

УДК 621.383.415

## Влияние редкоземельных атомов на температурную зависимость фототока в монокристаллах GeS

Р. С. Мадатов, А. С. Алекперов, О. М. Гасанов, Дж. М. Сафаров

*Первый практический интерес к полупроводниковому слоистому соединению GeS был обусловлен, в частности, тем, что в 70-х годах прошлого века на нем осуществлялась голографическая запись. Очередной интерес к моносulfиду германия возник недавно. Так, американские ученые создали устройство, которое сохраняет значительное количество солнечной энергии. Обнаружение эффектов переключения и электрической памяти обуславливает их практическое применение в электронике. В этот список можно добавить эффект термопереключения моносulfида германия с участием примесей редкоземельных элементов.*

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

**Ключевые слова:** фоток, освещенность, центры рекомбинации, температурное гашение, активация фототока, уровни прилипания, комплексообразования, самокомпенсация, термопереключение, фоточувствительность.

### Введение

Проведенные нами исследования показывают, что область применения слоистого монокристалла GeS можно расширить с помощью примесных атомов редкоземельных элементов (РЗЭ). Это удалось благодаря уникальным свойствам комплексообразования и самокомпенсации (СК) РЗЭ с атомами и дефектами собственной матрицы моносulfида германия [1], при этом электрически активные примеси РЗЭ способствуют появлению дополнительного количества компенсирующих дефектов и уменьшению концентрации носителей заряда.

Таким образом, СК РЗЭ собственными дефектами является ярким примером взаимодействия примесей и дефектов через электронную систему. Большой ковалентный радиус РЗЭ и образованных ими соединений с другими примесями в случае попадания их в твердую фазу приводит к деформации кристаллической решетки. При этом увеличивается степень микронеоднородности — квази-

неупорядочность [2]. Благодаря этому качеству температурная зависимость фототока моносulfида германия с редкоземельными примесями отличается от самого монокристалла GeS.

Целью данной работы являлось углубленное изучение влияния атомов редкоземельных элементов на температурную зависимость фототока в монокристаллах GeS.

### Методика эксперимента

Исследованиям были подвергнуты специально нелегированные слоистые, высокоомные ( $10^6$ — $10^8$  Ом·см) монокристаллы и легированные РЗЭ монокристаллы  $Ge_{1-x}Ln_xS$  ( $x = 0,005$ ; Ln = Nd, Sm, Gd) дырочного типа проводимости, полученные методом Бриджмена в замкнутых вакуированных кварцевых ампулах. Тонкие (0,2 мм) пластинки размерами  $5 \times 10$  мм имели атомногладкие грани (001). Для изучения температурной зависимости фототока на естественные грани (001) исследуемых кристаллов наносились либо аквадаговые, либо индиевые контакты.

Температурные зависимости различных монокристаллов снимались при освещенности  $L = 10^3$  лк. Низкотемпературные измерения проводились с помощью терморегулируемого криостата. Температура образца поддерживалась электронным управлением тока нагревателя. Для нормальной работы важно поддержание заданного давления в криостате, что обеспечивается откачной системой. Температура образца в криостате измерялась платиновым датчиком марки ИС-568А, сопротивление которого меняется по линейному закону в данном температурном интервале. Фототок, гене-

Мадатов Рагим Селим оглы, зав. лабораторией.

Институт Радиационных Проблем НАНА.

Азербайджан, 1143, Баку, ул. Б. Вахабзаде, 9.

Алекперов Айдын Сафарбек оглы, доцент.

Гасанов Октай Маилевич, доцент.

Сафаров Джалал Миралы оглы, доцент.

Азербайджанский государственный педагогический университет.

Азербайджан, 1000, Баку, ул. У. Гаджибекли, 68.

Тел. +99451 946-57-78.

E-mail: aydin60@inbox.ru, 1959oktay@mail.ru

Статья поступила в редакцию 18 декабря 2015 г.

© Мадатов Р. С., Алекперов А. С., Гасанов О. М., Сафаров Д. М., 2016

рированный в кристаллах, усиливался тераомметром марки Е6-13 и регистрировался универсальным вольтметром В7-21. Источником освещения служила лампа накаливания типа ПЖ-27.

