

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РЕКОМБІНАЦІЇ ТА ПРИЛИПАННЯ В МОНОКРИСТАЛАХ Ga₂Se₃

Д.І. Блецкан¹, В.М. Кабацій², М. Краньчец³, В.В. Фролова¹

¹Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород, Україна

²Мукачівський державний університет, вул. Ужгородська, 26, 89600, Мукачево, Україна

³University of Zagreb, Department of Geotechnical Engineering, 7 Hallerova Aleja, 42000
Varaždin, Croatia

З використанням взаємодоповнюючих та незалежних стаціонарних і кінетичних методів дослідження фотопровідності встановлено схему електронних переходів у високоомних кристалах Ga₂Se₃ *n*-типу, одержаних методом Бріджмена.

1. Вступ

Сесквиселенід галію (Ga₂Se₃) належить до групи напівпровідникових сполук типу A₂^{III}B₃^{VI}, характерною ознакою яких є позиційна невпорядкованість. Це відповідає ситуації, коли число позицій атомів певного сорту в кристалічній ґратці більше числа самих атомів, а розподіл атомів по цих позиціях носить, принаймні частково, випадковий характер [1]. Крім того, напівпровідниковим сполукам A₂^{III}B₃^{VI} властивий поліморфізм особливого типу, пов'язаний з рихлістю їх катіонних підґраток.

Типовий представник цього класу сполук Ga₂Se₃ має три поліморфні модифікації – α, β, γ, які відрізняються між собою розташуванням атомів і вакансій у ґратці та ступенем їхнього впорядкування [2–4]. Атоми халькогена у всіх поліморфних модифікаціях утворюють трохи спотворену щільну кубічну упаковку, а атоми металу перебувають у тетраедричних порожнинах. У структурі низькотемпературної α-фази Ga₂Se₃ розташування атомів металу в тетраедричних порожнинах статистичне. α-Модифікація Ga₂Se₃ кристалізується в структурі типу сфалериту (просторова група $T_d^2 - F\bar{4}3m$, параметр ґратки $a = 5,422 \text{ \AA}$ [2]), в якій 1/3 позицій у підґратці галію вакантні. Тривалий відпал нижче 973 К приводить до впорядкування вакансій і як наслідок – трансформації α-

фази в моноклінну β-фазу [4]. Третя – високотемпературна кубічна γ-фаза Ga₂Se₃ має кристалічну ґратку типу цинкової обманки без упорядкування вакансій і відрізняється від α-фази значенням параметра $a = 5,463 \text{ \AA}$ ($T_d^2 - F\bar{4}3m$) [2,3].

Існування великого ($\sim 8 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$) числа стехіометричних вакансій в Ga₂Se₃, перш за все, зумовлене виконанням умови валентності й умови рівності вузлів катіонної та аніонної підґраток в структурі сфалериту. Ці катіонні вакансії визначають ряд незвичайних властивостей напівпровідників типу A₂^{III}B₃^{VI}, таких як аномально висока радіаційна стійкість [5,6], наявність довготривалих релаксацій та залишкової фотопровідності [7], відсутність домішкової провідності при введенні чужорідних атомів [8]. В останні роки халькогеніди галію успішно використовують для хімічної та електричної пасивації поверхні напівпровідників A^{III}B^V і оптоелектронних пристроїв інфрачервоного та видимого діапазонів на їх основі [9]. Крім того, висока кореляція параметрів ґратки α-фази Ga₂Se₃ і кубічного кремнію ($\Delta a/a = 0,02 \%$) стимулює розробки із створення гетероструктур Si–Ga₂Se₃ для сонячної енергетики [10].

Все це потребує розширення досліджень фізичних властивостей сполук типу A₂^{III}B₃^{VI}, в тому числі й Ga₂Se₃. Вже існують розрахунки зонної структури Ga₂Se₃ [11,12], виміряні спектри крайового

поглинання [13,14], фотопровідності [15,16], довгохвильового ІЧ-поглинання й комбінаційного розсіювання світла [17]. Результати вивчення коливальних спектрів й електронних властивостей фаз високого тиску та фазових переходів в Ga_2Se_3 під тиском наведені в роботах [18, 19].

У даній роботі з метою встановлення схеми рекомбінаційних переходів проведено комплексне дослідження електропровідності на постійному струмі, термостимульованого струму (ТСС), спектрального розподілу фоточутливості, температурної залежності фотоструму, люкс-амперних характеристик та кінетики фотопровідності кристалів Ga_2Se_3 , вирощених з розплаву методом Бріджмена.

