

УДК 621.383.415

Влияние атомов примеси Sm и гамма-излучения на спектры фотопроводимости слоистых монокристаллов GeS

Р. С. Мадатов, А. С. Алекперов, О. М. Гасанов, Р. Б. Байрамов

Изучены поляризационные спектры фотопроводимости слоистых кристаллов GeS, легированных атомами Sm и выращенных методом Бриджмена. В области края собственного поглощения в спектрах фотопроводимости наблюдаются два сильно поляризованных максимума, разрешенных в поляризации $\vec{E} \parallel \vec{a}$ либо $\vec{E} \parallel \vec{b}$. При температурах выше 200 K в монокристалле $Ge_{0,995}Sm_{0,005}S$ наблюдаются примесные пики. Гамма-излучение в дозах до 30 крад увеличивает фотопроводимость на 30 %

PACS: 72.40.+W, 76.30Kg, 78.20, 79.60.-i

Ключевые слова: спектр фотопроводимости, примесь, монокристалл, центр рекомбинации, гамма излучение, редкоземельные металлы, фотоэлемент.

Введение

Широкие возможности использования слоистых кристаллов в фотоэлектронике, вызвали значительный интерес к ним. Эти кристаллы отличаются сильной анизотропией физических свойств. Она существенно сказывается на оптических и фотоэлектрических характеристиках.

В последние годы были созданы ряд уникальных устройств из сульфида германия GeS. Так как моносульфид германия очень хорошо поглощает солнечную энергию, то это, как предполагается, позволит создать на их базе достаточно эффективные солнечные батареи [1].

Задача настоящей работы состоит в изучении влияния атомов примеси атомов самария Sm, а также гамма-излучений на поляризационные спектры фотопроводимости (ФП) слоистых кристаллов GeS.

Синтез и получение монокристаллов

Для получения поликристаллов $Ge_{1-x}Sm_xS$ ($x = 0,005$) наиболее удобным методом является прямое сплавление рассчитанных количеств германия, серы и самария.

В качестве исходных материалов для синтеза использовались кристалл германия с удельным сопротивлением 50 Ом·см, сера марки «B5» и самарий «См-1». Рассчитанные навески элементов загружались в кварцевую ампулу длиной 15—20 см и диаметром 2,2 см. Ампула откачивалась до давления 10^{-4} мм рт. ст. и запаивалась. Во избежание взрыва поликристаллы германия предварительно измельчали и превращали в порошок, а собственно синтез осуществляли в два этапа: первоначально ампулу нагревали со скоростью 2—3 град/мин до 450 °С и выдерживали 8 часов, а потом температуру повышали до 1000 °С со скоростью 1—2 град/мин и выдерживали 10—12 часов. По окончании синтеза ампула охлаждалась вместе с печью [2].

Монокристаллы $Ge_{1-x}Sm_xS$ ($x = 0,005$) выращивались методом Бриджмена. Температура верхней зоны составляла на 50° выше, а нижней зоны — на 50° меньше температуры плавления кристалла. Скорость движения ампулы в двухзонной печи составляла 2 мм/час. Выращенные тройные монокристаллы имели, чаще всего, форму пластинок с размерами 15×10×0,2 мм с осью \vec{c} , перпендикулярной плоскости спайности.

Синтезированные поликристаллические сплавы GeS и $Ge_{1-x}Sm_xS$ изучались методами дифференциального термического и рентгеноструктурного анализов. Было установлено, что примесные атомы Sm снижают температуру плавления на 50 градусов [3].