### Экспериментальные результаты

Температурная зависимость фототока как для самого моносulfида германия, так и для монокристаллов  $Ge_{1-x}Ln_xS$  снималась при одинаковой освещенности ( $10^3$  лк) белым светом. Температурная зависимость фототока монокристалла GeS существенно отличается от температурной зависимости  $Ge_{1-x}Ln_xS$ . При этом температурную зависимость фототока GeS можно условно разделить на три участка (см. рис. 1). На первом участке ( $T = 125—200$  К) фототок практически не меняется. На втором температурном участке ( $T = 200—250$  К) фототок уменьшается, что связано с оптическим ИК-гашением фототока. Наконец, на третьем участке ( $T = 250—350$  К) фототок резко увеличивается — идет процесс термической активации.

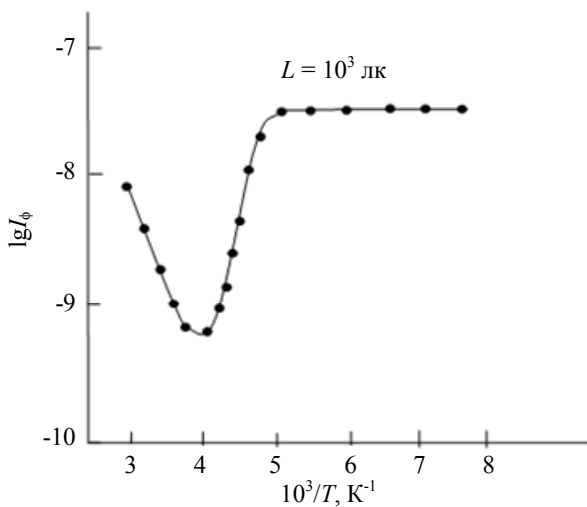


Рис. 1. Температурная зависимость фототока высокоомного кристалла GeS. По вертикали — значения  $lg I_\phi$ , где величина фототока в амперах.

На рис. 2 представлены температурные зависимости фототока монокристаллов  $Ge_{0,995}Ln_{0,005}S$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ), измеренные при идентичных условиях. Сравнивая рис. 1 с рис. 2, можно отметить существенное различие в характере температурной зависимости фототока GeS и  $Ge_{1-x}Ln_xS$ . В области температур ниже максимума ( $T = 125—320$  К) фототок увеличивается с единственной энергией активации  $E = 0,40$  эВ, которая всегда меньше термической энергии активации темновой проводимости ( $E_a = 0,68$  эВ). В области температур выше максимума ( $T = 320—350$  К) фототок

резко падает с энергией активации  $E = 0,2$  эВ, и кристалл теряет фоточувствительность, при этом электропроводность монокристалла носит металлический характер.

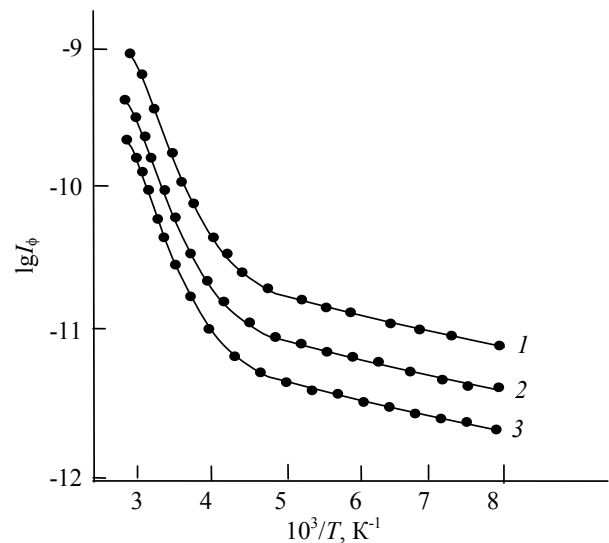


Рис. 2. Температурная зависимость фототока монокристаллов  $Ge_{1-x}Ln_xS$ : 1 —  $Ge_{0,995}Gd_{0,005}S$ ; 2 —  $Ge_{0,995}Sm_{0,005}S$ ; 3 —  $Ge_{0,995}Nd_{0,005}S$ . По вертикали — значения  $lg I_\phi$ , где величина фототока в амперах.

После охлаждения фотопроводника до комнатной температуры фотопроводимость слоистого монокристалла  $Ge_{1-x}Ln_xS$  восстанавливается. Следует отметить, что температура термопереклечения монокристалла  $Ge_{1-x}Ln_xS$  из фоточувствительного состояния в металлическое очень слабо зависит от рода РЗЭ.

### Обсуждение результатов

Отмеченные выше для GeS закономерности фотопроводимости типичны для высокоомных широкозонных полупроводников и находят свое объяснение в рамках двухцентровой модели, предложенной Роузом [3]. Эта модель в полной мере отражает основные особенности фотоэлектрических свойств полупроводников со сложной структурой локальных центров в запрещенной зоне.