2. Методика експерименту

Полікристалічний сесквиселенід галію синтезували із стехіометричних кількостей галію С-000 і селену елементарного ОСЧ 22-4 сплавленням у відкачених запаяних кварцових ампулах у режимі ступінчатого нагріву з витримкою при 673 – 773 К протягом 10 годин; максимальна температура синтезу на 20–40 К перевищувала температуру плавлення Ga_2Se_3 (1293 К).

Монокристали Ga_2Se_3 вирощували у вертикально розташованих кварцових ампулах методом Бріджмена зі стехіометричного розплаву. Досліджувані зразки являли собою пластини товщиною 0,5–1 мм, сколоті від монокристалічної булі по площині спайності. Для проведення електричних і фотоелектричних вимірювань на сколоту поверхню кристалів наносились індієві контакти. Вони були близькі до омичних як у темряві, так і при освітленні (розподіл поля уздовж зразка був однорідним, вольт-амперні характеристики лінійні аж до полів 1000 В/см).

Температурні дослідження темного струму, фотоструму і ТСС проводили в азотному кріостаті, в якому зразок закріплювали до мідного холодопроводу. Температуру в кріостаті можна було змінювати за лінійним законом від 100 до 500 К, а її контроль здійснювали мідь-константановою термопарою. Швидкість

нагрівання зразків при вимірюваннях ТСС підтримували постійною й вибирали в інтервалі 0,3 – 0,7 К/с. Заповнення центрів прилипання проводили шляхом засвітки зразка власним світлом, яке виділялось із спектра лампи розжарювання за допомогою відповідних світлофільтрів. Засвітку зразка проводили як в режимі охолодження, так і при низькій температурі. При цьому відмінностей в спектрах ТСС не виявлено. Струм, що протікав крізь зразок, вимірювали електрометричним підсилювачем У5-9, а криві ТСС записували за допомогою двокоординатного самописця ПДС-021. Питомий темновий опір вимірювали на постійному струмі методом амперметра-вольтметра.

Спектри фотопровідності записували в режимі постійного електричного поля, що не перевищувало 5 В/см, як при модульованому, так і немодульованому (постійному) світлових потоках, при нормальному падінні на поверхню (001) кристала, що містив струмові контакти. У випадку модульованого освітлення зразка, вимірюваний сигнал із навантажувального опору R_n поступав на вхід селективного підсилювача (нановольтметр *UNIPAN 232 В*) з синхродетектором і реєструвався потенціометром ЕПП-09М2. Як спектральний прилад використовували подвійний монохроматор ДМР-4. Інтенсивність світла при вимірюванні температурних залежностей фотопровідності і люкс-амперних характеристик змінювали каліброваними світлофільтрами. Короткий імпульс світла для дослідження швидких процесів релаксації одержували від імпульсної лампи ІСШ-1000.

2. Результати та їх обговорення

За знаком термоерс усі досліджувані зразки були *n*-типу провідності з темновим питомим опором $\rho_T = 5 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^8$ Ом·см при $T = 293$ К і виявили високу фоточутливість (при освітленні $L = 10^4$ лк і $T = 293$ К кратність зміни опору $R_{\text{темн}}/R_{\text{св}} = 10^2 - 10^3$ і досягала $> 10^7$ при $T = 100$ К). Здавалося б, внаслідок наявності великої концентрації власних точкових дефектів (катіонних вакансій) у кристалах

вони повинні бути низькоомними. Однак присутність стехіометричних вакансій у кристалах Ga_2Se_3 не проявляється в їх електричних властивостях і вони виростають високоомними, на відміну від шаруватих кристалів типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, де катіонні вакансії, викликані відхиленням від стехіометрії, є електрично активними, формують домішкову зону й роблять кристали виродженими й низькоомними [20]. Оскільки наявність у кристалах Ga_2Se_3 високої концентрації власних вакансій не позначається на їх електричних властивостях, то у відповідність із запропонованим Сюше [21] правилом утворення тетраедричної координації в кристалі, стехіометричні вакансії в сполуках $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ варто розглядати як атоми з нульовою валентністю. Між атомами Ga і Se реалізуються sp^3 -зв'язок, а між вакансіями і чотирма оточуючими атомами селену розподілені чотири неподілені пари електронів, тож формально вакансія пов'язана з аніонами, як звичайний катіон [22,23]. Ця схема пояснює напівпровідникові властивості, електричну нейтральність вакансій у катіонній гратці та низьку для кристалів зі структурою сфалериту рухливість носіїв заряду [22,23].

