].
12. R. F. Babaeva, Author's Abstract of the Dissertation (Baku, 2009)
13. M. K. Sheinkman and A. Ya. Shik, *Semiconductors* **10**, 209 (1976).
14. S. M. Ryvkin, *Photoelectrical Phenomena in Semiconductors* (Nauka, Moscow, 1963) [in Russian].