Рассмотрим модель полупроводника  $p$ -типа (следует отметить, что все исследуемые монокристаллы являются полупроводниковыми материалами) с двумя типами центров рекомбинации:  $r$ -центры (т. е. «активирующие» или очувствляющие центры) имеют значительно меньшее сечение захвата дырок, чем  $s$ -центры (т. н. центры быстрой рекомбинации). Сечение захвата электронов этими центрами могут отличаться не столь резко:

$$S_{pr} \ll S_{ps}; \quad S_{nr} \approx S_{rs}.$$

Предполагается, что  $r$ - и  $s$ -центры в полупроводнике  $p$ -типа расположены достаточно глубоко в запрещенной зоне (ниже уровня Ферми) и отличаются, кроме  $S_p$  и  $S_n$ , энергетическим положением и темновым заполнением.

Если полупроводник при достаточно низких температурах освещается светом постоянной интенсивности, но со спектром из области фундаментального поглощения, вероятность захвата электрона на  $r$ -центры превышает вероятность его термического возбуждения в зону проводимости. Таким образом, процесс рекомбинации свободных носителей заряда и время их жизни контролируются, главным образом,  $r$ -центрами. С понижением температуры реализуется термический переход  $r$ -центр  $\rightarrow$  зона проводимости, и электроны начинают перелокализовываться на  $s$ -центры, где вероятность их рекомбинации со свободными дырками больше, что приводит к уменьшению времени жизни носителей заряда и к температурному гашению фототока (ТГФ) [4]. Окончание ТГФ соответствует практически полному исключению  $r$ -центров из процесса рекомбинации — они превращаются в центры прилипания для дырок. Дальнейший рост температуры приводит к термическому выбросу захваченных носителей заряда в зону проводимости, при этом начинает проявляться участок термической активации.

Как видно из рис. 2, температурная зависимость фототока в кристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$  резко отличается от подобной зависимости фототока от GeS. Это, прежде всего, связано с «поведением» примесных атомов РЗЭ (Nd, Sm, Gd) в матрице GeS. Проведенные многочисленные исследования подтвердили значительную роль  $4f$ -электронов РЗЭ в образовании химической связи, что ранее почти полностью отрицалось [5]. Целый ряд фактов (рентгеноэлектронные спектры, нейтронография) указывает на то, что, несмотря на малые размеры  $4f$ -оболочек и сильное экранирование их замкнутыми  $5s$ -,  $5p$ -электронными оболочками,  $4f$ -электроны гибридизируются с валентными оболочками соседних атомов и дают заметный вклад в химическую связь. Благодаря гибридизации, атомы РЗЭ образуют различного рода комплексы [6]. Такие комплексы обладают достаточно высокой устойчивостью и оказывают существенное влияние на свойства полупроводника, являясь эффективными центрами рекомбинации. При этом, задавая в значительной мере степень компенсации, они определяют фоточувствительность и ряд других важных характеристик материала. В этом отношении хорошие результаты дают как легирование изовалентными примесями, как и примесями РЗЭ [6].

Комплексообразование сопровождается также самокомпенсацией (СК), которая позволяет получать высокоомные фоточувствительные материалы. В нашем случае примесные атомы РЗЭ увеличили удельное сопротивление GeS на два-три порядка. Глубокая самокомпенсация характерна для всего класса  $A^{IV}B^{VI}$  соединений, в том числе и для моносulfида германия. Более широкозонные материалы с более «мягкой» решеткой подвергаются СК в большей степени. СК также зависит от типа примеси, от ее ионного или ковалентного радиуса [7, 8]. Мягкость кристаллической решетки GeS способствует более высокой диффузии ионов РЗЭ по всему объему кристалла. Кластеры атомов РЗЭ образуют глубокие уровни прилипания и рекомбинации. С увеличением температуры возникает эффективное опустошение этих уровней, т. е. происходит термический выброс захваченных носителей в зону проводимости и потеря фоточувствительности [9].

При температуре выше 330 К монокристаллы  $\text{Ge}_{0,995}\text{Ln}_{0,005}\text{S}$  теряют фоточувствительность и токопроводимость носит металлический характер, т. е. происходит термопереключение проводимости. После охлаждения кристалла до комнатной температуры фоточувствительность и высокоомное состояние монокристаллов восстанавливается.