Однією з можливих причин високоомності кристалів Ga_2Se_3 є самокомпенсація донорів і акцепторів у процесі їх вирощування. Температурна залежність темного струму одного з досліджуваних зразків наведена на рис. 1, крива 1. Залежність питомого опору, обчисленого за значеннями темного струму, спаду напруги на зразку та його геометричних розмірів, від температури описується характерним для домішкових компенсованих напівпровідників експоненціальним законом $\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_d/kT)$, де k – постійна Больцмана, а E_d – енергія активації донорних центрів, що визначають опір кристалів у дослідженому інтервалі температур. Так як кристали мали n -тип провідності, то енергія активації донорних рівнів, визначених із температурної залежності I_T , рівна $E_d = 0,52$ еВ.

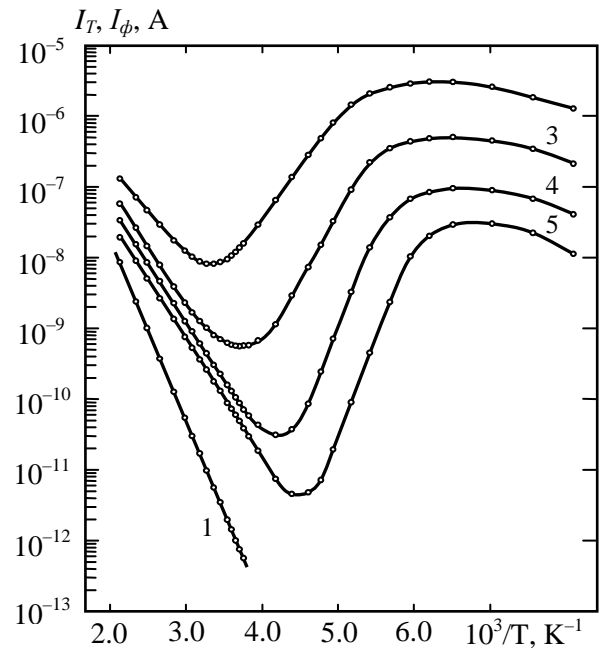


Рис. 1. Температурні залежності темного струму I_T (1) і фотоструму I_ϕ (2–5), виміряні при різних освітленостях, L , лк: 2 – 10^4 ; 3 – $1,25 \times 10^3$; 4 – $1,5 \times 10^2$; 5 – 40.

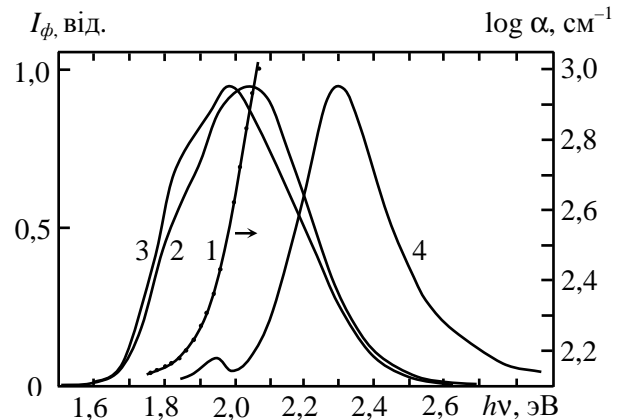


Рис. 2. Спектри крайового поглинання (1) і фотопровідності (2–4), виміряні при модульованому (2) та немодульованому (3,4) освітленні зразка і різних температурах T , К: 1–3 – 293; 4 – 100.

Типові криві спектрального розподілу фоточутливості кристалів Ga_2Se_3 , виміряні в неполяризованому світлі при двох температурах 293 і 100 К, наведені на рис. 2, криві 3, 4. На цьому ж рисунку (крива 1) для порівняння представлено спектральний розподіл коефіцієнта поглинання (α) в області краю фундаментального поглинання. При низьких температурах у спектрі ФП (крива 4) спостерігаються дві смуги: високоенергетична з максимумом $h\nu_{\text{max}_1} = 2,3$ еВ і напівшириною 0,3 еВ, зумовлена зона-зонною генерацією електронно-діркових пар, та