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов GeS и $Ge_{1-x}Sm_xS$ ($x = 0,005$) показали наличие у кристаллов трех осей второго порядка, расположенных под углом 90°, что позволяет отнести эти кристаллы к ромбической сингонии. Атомы примеси ничтожно искажают периоды ре-

Мадатов Рагим Селим оглы, зав. лабораторией.
Институт Радиационных Исследований НАНА.
Азербайджан, 1143, Баку, ул. Б. Вахавзаде, 9.
Алекперов Айдын Сафарбек оглы, доцент.
Гасанов Октай Маирович, доцент.
Байрамов Разим Баба оглы, зав. лабораторией.
Азербайджанский государственный педагогический университет.
Азербайджан, 1000, Баку, ул. Г. Гаджибекли, 68.
Тел: +99451 946-57-78. E-mail: 1959oktay@mail.ru

Статья поступила в редакцию 10 июня 2014 г.

© Мадатов Р. С., Алекперов А. С., Гасанов О. М., Байрамов Р. Б., 2014

шетки GeS. Никакого фазового перехода при нагревании этих кристаллов не наблюдается.

Методика эксперимента

Измерение спектров ФП осуществлялось в режиме постоянного поля. В качестве специального прибора использовался светосильный монохроматор МДР-2. Для исследования отбирались слоистые монокристаллы с атомногладкими естественными гранями (001), на которые наносили контакты аквадаком, позволяющие прикладывать электрическое поле вдоль кристаллографической оси \vec{b} .

Для проведения исследования в широком температурном интервале (80—320 К) был использован азотный криостат. Кристаллы прижимались к стенке азотной ванны пружинным устройством, и температура этих кристаллов определялась платиновым датчиком марки ИС-568А. Полученный электрический сигнал поступал на тераомметр марки Е6-13А, затем на вход двухкоординатного самописца марки Н-307/2.

Приведенные опыты со слоистыми кристаллами типа $A^{IV}B^{VI}$ показывает, что определенная доза гамма-излучения (в зависимости от кристалла и от его температуры) сильно влияет на спектр ФП. Облучение образцов гамма-квантами осуществлялась на установке, содержащей Co^{60} , при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования спектрального распределения ФП монокристаллов GeS и $Ge_{1-x}Sm_xS$ ($x = 0,005$) при постоянном электрическом поле, приложенном вдоль слоев, определялись в широком температурном интервале 80—320 К. При измерении спектров ФП в неполяризованном свете проявляются одновременно два максимума. Исследования спектров ФП в поляризованном свете свидетельствуют о наличии двух краев поглощения (рис. 1), соответствующие поляризациям $\vec{E} \parallel \vec{a}$ и $\vec{E} \parallel \vec{b}$.

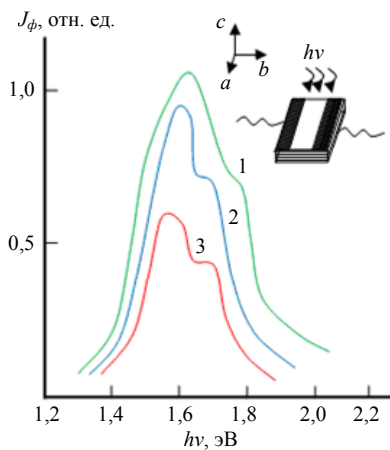


Рис. 1. Спектральное распределение ФП кристалла GeS. Кривая 1 — 300 К; 2 — 200 К; 3 — 80 К

Примесные атомы Sm образуют дополнительный максимум (рис. 2) выше температуры 200 К.

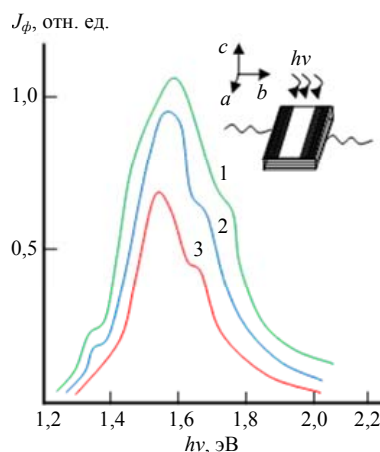


Рис. 2. Спектральное распределение ФП кристалла $Ge_{1-x}Sm_xS$ ($x = 0,005$). Кривая 1 — 300 К; 2 — 200 К; 3 — 80 К