### Заключение

Проведенные нами углубленные исследования подтвердили, что температурная зависимость фототока при постоянной освещенности слоистого высокоомного монокристалла GeS объясняется в рамках двухцентровой модели. С увеличением температуры, а именно, при температурах  $T = 50\text{—}200$  К наблюдается температурное гашение фототока, затем процесс сопровождается активацией фототока.

Легированные атомы РЗЭ, благодаря самокомпенсации и комплексообразования, создают в матрице кристалла GeS рекомбинационные центры, где эти центры превращаются в уровни прилипания для носителей. Под действием температуры возникает эффективное опустошение этих уровней и происходит термический выброс носителей тока в зону проводимости.

Выше температуры 330 К монокристаллы  $\text{Ge}_{0,995}\text{Ln}_{0,005}\text{S}$  (Ln = Nd, Sm, Gd) теряют фоточувствительность. Этот процесс носит обратимый характер, так как после охлаждения монокристалла до комнатной температуры фоточувствительность монокристаллов восстанавливается. Это позволяет использовать монокристаллы GeS с примесями РЗЭ как термопереключитель фототока.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жузе В. П., Шельх А. И. // ФТП. 1989. № 3. С. 392.
2. Potpenke J. S., Klein P. B., Landen D. W. Rare-Earth Doped Semiconductors, MRS Symposium Proc. (Pittsburg, USA, 1993). P. 301.
3. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. — М.: Мир. 1996.
4. Любченко А. В., Шейнкман М. К. // УФЖ. 1973. № 1. С. 134.
5. Мастеров В. Ф., Захаренко Л. Ф. // ФТП. 1990. № 4. С. 610.
6. Мастеров В. Ф. // ФТП. 1993. № 9. С. 1435.
7. Кайданов Н. В., Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТТ. 1994. № 3. С. 369.
8. Агринская Н. В., Машовец Т. В. // ФТП. 1994. № 9. С. 1505.
9. Бычков А. Г., Любченко А. В., Потыкевич И. В., Тychина И. И. // УФЖ. 1973. № 1. С. 140.

## Influence of rare-earth elements on the temperature addiction for photocoduction in the GeS monocrystals

*R. S. Madatov<sup>1</sup>, A. S. Alekperov<sup>2</sup>, O. M. Hasanov<sup>2</sup>, and J. M. Safarov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Radiation Problems of ANAS  
9B Vakhazade str., Baku, 1143, Azerbaijan

<sup>2</sup>Azerbaijan State Pedagogical University  
68 U. Gadzhibekli str., Baku, 1000, Azerbaijan  
E-mail aydin60@inbox.ru, 1959oktay@mail.ru

*Received December 18, 2015*

*The first practical interest to the semiconductor layered GeS compound was specified, in particular, by the fact that it was used for holographic recording in the seventies of last century. A further interest to germanium monosulphide has appeared recently. So, the American scientists have created a device retaining a considerable quantity of solar energy. The detection of change-over effects and electric memory determines their practical application in electronics. This list can be added by the effect of thermal change-over of germanium monosulphide with participation of rare-earth element admixtures.*

PACS: 72.40.+ W, 76.30Kg, 78. 20, 79.60.-i

*Keywords:* photoelectric current, illumination, recombination centers, temperature suppression, photoelectric current activation, levels of application, complex formation, self-compensation, thermal change-over, photoelectric sensitivity.

## REFERENCES

1. V. P. Zhuze and A. I. Shelykh, Semiconductors, No. 3, 393 (1989).
2. J. S. Pompenke, P. B. Klein, and D. W. Landen, *Rare-Earth Doped Semiconductors*, in *MRS Symposium Proc.* (Pittsburg, USA, 1993). P. 301.
3. A. Rose, *Basics of Photoconduction Theory* (Mir, Moscow, 1996) [in Russian].
4. A. V. Lyubchenko and M. K. Sheyncman, Ukrainian Journal of Physics, No. 1, 134 (1973).
5. V. F. Masterov and L. F. Zakharenkov, Semiconductors, No. 4, 610 (1990).
6. V. F. Masterov and Semiconductors, No. 9, 1435 (1993).
7. N. V. Kaydanov, S. A. Nemov, and Yu. I. Ravich, Phys. Solid. State, No. 3, 369 (1994).
8. N. V. Aqrinckaya and T. V. Mashovets, Semiconductors, No. 9, 1505 (1994).
9. A. G. Bychko, A. V. Lyubchenko, I. V. Potykevich, and I. I. Tychina, Ukrainian Journal of Physics, No. 1, 140 (1973).

\* \* \*