домішкова з максимумом $h\nu_{\max_2} = 1,975$ еВ. Енергетична відстань від верха валентної зони до r -центрів, що відповідають за домішкову фотопровідність, обчислена як $h\nu_{\max_1} - h\nu_{zp} = 0,45 \pm 0,01$ еВ. Збільшення температури зразка приводить до зсуву основного максимуму в спектрі ФП в область менших енергій з температурним коефіцієнтом $dE/dT = -3,5 \cdot 10^{-4}$ еВ/К, близьким за величиною до температурного коефіцієнта зміни ширини забороненої зони, визначеного із оптичних вимірювань [14]. При цьому домішковий максимум також зсувається в область менших енергій ($dE/dT = -1 \cdot 10^{-4}$ еВ/К), а його інтенсивність зростає. Із-за різниці у температурних коефіцієнтах зсуву домішкової та власної смуг вони перекриваються при кімнатній температурі, через це домішковий максимум ФП проявляється у вигляді плеча на низькоенергетичному спаді власної смуги (крива 3, рис. 2).

Для більш детальної ідентифікації максимумів, які спостерігаються у спектрах ФП в області краю власного поглинання, скористаємося аналізом спектрів крайового поглинання, приведеним в [13,14]. Ga_2Se_3 – непрямозонний напівпровідник із шириною забороненої зони $E_g^i = 1,95$ еВ (293 К) і 2,03 еВ (80 К). Крім того, в Ga_2Se_3 при $k = 0$ існують прямі дозволені оптичні переходи із граничним значенням енергії $E_g^d = 2,07$ еВ ($T = 293$ К) і 2,16 еВ (80 К). Як видно з даних, приведених на рис. 2 (криві 1 і 2), при температурі $T = 293$ К високоенергетичний максимум 2,03 еВ у спектрах ФП знаходиться в області фундаментального поглинання, а тому його слід віднести до прямих зона-зонних переходів. Максимум 1,97 еВ, який спостерігається у спектрі фотопровідності при постійному (немодульованому) освітленні зразка (крива 3, рис. 2), зумовлений непрямими зона-зонними переходами. При модульованому освітленні зразка в спектрі ФП проявляється також максимум 2,05 еВ, пов'язаний із прямими зона-зонними переходами.

Щодо домішкової фотопровідності, то у вимірних нами спектрах при $T = 293$ К вона проявляється у вигляді плеча при $\sim 1,85$ еВ на довгохвильовому спаді спектра власної ФП як при модульованому, так і немодульованому освітленні зразка. Автори [15] в цьому діапазоні енергій зафіксували окрему смугу з максимумом 1,8 еВ (690 нм), а у роботі [16] приводиться спектр фотопровідності з однією широкою смугою, що охоплює спектральний інтервал 1,7÷2,5 еВ, тобто власна та домішкова смуги взагалі не розділилися. Таким чином, із зіставлення одержаних нами спектрів фотопровідності з відомими в літературі [15,16] випливає, що основні особливості, в частині енергетичного положення власного й домішкового максимумів ФП для кристалів, вирощених у різних лабораторіях, збігаються.

Разом з тим, відзначену вище відмінність у характері прояву домішкової смуги в спектрах фотопровідності кристалів, вирощених у різних лабораторіях, необхідно зв'язати з різним ступенем упорядкування власних вакансій у катіонній підгратці сесквіселеніду галію. Справді, як відзначають автори [24], упорядкування вакансій в Ga_2Se_3 відбувається досить повільно, тому кристали, вирощені різними методами й термооброблені в різних режимах, навіть у межах однієї модифікації, характеризуються різною дифракційною картиною. Експериментально спостережуване нами розмиття довгохвильової ділянки власної смуги в спектрі ФП і краю власного поглинання [14] є результатом розмиття країв дозволених зон внаслідок великої концентрації вакансій у катіонній підгратці Ga_2Se_3 .

При збудженні кристалів Ga_2Se_3 короткими імпульсами власного світла (10 нс) криві релаксації власної фотопровідності мали дві складові – швидку ($\tau_1 = 10^{-5}$ с) і повільну ($\tau_2 = 10^{-3}$ с). Це дає підстави припустити, що у випадку збудження короткими імпульсами рекомбінація нерівноважних носіїв заряду, аналогічно тому, як це має місце в чутливих кристалах типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, контролюється швидкими (s -) і повільними («очутливлюючими») r -центрами [26]. Це припу-

щення підтверджується даними дослідження температурної залежності стаціонарної фотопровідності.