При комнатной температуре ($T = 293$ К) в спектрах ФП монокристалла GeS (рис. 1) наблюдается два максимума: один (при энергии фотонов $h\nu = 1,65$ эВ) проявляется в поляризации $\vec{E} \parallel \vec{a}$, а второй (при энергии фотонов $h\nu = 1,73$ эВ) — в поляризации $\vec{E} \parallel \vec{b}$. С понижением температуры оба собственных максимума смещаются в коротковолновую область со скоростью

$$\frac{dh\nu_{max}}{dT} = -3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{эВ}}{\text{К}} \quad \text{и} \quad \frac{d\nu_{max}}{dT} = -2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{эВ}}{\text{К}},$$

соответственно. Кроме того, с понижением температуры второй максимум резко выделяется, что объясняется увеличением анизотропности слоистых монокристаллов.

В отличие от спектрального распределения ФП монокристалла GeS, в спектре ФП тройного соединения $Ge_{1-x}Sm_xS$ ($x = 0,005$), проявляется дополнительный максимум при энергии фотонов $\sim 1,3$ эВ, связанный с дефектообразованием из-за отклонения от стехиометрического равновесия. Большая разница атомных радиусов вводимой примеси Sm и замещаемого атома Ge приводит в процессе легирования к генерации дополнительных собственных точечных дефектов. Примеси элемента Sm, замещая катионы и не имея во внешней оболочке на один электрон меньше, чем атомы германия, обладают акцепторным действием. Таким образом, атомы Sm растворяются в вакансиях, то есть идет процесс заполнения катионных вложений. В связи с этим резко уменьшается концентрация дырок, приводя к резкому падению темновой электропроводности и увеличению интегральной ФП. При локализации атомов Sm в вакансиях увеличивается концентрация точечных дефектов нового типа, а именно примесных дефектов замещения, ответственных за примесную

ФП с максимумом при $h\nu = 1,3$ эВ. Сложная электронная конфигурация атомов редкоземельных металлов, в том числе атомов самария, позволяет осуществить эти явления при температуре выше 200 К [3, 4].

Дефектообразование в моносulfиде германия (при отклонении от стехиометрии и легировании) обуславливает разупорядочение решетки, что проявляется в уменьшении интенсивности и усмирении собственных максимумов ФП.

Заметим, что на спектр ФП этих сложных кристаллов оказывает сильное влияние, наряду с примесными атомами, и гамма-излучение. В зависимости от дозы излучения ФП кристаллов меняется по-разному.

На рис. 3 показано спектральное распределение ФП кристалла $Ge_{1-x}Sm_xS$ ($x = 0,005$), облученного различными дозами ($D = 30$ крад и 50 крад). При дозе облучения до 30 крад происходит увеличение фотопроводимости на 30 %, что связано с увеличением концентрации медленных центров рекомбинации и влиянием уровней прилипания на время жизни неравновесных дырок. Электроны, захваченные s -центрами, переходят на r -центры, увеличивая время жизни дырок, что и приводит к возрастанию фототока.

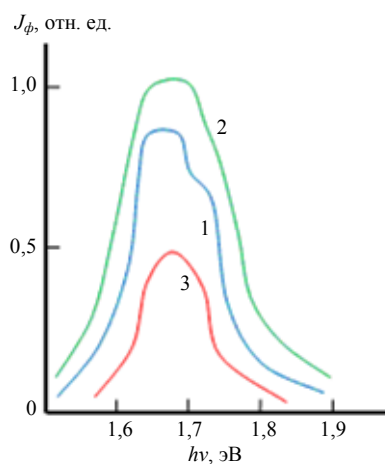


Рис. 3. Спектральное распределение ФП кристалла $Ge_{1-x}Sm_xS$, облученного гамма-квантами ($x = 0,005$). Кривая 1 — до облучения; 2 — после облучения в 30 крад; 3 — после облучения в 50 крад

С ростом излучения максимум, соответствующий поляризации $\vec{E} \parallel \vec{b}$, исчезает, и ФП уменьшается приблизительно в два раза. Это указывает на возникновение большого количества центров рекомбинации в запрещенной зоне с большим сечением захвата для носителей тока.