Сімейство температурних залежностей фотоструму для монокристалу Ga_2Se_3 , виміряних при різних інтенсивностях освітлення L з області власного поглинання, наведено на рис. 1, криві 2–5. Як видно із цього рисунка, в досліджуваних зразках спостерігалось температурне гасіння фотопровідності (ТГФ), що починається при 190–200 К при максимальній освітленості (крива 2). Інтервал температурного гасіння ФП $\Delta T = 80 \div 90$ К, а кратність гасіння становить 2–3 порядки величини. Початок температурного гасіння ФП залежить від інтенсивності збудження L , переміщуючись при її збільшенні убік більш високих температур.

Температурне гасіння ФП виникає при термічному обміні носіями між центрами fotocутливості (r -центри) і валентною зоною [25,26]. Згідно [25], умова переходу від високої чутливості до меншої чутливості як зі збільшенням температури при фіксованій інтенсивності світла, так і при фіксованій температурі описується виразом:

$$\ln n_{\max} = \ln \left(N_c \frac{S_{pr}}{S_{ns}} \right) - \frac{E_{vr}}{kT_{\max}}, \quad (1)$$

де n_{\max} – концентрація носіїв струму (електронів), що відповідає місцям перегинів на залежності $I_{\phi}(T)$, N_c – ефективна густина станів у c -зоні, S_{pr} й S_{ns} – перерізи захоплення дірок r -центром і електронів s -центром відповідно, E_{vr} – глибина залягання r -центрів щодо верху валентної зони, T_{\max} – температура, що відповідає максимуму температурного гасіння.

Дослідження температурного гасіння фотопровідності при різних рівнях власного (зона-зонного) збудження L , дозволяє не тільки перевірити критерії експериментального спостереження цього явища, але й визначити енергетичну глибину залягання r -центрів від верху v -зони (E_{vr}) і відношення перерізів захоплення носіїв на цей центр [25,26]. Для Ga_2Se_3 на рис. 3 у

напівлогарифмічному масштабі представлені значення фотоструму, що відповідають точкам перегину залежно від оберненої температури, побудовані на підставі даних рис. 1. За нахилом цих прямих визначено енергетичне положення рівнів r -центрів від верху v -зони $E_{vr} = 0,46$ еВ, а за перетином прямої 1 з віссю $\ln I_{\phi}$ – відношення $S_{pr}/S_{nr} = 3 \cdot 10^3$.

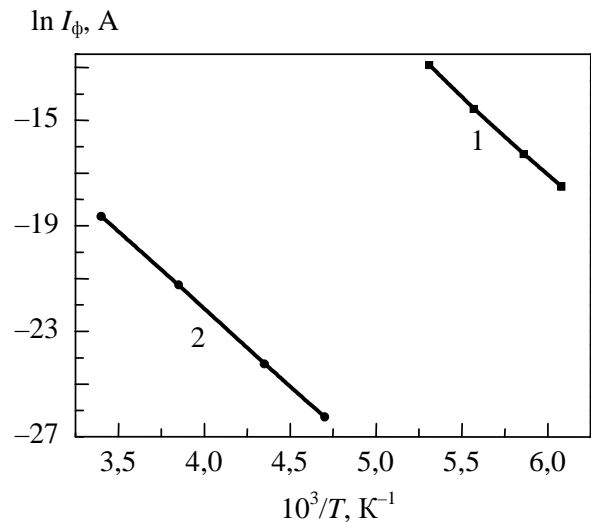


Рис. 3. Залежності фотоструму від оберненої температури для Ga_2Se_3 , що відповідають точкам переходу від більш високої чутливості до меншої (1) і від області зменшеної чутливості до області низької чутливості (2).

Другим більш точним методом визначення енергетичного положення r -центрів від верху валентної зони E_{vr} є метод, що базується на використанні закону зміни ΔL інтенсивності збуджуючого світла L , необхідного для підтримування незмінною стаціонарної концентрації електронів n при зміні температури в області температурного гасіння ФП [26]:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{g_s B}{C_{nr} n} = g_s Q_v \frac{C_{pr}}{n C_{nr}} \exp \left(- \frac{E_{vr}}{kT} \right), \quad (2)$$

де g_s – частка загального рекомбінаційного потоку носіїв, що проходить через s -центри; $g_r = 1 - g_s$ – частка, що проходить через r – центри; C_{pr} і C_{nr} – імовірності захоплення дірки й електрона на r – центрі; Q_v – статистичний фактор v – зони.

З нахилу залежності $\ln \frac{\Delta L}{L} = f \left(\frac{10^3}{T} \right)$ визначена глибина залягання r – центра

$E_{or} = 0,46 \pm 0,02$ еВ.

При низьких температурах до початку температурного гасіння фотоструму люкс-амперні характеристики були лінійними, а в області ТГФ спостерігалась надлінійність ЛАХ.

З рис. 1 видно, що при низьких температурах (100 ÷ 160 K), до початку температурного гасіння спостерігається ділянка слабкої активації фотоструму. Таким чином, у залежностях $I_{\phi} = f(T)$ проявляються два конкуруючі процеси: термоактивація й термічне гасіння фотоструму. У переважній більшості широкозонних фотопровідників низькотемпературна активація фотоструму викликана термічним перезарядженням між центрами прилипання основних нерівноважних носіїв заряду (t) і центрами їхньої рекомбінації (r) [26].

Для виявлення центрів прилипання у кристалах Ga_2Se_3 та визначення їх основних параметрів (енергетичного положення в забороненій зоні, перерізу захоплення й концентрації) проведено дослідження термостимульованого струму. На рис. 4 представлені криві ТСС, що відповідають двом різним швидкостям нагрівання для одного із досліджуваних зразків. Як видно із цього рисунка, в інтервалі температур 100 ÷ 300 K спостерігається один максимум струму при $T = 148$ K, зумовлений наявністю одного рівня прилипання. Зі збільшенням швидкості нагрівання зразка максимум зміщується в діапазон більш високих температур з одночасним зростанням висоти піку.

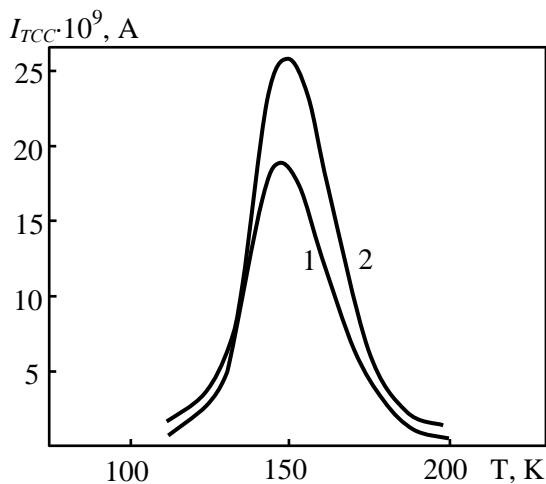


Рис.4. Криві термостимульованого струму Ga_2Se_3 , виміряні при двох різних швидкостях нагрівання ν , K/c: 1 – 0,3; 2 – 0,6.

Для визначення основного параметра рівнів прилипання – глибини залягання – за кривими ТСС, використовувалися методи аналізу, які не залежать від типу рекомбінації (мономолекулярна або біномолекулярна) і носіїв заряду в кристалах (метод початкового підйому [27] й Адамса – Хаерінга [28]), а також за напівшириною максимуму ТСС. Початкова ділянка (до максимуму) кривих ТСС незалежно від типу рівнів прилипання (швидкі або повільні) описується виразом

$$I_{TCC} = const \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right). \quad 3 \quad \text{нахилу}$$

залежностей $\ln I_{TCC} = f(T^{-1})$ і залежностей $\ln I_{TCC}^{max} = f(T_m^{-1})$ [29], не зв'язаних зі швидкістю нагрівання β і частотним фактором ν , визначена енергетична глибина залягання рівня прилипання: $E_{ct} = 0,25 \div 0,27$ еВ. За півшириною максимуму значення глибини залягання для кінетики другого порядку склало 0,24 еВ, що задовільно узгоджується з результатом, отриманим за нахилом початкової ділянки. Таким чином, даний рівень описується кінетикою другого порядку, тобто звільнення носіїв відбувається з істотним повторним захопленням. Для цього випадку в теорії ТСС є коректна формула для визначення концентрації локальних центрів [29], застосувавши яку одержали концентрацію центрів, рівну $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