Таким образом, гамма-излучение приводит к образованию мелких акцепторных уровней прилипания, компенсирующих глубокие доноры, являющимися чувствительными центрами рекомбинации (r -центрами), что и приводит к увеличению фоточувствительности в монокристаллах GeS со слоистой структурой.

Заключение

Слоистый полупроводник моносulfид германия является перспективным материалом для энергетики. В целях расширения возможности применения этого кристалла используют различные методы воздействия. Показано, что эффективным средством управления фотоэлектрическими свойствами кристаллов GeS является легирование их примесями редкоземельных элементов, в частности, самария, а также их облучение гамма-квантами. Результаты проведенных в работе исследований позволили увеличить фотопроводимость слоистых кристаллов GeS, а также повлиять на характер поляризационного спектра ФП.

Литература

1. Блецкан Д. И., Положинец Н. В., Чепур Д. В. // ФТП. 1983. № 7. С. 1270.
2. Блецкан Д. И., Копинец И. Ф., Погорецкий П. П. и др. // Кристаллография. 1975. № 5. С. 1008.
3. Князев Ю. В., Носков М. М. // Физика металлов и металловедение. 1970. № 1. С. 214.
4. Байрамов Б. Ч., Захаренков Л. Ф., Ильменков Г. В. и др. // ФТП. 1989. № 8. С. 1496.
5. Абасова А. З., Мадатов Р. С., Стафеев В. И. Радиационно стимулированные процессы в халькогенидных структурах. — Б.: Элм, 2010.

Influence of the Sm atom impurity and gamma irradiation on photoconductivity spectrum of layered GeS monocrystals

R. S. Madatov¹, A. C. Alekbarov², O. M. Hasanov², and R. B. Bayramov²

¹Institute of Radiation Problems of ANAS
9 B. Vakhavzade str., Baku, 1143, Azerbaijan

²Azerbaijan State Pedagogical University
68 G.Gadzhibekli str., Baku, 1000, Azerbaijan
E-mail: 1959oktay@mail.ru

Received June 10, 2014

Studied is the polarized photoconductivity spectrum of layered crystals GeS doped by atoms Sm which have been grown with the method of Bridgman. In the field of fundamental absorption in photoconductivity spectrum, two highly polarized maximum allowed in polarization was observed. At temperatures above 200 K, the impurity peak in monocrystal $Ge_{0.995}Sm_{0.005}S$ is observed whereas under identical conditions the effect has not been observed in monocrystal GeS. As an external factor, gamma irradiation increases the photoconductivity to 30 % at doses 30 Gr.

PACS: 72.40.+W, 76.30Kg, 78.20, 79.60.-i

Keywords: photoconductivity spectrum, impurity, monocrystal, center of recombination, gamma irradiation, rare earth metals, dry photocell.

References

1. D. I. Bletskan, N. V. Polozhinets, and D. V. Chepur, Semiconductors, No. 7, 1270 (1983).
2. D. I. Bletskan, I. F. Kopinets, P. P. Pogoretsky, et al., Kristallografiya, No. 5, 1008 (1975).
3. Yu. V. Knyazev, and M. M. Noskov, Fizika Metallov, No. 1, 214 (1970).
4. B. Ch. Bairamov, L. F. Zakharenkov, G. V. Il'menkov, et al., Semiconductors, No. 8, 1496 (1989).
5. A. Z. Abasova, R. S. Madatov, and V. I. Stafeev, *Radiation-Stimulated Ordering in Chalcogenides* (Elm, Baku, 2010) [in Russian].