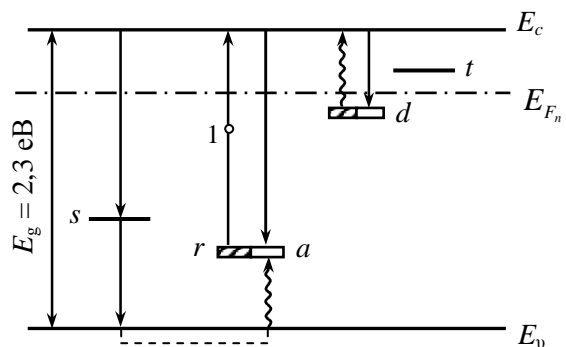


Рис. 5. Схема електронних переходів в компенсованому ($\mathcal{R}_d \geq \mathcal{R}_a$) n - Ga_2Se_3 при власному та домішковому фотозбудженні: суцільні лінії – рекомбінаційні переходи, хвилясті – теплові, 1 – оптична генерація.

На основі комплексу експериментальних даних, одержаних для широкозонного фотопровідника Ga_2Se_3 , який характеризується: а) великою фоточутливістю в об-

ласті власного та домішкового поглинання; б) низькотемпературною активацією ФП в області піку термостимульованого струму; в) температурним гасінням ФП як наслідком рекомбінаційної взаємодії двох каналів рекомбінації; г) нелінійністю люкс-амперної характеристики; д) наявністю двох ділянок на кривих релаксації фотоструму з різко відмінними часами, запропонована схема електронних переходів (рис. 5). Згідно з цією схемою у забороненій зоні Ga₂Se₃ є мілкі донори *d*, *t* і глибокі центри рекомбінації – акцептори *a*. Ступінь їх компенсації довільна, але сумарна концентрація донорів $\sum_i \mathfrak{X}_i \geq \mathfrak{X}_a$.

Швидкість оптичної генерації (перехід *a*-центри – *c*-зона) задається коефіцієнтом поглинання та інтенсивністю падаючого потоку фотонів Φ . Збуджені світлом нерівноважні носії заряду (електрони з концентрацією Δn можуть захоплюватися на *a*-центри або прилипати до повністю (*t*)

або частково (*d*) компенсованих донорів – центрів прилипання. Нескомпенсовані донори ($N_{d0} = \mathfrak{X}_d - \mathfrak{X}_a$ при низьких температурах) визначають температурну залежність рівноважної концентрації електронів.

Висновки

Таким чином, наявність температурного гасіння фотоструму, надлінійність ЛАХ в області ТГФ, а також кінетика ФП вказують на те, що фотопровідність кристалів Ga₂Se₃ визначається присутністю у забороненій зоні *r*-центрів повільної та *s*-центрів швидкої рекомбінації, а також *t*-рівнів прилипання. Фоточутливість кристалів *n*-Ga₂Se₃ визначається ступенем заповнення (компенсації) електронами акцепторного рівня, який розташований вище верху валентної зони на $0,46 \pm 0,02$ еВ. Ступінь заповнення акцепторних центрів задається рівнем прилипання $E_{ct} = 0,25 \pm 0,02$ еВ.

Література

1. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. В 2-х томах. – М.: Мир, 1982. (Parsonage N. G., Staveley L. A. K. Disorder in crystals. Clarendon Press. Oxford. 1978).
2. Hanh H., Klingler W. Über die Kristallstrukturen vom Ga₂S₃, Ga₂Se₃ und Ga₂Te₃ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1949. – Bd. 259, № 1–4.
3. Палатник Л. С., Белова Е. К. Исследование полиморфизма селенида Ga₂Se₃ переменного состава // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1965. – Т. 1, № 11. – С. 1883–1888.
4. Lübbers D., Leute V. The crystal structure of β-Ga₂Se₃ // J. Solid State Chem. – 1982. – V. 43, № 3. – P. 339–345.
5. Гальчинецкий Л.П., Кошкин В.М., Кулаков В.М., Кулик В.Н., Руденко М.И., Рябка П.М., Улманис У.А., Шаховцов В.И., Шиндич В.М. Эффект радиационной устойчивости полупроводников со стехиометрическими вакансиями // ФТТ. – 1972. – Т. 14. – С. 646–648.
6. Гальчинецкий Л.П., Катрунов К.А., Кошкин В.М., Кулик В.Н. Радиационная стойкость оптического пропускания кристаллов Ga₂Se₃ в ИК-области спектра // Атомная энергия. – 1981. – Т. 50, № 2. – С. 144–145.
7. Абдулаев Г.Б., Тагиев Б.Г., Нифтиев Г.М., Алиев С.И. Долговременные релаксации и остаточная фотопроводимость в монокристаллах Ga₂Se₃ // ФТП. – 1982. – Т. 16, № 9. – С. 1640 – 1642.
8. Кошкин В.М., Гальчинецкий Л.П., Корин А.И. Электропроводность сильно легированных полупроводников типа B₂^{III}C₃^{VI} // ФТП. – 1971. – Т. 5, № 10. – С. 1983 – 1985.
9. Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Агапов Б.Л., Стрыгин В. Д. Пассивация поверхности GaAs (100) халькогенидами галлия A₂^{III}B₃^{VI} (110) // ФТП. – 1995. – Т. 29, № 1. – С. 24–32.
10. Husain M., Khan Z.H., Bhatnagar P.K. Ga₄₀Se₆₀: A material for photovoltaic applications // Solar Energy Mater. Solar Cell. – 1998. – V. 55. – P. 11–14.

11. Peressi M., Baldereschi A. Structural and electronic properties of Ga₂Se₃ // J. Appl. Phys. – 1998. – V. 83, № 6. – P. 3092–3095.
12. Ishikawa M., Nakayama T. Doping Properties of Ordered-Vacancy Ga₂Se₃ Compounds. A Theoretical Study // Phys. Stat. Sol. – 2002. – V. 229, № 1. – P. 301–304.
13. Yoon C.-S., Park K.-H., Kim D.-T., Park T.-Y., Jin M.-S., Oh S.-K., Kim W.-T. Optical properties of Ga₂Se₃ and Ga₂Se₃:Co²⁺ single crystals // J. Phys. Chem. Solids. – 2001. – V. 62. – P. 1131–1137.
14. Мушинский В. П., Караман М. И. Оптические свойства халькогенидов галлия и индия. – Кишинев: Штиинца, 1973. – 114 с.
15. Мушинский В.П., Караман М.И. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства халькогенидов галлия и индия. – Кишинев: Штиинца, 1975. – 77 с.
16. Abdal-Rahman M., Shaikh H.A. Photoelectric properties of Ga₂Se₃ single crystals // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1996. – V. 29. – P. 889–892.
17. Finkman E., Tauc J., Kershaw R., Wold A. Lattice dynamics of tetrahedrally bonded semiconductors containing ordered vacant sites // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 11. – P. 3785–3794.
18. Takumi M., Koshio Y., Nagata K. X-Ray, Raman and Photoluminescence Study of Vacancy Ordered β-Ga₂Se₃ under High Pressure // Phys. Stat. Sol. (b). – 1999. – V. 211. – P. 123–129.
19. Takumi M., Ueda T., Koshio Y., Nishimura H., Nagata K. Optical properties of Ga₂Se₃ under high pressure // Phys. Stat. Sol. (b). – 2001. – V. 223. – P. 271–274.
20. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. Т. 1. – Ужгород: ВАТ «Видавництво «Закарпаття», 2004. – 292 с.
21. Сюше Ж.П. Физическая химия полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 224 с.
22. Жузе В.П., Сергеева В.М., Шельх А.И. Электрические свойства In₂Te₃-полупроводника с дефектной структурой // ФТТ. – 1960. – Т. 2, – № 11. – С. 2858–2871.
23. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднева Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
24. Палатник Л.С., Белова Е.К., Козьма А.А. Об аномальных эффектах на рентгенограммах // ДАН СССР. – 1964. – Т. 159, № 1. – С. 68–71.
25. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: ИЛ, 1962. – 560 с.
26. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. – К.: Наукова думка, 1981. – 263 с.
27. Garlick G.F.J., Gibson A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. // Proc. Phys. Soc. – 1948. – V. 60. – № 6. – P. 574 – 590.
28. Haering R.R., Adams E.N. Theory and application of thermally stimulated currents in photoconductors. // Phys. Rev. – 1960. – V. 117, № 2. – P. 451 – 454.
29. Вертопрахов В.М., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. – Новосибирск, 1979. – 336 с.

STUDY OF THE RECOMBINATION AND RETRAPPING PROCESSES IN Ga₂Se₃ MONOCRYSTALS

D.I. Bletskan, V.M. Kabacij, M. Kranichets, V.V. Frolova

Uzhhorod National University 32 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

Model of the electron transitions in high-resistance Ga₂Se₃ crystals of n-type, obtained by Bridgmen method, was established by utilizing mutually complementary stationary and kinetic methods of photoconductivity investigations.